

二酸化炭素資源化のための光電極材料の探索

松原 康郎* 田邊 豊和**

Development of material for photo-anode and -cathode toward carbon dioxide fixation

Yasuo MATSUBARA* Toyokazu TANABE**

1. 緒言

光合成明反応過程(Z-スキーム)では、マンガン-カルシウム錯体の働きにより光エネルギーを用いて水から電子が汲み上げられ、この電子が後続の還元反応—最終的にはカルビン回路における二酸化炭素(CO₂)のグルコースへの化学固定化—で用いられている。近年、この働きを模倣する可視光応答型の半導体光触媒の研究が盛んである。その要点は、(1) 可視光を吸収できるようなバンドギャップを持つ半導体を設計し、それによる励起エネルギーの低下をZ-スキームによって補い、(2) 半導体の光励起により生じた電子と正孔が素早く再結合するのを回避し、(3) 電子もしくは正孔を化学反応に変換するための触媒サイトを構築することである。

有機半導体の一種であるグラファイト性窒化炭素(g-C₃N₄)^[1]は、可視光を吸収することができ、適切な触媒を担持させることにより、水の光酸化反応の触媒として働くことが知られている。また、窒化炭素の構造を変えることによって、例えばポリヘptaジンイミドのカリウム塩(PHI-K)^[2]では、より長波長の光を吸収できることも報告された。また、担持触媒の構造は、光触媒としての半導体の化学的性質を決める重要な要素であり、上記の要点2及び3と関係しているため、半導体光触媒開発における両輪の片輪として研究されている。

これらの有機半導体は、通常、粉体として調製されるが、電極基板化することは、その電極を光電気化学的に他の還元反応へ連結する上で重要である。そこで本研究では、有機半導体として g-C₃N₄ もしくは PHI を用い、硝酸コバルトもしくは水の電気化学的酸化触媒と知られているコバルトポリオキシメタレート(Co₄-POM)^[3]を触媒として担持させた粉末を調製し、まず、粉末複合材料の光酸素発生能力を検討した。そして、この複合材料の電極基板化を行い、この基板の光応答性について検討した。また、これらの材料は CO₂ の化学固定化の能力を有していないため、化学工業において重要な炭素材料である一酸化炭素(CO)へと効率よく CO₂ を還元できるような触媒の開発も目指した。

*特別助教 物質生命化学科

Assistant Professor, Dept. of Material and Life Chemistry

**特別助教 物質生命化学科 (~2018.3)

Assistant Professor, Dept. of Material and Life Chemistry

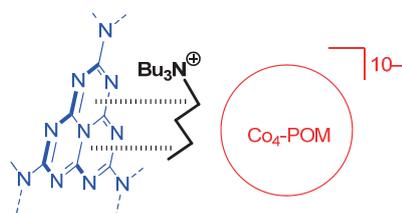
(現講師 防衛大学校 機能材料工学科 (2018.4-))

Lecturer, Dept. of Materials Science and Engineering, National Defense Academy)

2. 有機半導体の光電極基板化

2-1. 粉末複合材料の調製

有機半導体 g-C₃N₄ と PHI-K 及び、触媒 Co₄-POM は既報に従って合成し、IR スペクトルにより同定した。メソ多孔を有するグラファイト性窒化炭素(mpg-C₃N₄)は、東工大の前田准教授に作成していただいた。有機半導体への触媒の担持は、Co₄-POM がアニオン分子であることを利用して、対カチオンにアルキルアンモニウムを導入して、有機半導体と対カチオンのアルキル基との間に働く疎水性相互作用を発現させることにより行った(図1)。



mpg-C₃N₄ / TBA / Co₄-POM

図1. 今回調製した有機-無機複合体の概念図。
図中点線は疎水性相互作用を表す。

2-2. 光反応性の評価

このようにして調製した粉末複合材料の IR スペクトルを、吸着前のスペクトルと共に図2に示す。これらの吸着操作においては、用いた溶液の UV-vis 吸収スペクトルの変化からも確認を行った。その結果、(1) Co₄-POM は半導体空孔内にその構造を保ったまま導入され、(2) その吸着量は 0.1 mmol/g であるということ、また、(3) 水洗でも一定の Co₄-POM が空孔内に留まることがわかった。

