

Development of Molecular-Based Photoelectrochemical Cells Promoting Overall Water Splitting via One-Step Photoexcitation

ケン, キン

<https://hdl.handle.net/2324/7363586>

出版情報 : Kyushu University, 2024, 博士 (理学), 課程博士
バージョン :

権利関係 : Public access to the fulltext file is restricted for unavoidable reason (3)



氏 名	ケン キン			
論 文 名	Development of Molecular-Based Photoelectrochemical Cells Promoting Overall Water Splitting via One-Step Photoexcitation (一段階光励起機構によって太陽光水分解を駆動する分子性光電気化学セルの開発)			
論文調査委員	主査	九州大学理学院化学部門	准教授	小澤 弘宜
	副査	九州大学理学院化学部門	教授	酒井 健
	副査	九州大学理学院化学部門	教授	大場 正昭
	副査	九州大学理学院化学部門	教授	恩田 健

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

人口の増加に伴う化石燃料の枯渇、および化石燃料の使用に起因する地球温暖化などの社会問題が深刻化する中、利用後に水しか排出しないクリーンなエネルギー源である水素が次世代のエネルギー源として大きな期待を集めている。このような背景のもと、無尽蔵な太陽光を用いて水から水と酸素を取り出す太陽光水分解反応に関する研究が盛んに行われてきた。中でも、機能性金属錯体をメソポーラスの半導体基板上に修飾した光電極からなる「分子性光電気化学セル」(以下、分子性 PEC と略す)による太陽光水分解は、水素と酸素を分離して生成できる点で非常に高い関心を集めている。しかし、現在までに報告されている分子性 PEC の太陽光-水素変換効率 STH (solar-to-hydrogen conversion efficiency)は最大で 0.12%ほどと極めて低く、飛躍的な効率の向上が求められている。分子性 PEC の STH が極めて低い主要因は、アノードとカソードの両電極に対して光照射を必要とすることである。従って、片方の電極のみに光照射を行うことによって、一段階の光励起による太陽光水分解反応を駆動する分子性 PEC を開発することができれば、STH 変換効率の飛躍的な改善が期待される。

本研究者は、ポリピリジルルテニウム光増感剤(**Ru-qpy**)及び Ru(bda)型酸素生成触媒(**Ru(bda)-py**、bda = 2,2'-bipyridine-6,6'-dicarboxylic acid)にピリジルアンカーを導入し、メソポーラス TiO₂ 薄膜に化学吸着した高耐久かつ高効率な分子性 TiO₂ フォトアノードを作製し、その光化学的酸素生成機能を電気化学的に検討した後、白金ポルフィリン水素生成触媒(**PtP-py**)を修飾した TiO₂ カソード (FTO/TiO₂/**PtP-py**)と組み合わせた分子性 PEC を作製し、太陽光水分解反応について詳細な研究を行った。本論文は、その成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、優れた光捕集機能を有するポリピリジルルテニウム光増感剤(**Ru-qpy**)、および酸性条件下においても極めて小さい過電圧で効率よく触媒反応を駆動できる Ru(bda)型酸素生成触媒(**Ru(bda)-py**)をピリジルアンカーによってメソポーラス TiO₂ 薄膜に化学修飾したフォトアノード (FTO/TiO₂/**Ru-qpy+Ru(bda)-py**)の作製を行った。本フォトアノードの電気化学特性の評価を行った結果、**Ru(bda)-py** は TiO₂ 表面に固定化後も二分子間酸素ラジカル結合を経由し、360 mV 以下の過電圧で酸素生成反応を駆動できることを明らかにした。また、支持電解質(1.0 M 過塩素酸ナトリウム)を含む酢酸緩衝溶液(0.1 M、pH 5)を電解液として用い、疑似太陽光($\lambda > 410$ nm)照射下においてフォトアノードの光触媒活性を評価し、光酸素生成反応に由来する光電流(約 90 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$)の決定を行

