

# Platinum Porphyrin-Modified TiO<sub>2</sub> Electrode as an Efficient Cathode of Molecular-Based Photoelectrochemical Cell for Solar Hydrogen Production

森田, 浩平

<https://hdl.handle.net/2324/4474939>

---

出版情報 : Kyushu University, 2020, 博士 (理学), 課程博士  
バージョン :  
権利関係 :

氏 名	森田 浩平			
論 文 名	Platinum Porphyrin-Modified TiO <sub>2</sub> Electrode as an Efficient Cathode of Molecular-Based Photoelectrochemical Cell for Solar Hydrogen Production (高効率な太陽光水素生成を駆動する分子性光電気化学セルにおける白金ポルフィリン修飾二酸化チタン電極)			
論文調査委員	主 査	九州大学	准教授	小澤 弘宜
	副 査	九州大学	教授	酒井 健
	副 査	九州大学	教授	大場 正昭
	副 査	九州大学	教授	恩田 健

### 論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

地上に無尽蔵に降り注ぐ太陽光を用いた水の光分解反応による水素ガスの製造は再生可能エネルギーからクリーンエネルギーを生み出す理想的なエネルギー変換技術であり、持続可能な社会の実現に向けて、実用を目指した研究開発が精力的に行われている。金属酸化物半導体と機能性金属錯体を融合した光電極から成る、「分子性色素増感光電気化学セル」(以下、分子性 DSPEC (Dye-Sensitized Photoelectrochemical Cell)と略す)による太陽光水分解は、水素と酸素を分離生成可能な点において実用性の高い反応系である。現状の分子性 DSPEC による太陽光水分解は変換効率 1% を下回っており改善の余地があるといえる。その一因として、カソード上の水素生成反応では水素生成触媒の過電圧が大きいため、外部からの電圧の印加やカソード上においても色素による光増感過程を必要とすることがあげられる。水素生成反応に対する反応駆動力が極めて小さい、具体的には二酸化チタンの伝導帯下端のポテンシャル以下の反応駆動力下において、(160 meV 以下) 触媒反応を駆動可能ならば、エネルギー変換効率の抜本的な改善が期待される。

本論文は、極めて優れた水素生成触媒である白金ポルフィリン錯体触媒を修飾した二酸化チタン電極(FTO/TiO<sub>2</sub>/PtP-py)を用いた、電気化学的、水素生成触媒能の評価を行い、また FTO/TiO<sub>2</sub>/PtP-py を用いた分子性 DSPEC によるノンバイアス太陽光水素生成反応について詳細に検討した研究結果をまとめたものであり、その内訳および審査結果について以下に示す。

第一章では、ピリジン環をアンカーに有する白金ポルフィリン錯体触媒を合成し、二酸化チタン電極表面に修飾することで電気化学的水素生成触媒能評価を行っている。未修飾の二酸化チタン電極(FTO/TiO<sub>2</sub>)と比べて、FTO/TiO<sub>2</sub>/PtP-py を用いた電気化学測定では、二酸化チタンの伝導帯上における放電過程が観測されず、水素生成反応に起因する触媒電流が観測された。また、中性水溶液 (pH 7) 中において FTO/TiO<sub>2</sub>/PtP-py に様々な電圧を印加して定電位電解を行ったところ、-0.70 V vs. SCE より負の電位を印加した際に水素生成反応由来の触媒電流が観測された。pH 7 における水素生成の理論電位は-0.65 V vs. SCE であることから、PtP-py は 50 meV よりも小さい反応駆動力で水からの水素生成触媒反応を駆動可能だと明らかであり、この値は分子性水素生成触媒として最も小さな値である。さらに、定電位電解前後において、分光科学的手法により PtP-py は電極表面から電解液中に脱離しておらず、白金 0 価が生成していないことを確認している。本章では、小さな反応駆動力下においても水素生成反応を駆動すると期待される白金錯体を用い、ピリジンアンカ

一によって二酸化チタン表面に修飾することで、極めて優れた分子性水素生成電極の作成に成功している。これらの成果は、高効率な太陽光水分解反応を達成する DSPEC 構築に向けた極めて価値のある成果といえる。

第二章では、作製した FTO/TiO<sub>2</sub>/PtP-py カソード及び可視光増感ルテニウム錯体色素(Ru-qpy)を化学修飾した二酸化チタン (FTO/TiO<sub>2</sub>/Ru-qpy) フォトアノードを用いた分子性 DSPEC を用いて、ノンバイアス太陽光水素生成反応を試みている。FTO/TiO<sub>2</sub>/PtP-py カソードと FTO/TiO<sub>2</sub>/Ru-qpy フォトアノードを導線で短絡させ、犠牲還元剤(エチレンジアミン四酢酸、EDTA)を含む電解液を用い、フォトアノードにのみ可視光照射を行ったところ、FTO/TiO<sub>2</sub>/PtP-py カソード表面から水素ガスの生成が確認され、外部から電氣的バイアスの印加並びにカソード表面における光増感反応を必要としない「ノンバイアス太陽光水素生成反応」を達成した。両電極の半導体材料に同一の二酸化チタンを用いた本 DSPEC の起電力を直接測定したところ、フォトアノードへの可視光照射に対して迅速な応答を示す光誘起起電力が観測された。また、分光科学的手法によって二酸化チタンの伝導帯に光励起された Ru-qpy から電子注入される過程を観測している。一方、FTO/TiO<sub>2</sub>を用いた場合や、EDTA を含まない電解液を用いた場合において、電子貯蔵過程は観測されなかった。以上の実験結果から、可視光照射によって励起状態となった Ru-qpy から二酸化チタン伝導帯への電子注入、および EDTA による Ru-qpy の一電子酸化体の還元反応が効率良く進行し、その結果、二酸化チタン伝導帯に高エネルギー電子が充填されるということが明らかとなった。したがって FTO/TiO<sub>2</sub>/Ru-qpy フォトアノードと FTO/TiO<sub>2</sub>/PtP-py カソードからなる分子性 PEC において、FTO/TiO<sub>2</sub>/Ru-qpy への可視光照射によって二酸化チタン伝導帯に高エネルギー電子が充填され、二酸化チタンのフェルミ準位が負電位側へシフトすると考えられる、この現象によって FTO/TiO<sub>2</sub>/PtP-py の二酸化チタンのフェルミ準位との間に電位差が生じるため、この電位差が起電力として作用していることが明らかとなった。本章では、分子性 DSPEC によるノンバイアス太陽光水素生成反応を達成しただけでなく、初めて両極にチタニア電極を用いた分子性 DSPEC による触媒反応を達成している。加えて、両極にチタニア電極を用いた分子性 DSPEC における起電力に起源を解明しており、学術的に高い価値のある研究であるといえる。

以上の成果は、極めて小さな反応駆動力下においても水素生成反応を駆動する分子触媒の開発に成功しただけでなく、両極にチタニア電極を用いた分子性 DSPEC によるノンバイアス太陽光水分解反応を初めて達成した稀有な例であることから、高効率な太陽光水分解を駆動できる分子性光電気化学セルの開発において、多くの知見を与えるものであり、博士論文に十分値するものであると考えられる。

以上の通り、この研究業績は極めて高く評価すべきものであると認められる。よって、本研究者は博士(理学)の学位を受ける資格があるものと認める。