得られた有機-無機複合体の光酸素発生特性を評価した結果を図3に示す。mpg-C₃N₄ 単体では照射によって酸素が全く発生しなかったが、Co₄-POM を吸着させた複合体では酸素が発生することが確認された。また、この光酸素発生能力は実験を繰り返しても維持されることがわかった。また、mpg-C₃N₄ と硝酸コバルトの単純混合の場合でも同程度の速度で酸素が光発生することもわかった。硝酸コバルトは酸化コバルト(CoO_x)に変化することによって酸素発生を触媒することが知られており、この結果は、この条件下では複合体の光酸素生成が CoO_x によるものとは区別できないことを示している。

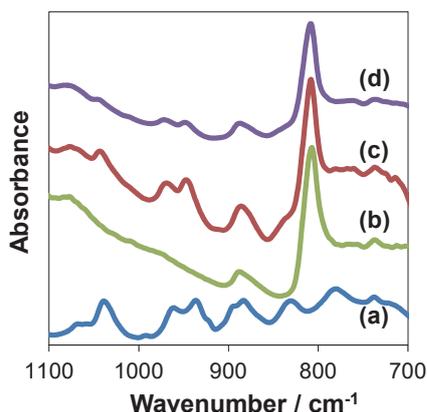


図 2. 吸着操作における各粉末の IR スペクトル (KBr 中)。(a) 疎水性 $\text{Co}_4\text{-POM}$; (b) $\text{mpg-C}_3\text{N}_4$; (c) 吸着操作によって得られた複合体粉末; (d) 24 時間水洗後の複合体粉末。

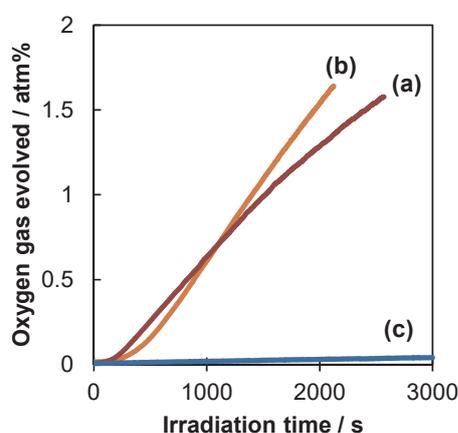


図 3. 各粉末に窒素雰囲気下 25 度で照射 (>400 nm) した際の気相の酸素濃度 (atm%) の変化。(a) 複合体粉末; (b) $\text{mpg-C}_3\text{N}_4$ と硝酸コバルトの単純混合; (c) $\text{mpg-C}_3\text{N}_4$ のみの場合。

2-3. 電極基板化

半導体粉末の基板化として今回、(1) 電気泳動法による電着と、(2) 焼成法による焼結の 2 つの方法を検討した。前者の場合、電着による粉体表面間の接触抵抗の軽減による電荷分離の高効率化に寄与することが期待されたが、電着によって得られる薄膜は非常に脆く、また再現良く作製することができなかった。後者の焼成法では、これらの問題がかなり改善されるという結果を得たので、今回は主に、焼成法により電極基板を作成し、その光応答性を検討した。方法として次の様な手順を採用した: (1) 半導体粉末、コバルト原料、及びバインダー材料として酸化グラフェン^[4]を混合し、空気下で焼成することによって粉末状の光触媒を調製した後に、(2) 電極の作製に下地として FTO ガラスを用い、この半導体粉末を水に懸濁させたものをガラス基板に塗布してから所定の温度で焼成することによって作成した。なお、この方法では $\text{Co}_4\text{-POM}$ は酸化されてすべて CoO_x に変化すると考えられるが、コバルト原料として光応答性への硝酸コバルトとの違いも検討した。今回作成した典型的な基板を図 4 に示す。有機半導体のみで焼成したときには、電極の色は黄色も

しくは茶色であったが、コバルト原料も含めた際には灰色もしくは黒色の電極が得られた。

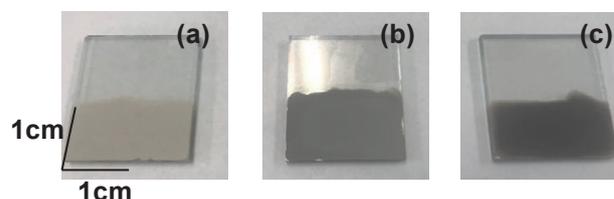


図 4. 作製した半導体粉末基板の外観写真。(a) $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (硝酸コバルト担持); (b) $\text{g-C}_3\text{N}_4$ + 酸化グラフェン (硝酸コバルト担持); (c) PHI-Ag ($\text{Co}_4\text{-POM}$ 担持)。