った。疑似太陽光照射下において僅かな外部電圧(0.05 V vs. SCE)を印加した条件で定電位電解を行い、ガスクロマトグラフィーを用いて生成物の同定を行い、本分子性フォトアノードは約 150 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の初期光電流を発生し、3 時間にわたって 2.3 μmol の O_2 を生成することを明らかにした。その際、ファラデー効率(FE)は $94\pm 6\%$ 、触媒回転数(TON)は 77 であり、非常に効率よく光酸素生成反応を駆動できることを明らかにした。一方、3 時間の光電気化学測定において光電流は約 35 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ まで徐々に減衰することが確認されたものの、これまでに報告された分子性フォトアノードと比較して、本フォトアノードは著しく高い安定性を示すことを示した。さらに、本フォトアノードと白金電極からなる分子性 PEC において、疑似太陽光照射で僅かな外部電圧(0.4 V vs. Pt cathode)を印加して 3 時間の定電位電解を行った。その結果、 H_2 と O_2 が 2 : 1 のモル比で生成し、FE はそれぞれ 93%、91%、TON は 77 であり、極めて効率良く太陽光水分解を駆動できることを明らかにした。本研究者が開発した分子性 PEC は小さな外部電圧(0.4 V vs. cathode)を必要とするものの、既存の分子性 PEC と比べてもトップクラスの STH 変換効率(0.07%)を示すことを明らかにした。本章では、酸素生成触媒および光増感剤をピリジルアンカーによって TiO_2 電極表面に修飾することで、高耐久かつ高効率な分子性フォトアノード作成に成功している。これらの成果は、今後より高効率な太陽光水分解反応を達成する分子性 PEC の開発を進めるうえで、極めて有用な研究成果といえる。

第二章では、第一章で作製したフォトアノードと、白金ポルフィリン触媒を修飾した TiO_2 カソード(FTO/ TiO_2 /PtP-py)から構成される分子性 PEC を用いた一段階光励起機による太陽光水分解反応を試みている。まず、FTO/ TiO_2 /PtP-py の電気化学的な水素生成触媒能の評価を行っている。第一章と同様に、1.0 M 過塩素酸ナトリウムを含む酢酸緩衝溶液(0.1 M、pH 5)を用い、様々な印加電圧下において FTO/ TiO_2 /PtP-py の定電位電解を 2 時間行ったところ、-0.58 V vs. SCE の印加電圧において、PtP-py の吸着量の 32 倍等量に相当する電荷量が確認されたことから、pH 5 において PtP-py は 40 mV 以下の過電圧で水素生成触媒反応を駆動できることが明らかとなった。次に、FTO/ TiO_2 /Ru-qpy+Ru(bda)-py フォトアノード、および FTO/ TiO_2 /PtP-py カソードを用いた分子性 PEC において、一段階励起による太陽光水分解反応を試みた。疑似太陽光($\lambda > 410 \text{ nm}$)をフォトアノードのみに照射しながら様々な印加電圧下において 3 時間の定電位電解を行った。ノンバイアス条件下(0 V vs. cathode)においては、僅かな電荷量(0.12 μmol)が確認されたものの、 H_2 および O_2 の検出には至らなかった。一方、0.2 V vs. cathode の印加電圧下においては、約 0.6 μmol の電荷量が観測され、 H_2 と O_2 がそれぞれ 0.23、0.14 μmol 生成した。この時の STH 変換効率は 0.005%と非情に低い値であったものの、本分子性 PEC は一段階光励起によって太陽光水分解反応を駆動できることが明らかとなった。最後に、0.4 V vs. cathode の印加電圧下において同様の測定を行った結果、約 80 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の初期光電流が得られ、 H_2 と O_2 がそれぞれ 3.37 ± 0.38 、および $1.68\pm 0.16 \mu\text{mol}$ 生成した。FE はそれぞれ $94\pm 5\%$ 、および $94\pm 2\%$ とほぼ定量的に太陽光水分解が進行したことが確認された。本条件下における STH は 0.06%と見積もられ、既存の分子性 PEC の中で 2 番目に高い値を示すことが明らかとなった。本章では、一段階光励起機構による太陽光水分解反応を駆動する分子性 PEC の開発に世界で初めて成功しただけではなく、これまで報告されている分子性 PEC と比較してトップクラスの STH 変換効率を達成しており、その成果は学術的にも非常に高く評価すべきといえる。

以上のように、本論文は高耐久かつ高効率な分子性フォトアノードの開発に成功しただけでなく、STH 変換効率の理論最大値が 100%となる一段階光励起機構によって太陽光水分解を駆動する分子性 PEC の構築に初めて成功した稀有な例であると同時に、より高効率な太陽光水分解反応システムの開発する上で多くの重要な指針を与えるものであり、博士論文に十分値するものと言える。

従って、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。