

日本－フランス 国際共同研究「分子技術」 平成 28 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

ワークパッケージ①		フォトカソードおよびフォトアノードの調製
氏名	所属機関・部局・役職	役割
石谷 治	東京工業大学・理学院化学系・教授	日本側研究の統括、金属錯体の合成
阿部 竜	京都大学・大学院理工学研究科・教授	半導体電極の作成

ワークパッケージ②		分子フォトカソードの構築
氏名	所属機関・部局・役職	役割
石谷 治	東京工業大学・理学院化学系・教授	日本側研究の統括、金属錯体の合成
阿部 竜	京都大学・大学院理工学研究科・教授	半導体電極の作成

ワークパッケージ③		分子光電気化学システムの構築
氏名	所属機関・部局・役職	役割
石谷 治	東京工業大学・理学院化学系・教授	日本側研究の統括、金属錯体の合成
阿部 竜	京都大学・大学院理工学研究科・教授	半導体電極の作成

2. 日本側研究チームの研究目標及び計画概要

本研究では、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認する。

今年度の大きな目標は、NiOに代わる分子フォトカソード用の新たなp型半導体電極を新たに開発することである。また、励起状態におけるSOMO-1を様々変化させたレドックス光増感剤と、上記分子フォトカソードとを複合化させた分子フォトカソードを合成する。この分子フォトカソードの光物性と光触媒機能を、電極に負の電位を印加し、レドックス光増感剤もしくは用いた半導体が吸収する波長の光を照射することで精査する。

金属錯体触媒とレドックス光増感剤が電極表面より溶出することで、光触媒機能が低下することがこれまでの研究で明らかになった。この問題を解決するために、ALD法を分子フォトカソードとフォトカソードに適用する。また、錯体を半導体電極上に固定化する新たな方法の開発を進める。

3. 日本側研究チームの実施概要

本年度は、分子フォトカソード用の新規p型半導体電極材料としてCuGaO₂の開発を行った。XRD, SEM, DRSなどの種々の分析手法と電気化学測定により、光増感錯体への電子注入に適した物性を有することを見出した。実際に、CuGaO₂電極を用いて作製した分子フォトカソードに対して、吸着したレドックス光増感剤のみを励起する可視光を照射した際に光カソード電流が観測された。この際の光応答開始電位は、これまでに開発したNiOを用いた場合と比較しておよそ0.4Vほど貴であり、CuGaO₂電極を用いることで光増感錯体への電子注入時のエネルギーロスを低減し、より高活性なフォトカソードを構築できる可能性が示された。

上図に示すメチルホスホン酸基あるいはビニル基を導入したルテニウム(II)、イリジウム(III)レドックス光増感剤を合成した。光電気化学を用いた検討により、イリジウム(III)光増感剤を用いた際において、Ru(II)光増感剤に比べて半導体電極への逆方向の電子移動を抑制できる結果を得た。また、ビニル基を用いたRu(II)光増感剤のポリマー化による脱離抑制効果を見出した。これらによって、高活性・高耐久な分子フォトカソード実現のための分子設計の指針を得た。

ここまでの知見を基に、NiOとRu(II)光増感剤、Re(I)触媒をベースとした分子フォトカソードとCoO_xを修飾したTaONをベースとしたフォトアノードを組み合わせて、目標としていた水を電子源として選択的な二酸化炭素の還元を駆動可能ハイブリッドDS-PECセルを構築することに世界で初めて成功した。