2-4. 光電極としての応答性の評価

まず、暗中で電極の触媒特性について評価した。図 5 に、作成した半導体基板を作用電極として、pH 8 のリン酸緩衝溶液中で定電位電解した時の酸素発生量の時間変化を示す。半導体基板 (a と b) ではブランク (c) と比べて酸素発生速度の増加が認められた。

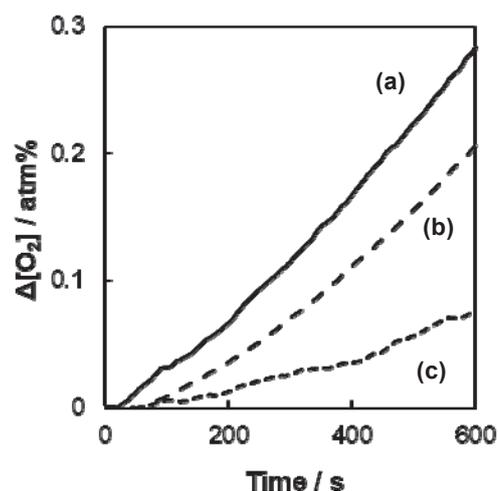


図 5. 半導体基板を作用電極とする電気化学的酸素発生。リン酸緩衝溶液 (pH 8) 中、 $+1.5$ V vs Ag/AgCl で定電位電解した時の結果。(a) $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (硝酸コバルト担持); (b) PHI-Ag ($\text{Co}_4\text{-POM}$ 担持); (c) FTO ガラス板。

次に、可視光の照射と非照射を約 60 秒ごとに繰り返しながら、これらの基板にかかる電位を掃引した場合に得られる光電流曲線を検討した。図 6 にバインダーとして酸化グラフェンを混合した場合の測定結果を示す。掃引中、可視光が照射されると電流値が増加し、照射を中断すると電流値が減少することがわかった。この応答は、照射光として長波長の光を用いると減衰したことから、電極の光応答性由来のものであることがわかった。電極調製の際に酸化グラフェンを混合しなかった基板についてはこのような応答性がほとんど見られなかったことから、酸化グラフェンが有機半導体と下地の FTO 基板との電気的な結合に有効に働いていることが示唆される。今後、調製方法の最適化により、この光応答性を伸長させる必要があることがわかった。

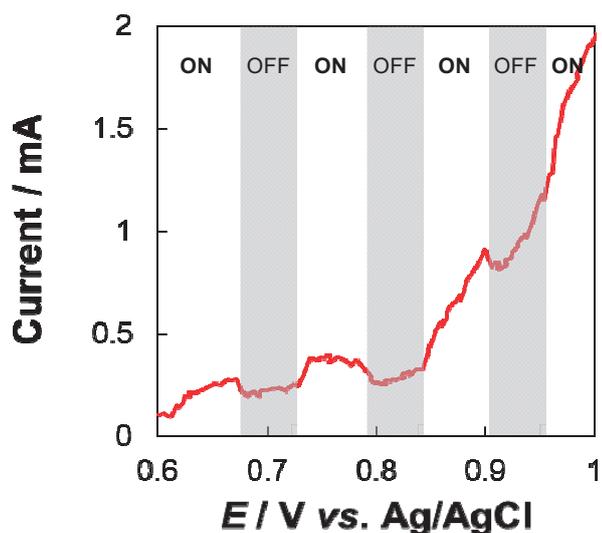


図 6. 半導体粉末基板を作用電極として電位を掃引した際に得られた光電流応答曲線。約 60 秒ごとに照射/非照射を繰り返した。半導体粉末にはバインダーとして酸化グラフェンを混合したものをを用いた(図 4 の基板(b)に相当)。リン酸緩衝溶液(pH 8)中での結果。

3. 高効率な CO₂ 還元のための電気化学触媒の開発

これまでの研究で、イオン液体が既存の CO₂ 還元レニウム(I)錯体触媒の活性を向上させることが見出されており^[5]、触媒反応の過電圧と反応速度を決める重要な中間体は π - π 相互作用を介した金属カルボキシラートとイオン液体の構成分子であるイミダゾリウムとの会合体であることが示されている(図 7)^[6]。

