

研究シーズ探索プログラム 研究終了報告書

1. 研究課題名

光励起型水分解によるグリーン水素製造

2. 研究代表者

成田 吉徳 (九州大学 先導物質化学研究所 主幹教授)

3. 研究シーズ探索成果の概要

太陽光エネルギー利用効率の点から、可視光全領域の利用を可能とする水の光触媒分解系の創出が、光エネルギーを貯蔵可能な化学エネルギーへの変換法として重要である。合理的な電荷分離系と水の酸化触媒の組み合わせにより解決可能であるとの分析に基づき、この目的のための研究シーズを探索した。本課題では、色素増感太陽電池における電荷分離法を発展させ、適切な酸化還元電位を持つ増感色素と独自に開発した低過電圧での水の酸化分解を可能とする触媒(マンガンポルフィリン二量体)を組み合わせることにより、バイアス電位を適用することなく可視全領域の光励起による水の完全分解系の創出を可能とした。特に、ナノ表面構造を持ち、電気伝導性と大きい表面積を有する金属電極を用いることにより、可視光長波長端に迫る波長域光での水分解が確認できた。その結果、当初の目論見以上の結果が得られ、人工光合成系として迅速に推進すべき研究シーズであることを確認できた。

4. 研究シーズ探索のねらい

低炭素社会創出のための合理的かつ主要な解決法の一つである水素エネルギー利用においてはグリーン水素製造が鍵となる。本研究は水の光分解触媒系を創製し、太陽光を用いた水素・酸素のための技術基盤構築を目的とする。具体的には、電気伝導性電極上に合理的設計した水分解錯体触媒と光増感色素とを組み合わせることで修飾し、可視光域全般の光利用を可能とする高い太陽光利用効率での水の分解反応系の作成を目的とする。

5. 研究シーズ探索の方法と成果

5.1 方法

5.1.1 光増感色素/水分解触媒並列修飾電極の調製

色素増感太陽電池と同様にして、フッ素ドープ酸化スズ(FTO)電極上に酸化チタンナノ粒子ペーストを焼結した後、この電極を N 3 色素 [*cis*-Di(thiocyanato)-*N,N*-bis(2,2-bipyridinyl-4-carboxylate)]およびリン酸基を有するマンガンポルフィリン二量体(図2)のエタノール溶液に浸漬した。修飾時間を制御することにより、それぞれ吸光度を基にしてモル比 4:1 になるようにした。

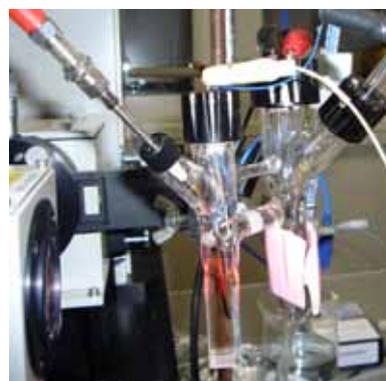


図1. 電極の光反応計測実験。左方より単色光照射。

5.1.2 光励起水分解反応

H型硝子セル中に固定した水分解電極を作用極とし、対極に白金電極を用いてバイアス電位を掛けることなく分光計器製分光感度測定装置 SM-25 により 400-800 nm の単色光 (光強度 7- 10 mWcm⁻²) を照射下にて作用極から対極への電流および電気量(クーロン)は電気化学ワークステーション(BAS 100B)にて計測した(図 1)。生成した酸素、水素は別途、ガスクロマトグラフにて確認した。

5.2 成果

5.2.1 色素増感型水分解電極の作成

色素増感太陽電池と同様に導電性電極上に固定した酸化チタンナノ粒子上に、色素および水分解触媒を修飾し、その光応答を水溶液中にて観測したところ、色素の吸収波長に応じた光電流が連続して得られた。この結果より、640 nm 以下の可視域光を利用して水分解反応が可能であることが実証できた。

5.2.2 金属電極を用いる光励起水分解反応システム

表面をナノ加工した金属板上に酸化チタンナノ粒子を修飾し、5.2.1 と同様に色素および水分解触媒を修飾した電極を作成した。同じ酸化チタンナノ粒子および色素を用いているにもかかわらず光電流を与える電位は、大きな長波長シフトを示したのみならず、光電流を与える最長波長は可視光長波長端に達し、光励起による連続的な光電流水分解反応が確認された。本研究で開発した光励起電極が長波長域光照射で大きな反応活性を有することは、可視光全域の有効利用を目指す上からは世界初の成果である。

6. 自己評価

太陽光エネルギーのみを用いた、二酸化炭素の還元を含む、「真の人工光合成反応」の開発上において、水の光分解反応の確立は不可欠なテーマである。本課題で提案した、基板電極として FTO 上に酸化チタンナノ粒子-光増感剤-水分解触媒を組み合わせることで、可視光利用の「光増感水分解システム」の構築が原理的に可能であることを立証できた。これにより、当初の目的は達成した。また、ナノ構造金属板を電極基板とすることにより、当初予想しなかった、色素吸収長波長端部の励起光に対して水分解反応が起こることが発見された。光励起による水の触媒的完全分解反応における多くの研究において、反応に利用可能な波長の長波長化が大きな課題であるが、本方法論で一挙にその利用可能長波長限界を可視光全域に広げられた意義は大きい。その原因の理解には、詳細な機構論的な追求を必要とするが、この方法論を各種色素と水分解触媒を組み合わせることで展開することにより、水の光分解反応の高い太陽光利用効率達成に向けての手掛かりが得られた意義は大きいと云える。

