

日本—フランス 国際共同研究「分子技術」 平成 27 年度 年次報告書	
研究課題名（和文）	CO ₂ 還元と水素発生のための分子フォトカソード
研究課題名（英文）	Molecular Photocathodes for CO ₂ reduction and H ₂ evolution
日本側研究代表者氏名	石谷 治
所属・役職	東京工業大学大学院理工学研究科・教授
研究期間	平成 26 年 12 月 1 日 ~ 平成 30 年 3 月 31 日

1. 日本側の研究実施体制

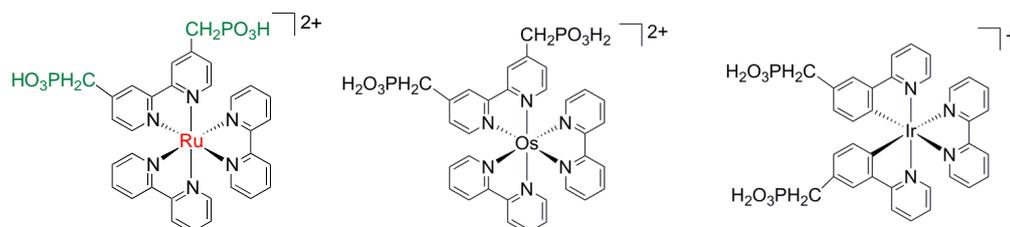
氏名	所属機関・部局・役職	役割
石谷 治	東京工業大学・大学院理工学研究科・教授	日本側研究の統括、金属錯体の合成
阿部 竜	京都大学・大学院工学研究科・教授	半導体電極の作成

2. 日本側研究チームの実施概要

本研究は、太陽光を化学エネルギーに変換する新たな分子技術を創成することを目的とし、p 型半導体電極上に、光電子移動反応を駆動するレドックス光増感剤と、水からの水素発生もしくは二酸化炭素還元のための触媒を固定化することにより、可視光により、水素や一酸化炭素、ギ酸を生産する新しい分子フォトカソードを創成する。日本側は二酸化炭素の還元用の分子触媒および光触媒の開発を行い、フランス側は水素発生用の分子触媒および光触媒の開発を行う。主に日本側が開発する p 型半導体電極上に分子触媒を固定化し、その光電気化学反応特性を詳細に検討する。それらの結果をフィードバックすることにより、分子フォトカソードに相応しい光触媒合成のための分子技術を確立する。



本年度は、p型半導体であるNiO電極について、更なる性能の向上を目指した調製条件の検討を行った。可視光領域の透明度が高く、大きな表面積を有するNiOの調製法を確立し、吸着させる光増感剤の向上により、これまでに比べ高い光電流を示す分子カソードの開発に成功した。このようなNiO電極の構造は、XPS, STMなどの種々の分光学的手法により明らかにした。これらに係る試料の電気化学的機能解明については、博士課程の学生がフランス側研究機関（グルノーブル、Artero研究室）に滞在してフランス研究チームと共同で行った。



上図に示すメチルホスホン酸基を導入したルテニウム(II)、オスミウム(II)およびイリジウム(III)レドックス光増感剤を合成した。これらの金属錯体を電極上に固定化した際の水中での吸着安定性について検討を行った結果、7割以上の錯体が脱離せずに電極上に安定に吸着している知見を得た。また、光電気化学特性や気相・液相の生成物の分析環境を確立し、分子フォトカソードの性能を精査することが可能となった。ルテニウム(II)光増感剤を用いて作製した分子フォトカソードについて、光増感部を励起可能な可視光照射を照射した際に光還元電流を得た。更に、照射波長を変えながら光応答を測定したところ、光電流は光増感剤の吸収スペクトルと良好な一致を示したことから、この光応答が電極から光励起した光増感剤への電子注入に起因するものであることを確認した。