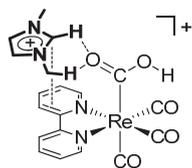


図 7. 予測された重要な中間体の構造。

3-1. 錯体触媒の合成

イミダゾリウムを配位子のテザー部位とする錯体として、今回、イミダゾリウムを 1 個持つ錯体 **3**、2 個持つ錯体 **5**、そして 3 個持つ錯体を単離した。錯体 **3** と **5** の合成では、それぞれの配位子 **2** と **4** を得るため、まず、イミダゾールを先に 1 つ導入したピピリジン **1** を Goldberg アミノ化反応により調製した。その後、**1** にヨードメタンを作用させることにより **2** を、プロモエチル基を持つイミダゾリウムを作用させることにより **4** を合成することができた(図 8)。同様な手順により、イミダゾリウムを 3 個持つ錯体も単離することができた。これらの錯体の元素分析は全て計算値と良い一致を示した。

3-2. 触媒特性の評価

これら 3 つの錯体のサイクリックボルタモグラムを有機溶媒中で測定した結果を示す(図 9)。イミダゾリウムをテザー部位とする錯体の還元波は、母錯体(黒線)のものとは比べて 300 mV 正側に観測された。

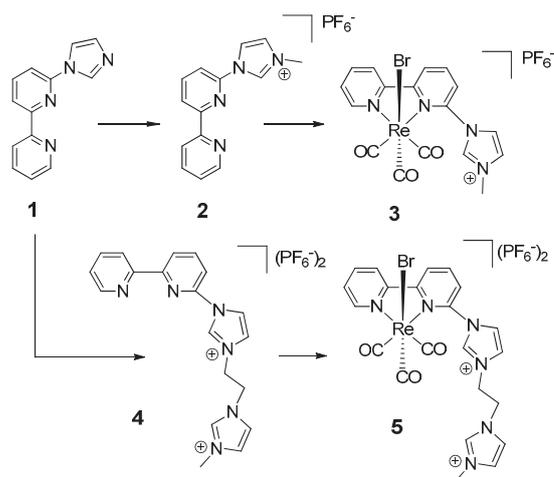


図 8. イミダゾリウムを数珠繋ぎ状に有する CO₂ 還元錯体触媒の合成経路。

さらにイミダゾリウムの個数が増えるほど、第 2 還元波が 50 mV づつ正側にシフトすることがわかった。母錯体のピピリジン配位子の π 共役系にイミダゾリウムを直接導入する効果は、第 1 還元波で見られるように、1 個導入するだけでほぼ飽和する傾向があるが、第 2 還元波では、少なくとも今回検討した 3 つまでは加成性があることが分かった。これまでの研究で、このレニウム(I)錯体の第 2 還元波では還元に伴ってハライド配位子が脱離し触媒活性種となることがわかっており、今回観察された挙動は、この脱離過程に影響を与えていることが考えられる。

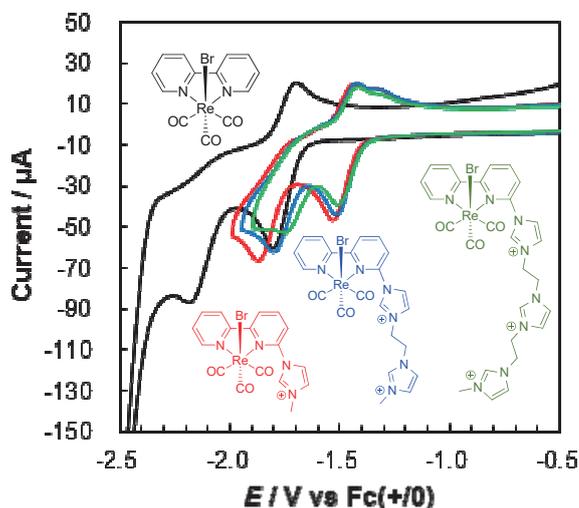


図 9. 合成した錯体のサイクリックボルタモグラム。作用電極としてガラス状カーボン(直径 3mm)を用いて、錯体 1 mM、安息香酸 0.1 M 及び Bu₄N⁺PF₆⁻ 0.1 M を含むジメチルホルムアミド中で窒素雰囲気下 1 V/s の掃引速度で測定した。