7. PO の見解

本研究は、当研究者が以前見出したマンガンポルフィリンの水の 4 電子酸化触媒能を半導体光電極に組み合わせ、再生可能エネルギー、特に太陽光を用いた高効率水分解によるグリーン水素製造法の基本原理を開発することを目的とするものであった。

本研究により、水素・酸素の発生を直接は確認できていないが、当初の目的とした水分解触媒の生成に成功し、これを色素増感太陽電池と連動させ、可視光域で世界最高の外部量子収率 29%を達成した。本研究が設定した遠大な目標には達していないが全可視光域での光電流が世界最先端の研究成果であるように思われ、十分に画期的な進展があったと認識する。

研究開始前の基礎実験では酸素発生量の測定はできていたのに対し、この研究では酸素や水

素の発生を確認できておらず、光電流だけで水分解を確認したとしているが、数時間にわたり連続して安定した光電流の観測を実現した。今後の発展に向けては、水素・酸素の発生の確認が不可欠である。

また、外部量子収率を低下させている因子や、触媒機構、新規チタン電極の特性についても詳細な検討説明が必要であると思われる。

広い意味での光エネルギーを利用した水素発生は、低炭素社会の構築に大いに資するものであり、興味ある知見が得られていることから、基礎研究として更に進展されることを期待する。

なお、基礎研究から、実用性の高い技術に開発するには、耐久性向上(色素増感太陽電池では水は劣化の原因となる)、Ru 色素以外の安価で高性能の色素開発、デバイス構造の改良が必要であるようにも思われる。

8. 研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

該当なし

(2)特許出願

研究期間累積件数:2件(出願準備中)

発明者: 成田吉徳、太田雄大、Z. N. A, Zahran, 高玉博朗、小久保正、松下富春

発明の名称: 光反応電極

出願人: 九州大学

出願日:

発明者: 高玉博朗、小久保正、松下富春、成田吉徳、太田雄大、

発明の名称: チタン電極とその製造方法

出願人: 中部大学

出願日:

(3)口頭発表

学会

国内 3件, 海外 0件

1. Z. N. Zahran, T. Ohta, and Y. Naruta, "Water Oxidation at Low Overpotentials with Manganese Porphyrin Dimer Modified ITO Assemblies", 第 90 回日本化学会春期年会、大阪、3.26-29、2010
2. Z. N. Zahran, T. Ohta, and Y. Naruta, "Efficient Electrocatalytic Waer with Manganese and Cobalt Porphyrin Dimers ITO Assemblies", 第 60 回錯体化学討論会、大阪、9.27-30、2010.
3. Z. N. Zahran, 太田雄大, 成田吉徳, "オルトフェニレン架橋金属ポルフィリン二量体を用いた水の低過電圧電気化学的酸化反応", 東京, 11.12-13, 2010.

その他

国内 0件, 海外 0件

(4) その他の成果(受賞、著書、招待講演、特記事項等)

基調講演:

1. Y. Naruta, Jin-Gang Liu, T. Ohta, A. Maity, M. Yakiyama, and Y. Shimidu, "Activation and Catalytic Reduction of Dioxygen: Lessons from Heme Enzyme Chemical Models", The 6th International Conference of Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-6), Albarcarque, New Mexico, USA, July, 2010.
2. Y. Naruta, Jin-Gang Liu, T. Ohta, A. Maity, "Activation and Catalytic Reduction of Dioxygen: Lessons from Heme Enzyme Chemical Models", 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2010), Honolulu, Hawaii, USA, Dec., 15-20, 2010.

招待講演:

1. Y. Naruta, "Energy Conversions: Lessons from Metalloenzymes", The 2010 Global COE International Symposium on Future Molecular Systems, Kyushu University, Fukuoka, June 13-14, 2010.
2. J. -G. Liu, T. Ohta, and Y. Naruta, "Captureing Ferrous-Superoxo, Ferric-Peroxo and Ferric Hydroperoxo Intermediates in Heme Models", The 60th Anniversary Conference on Coordination Chemistry, ChemComm Symposium, Osaka, Sept., 27-30, 2010.
3. Z. N. A. Zahran, T. Ohta, and Y. Naruta, "Electrocatalytic Water Oxidation to Dioxygen at Low Overpotential by a Manganese Porphyrin dimmer-Modified ITO Electrodes", 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2010), Honolulu, Hawaii, USA, Dec., 15-20, 2010.
4. Y. Naruta, "Development of Water-Oxidation Molecular Catalysts toward Artificial Photosynthesis", The 1st International Conference on MEXT Project of Integrated Research on Chemical Synthesis, Sapporo, Jan., 24-25, 2011.