同様な測定を CO₂ 雰囲気で行った結果を示す(図 10)。イミダゾリウムをテザー部位にもつレニウム(I)錯体では、母錯体と比べて、より正側の電位で触媒波が流れ始めることがわかった。

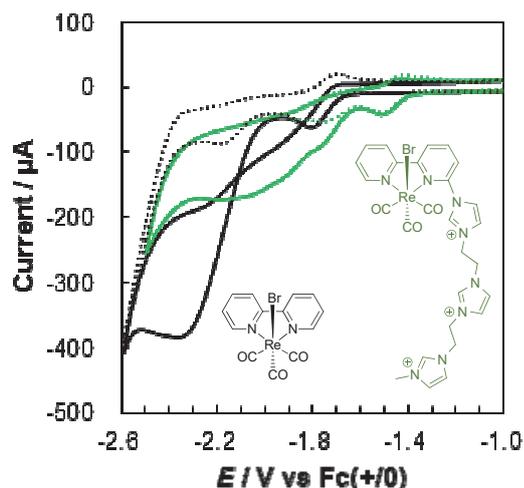


図 10. 合成した錯体のサイクリックボルタモグラム。条件は、CO₂ 雰囲気下で測定したという点以外は、前図と同じ。比較のため、窒素雰囲気下での結果を点線で示す。

この触媒波の強度を母錯体のものと比較するため、回転リングディスク電極を用いて、錯体の溶液中での拡散定数と電極表面上の拡散層の厚みも考慮にいたした測定を行い、解析を行った。その結果、触媒反応の速度は 1/4 程度になっているが、触媒反応の駆動電位が 300 mV 程度正側にシフトしている場合、本来 1/10⁵ 程度になることが期待されるので^[7,8]、逆に、「この程度の低下量に抑えられている」といえることがわかった。今後更なる速度向上のため、数珠繋ぎにするイミダゾリウムの個数の効果を詳細に検討する必要があることがわかった。

4. 結言

本研究では、人工光合成の基盤技術となる光電極の作製のための材料探索、また、効率のよい電気化学的 CO₂ 還元のための錯体触媒の開発を行った。前者においては、有機半導体を基にして電極作成方法を検討した結果、有機半導体としてグラファイト性窒化炭素もしくはポリヘプタジンイミドを用い、触媒として硝酸コバルトもしくはポリオキシメタレートを用いて、これらを同時に FTO 基板上で焼成することによって、光応答性のある電極基板を調製できることがわかった。焼成する際のバインダーとして酸化グラフェンを混合したものは特にはっきりとした光応答性を確認することができ、今後、調製方法の最適化により、この光応答性を伸長させる必要がある。後者においては、既存の錯体にイミダゾリウムを複数導入することが触媒性能を高効率化するのに効果的であるということを見出すことができた。今後、この効果を増強させていくと共に、電極材料との結合を図る必要がある。

5. 謝辞

この研究は、工学研究所共同研究 B による資金提供により行われた。メソ多孔を有するグラファイト性窒化炭素(mpg-C₃N₄)を快く提供して下さった東京工業大学の前田和彦 准教授に厚く御礼申し上げる。また、実験を担当した本学卒業生の伊関祐人、慕暁晨、新倉雅俊、並びに尾形美緒君に感謝したい。

6. 参考文献

- [1] J. Zhang, X. Chen, K. Takanebe, K. Maeda, K. Domen, J. D. Epping, X. Fu, M. Antonietti and X. Wang Synthesis of a Carbon Nitride Structure for Visible-Light Catalysis by Copolymerization, *Angewandte Chemie International Edition*, 49 (2), 441-444 (2010).
- [2] D. Dontsova, S. Pronkin, M. Wehle, Z. Chen, C. Fettkenhauer, G. Clavel and M. Antonietti, Triazoles: A New Class of Precursors for the Synthesis of Negatively Charged Carbon Nitride Derivatives, *Chemistry of Materials*, 27 (15), 5170-5179 (2015).
- [3] Q. Yin, J. M. Tan, C. Besson, Y. V. Geletii, D. G. Musaev, A. E. Kuznetsov, Z. Luo, K. I. Hardcastle and C. L. Hill, A Fast Soluble Carbon-Free Molecular Water Oxidation Catalyst Based on Abundant Metals, *Science*, 328 (5976), 342-345 (2010).
- [4] Y. Kofuji, Y. Isobe, Y. Shiraiishi, H. Sakamoto, S. Tanaka, S. Ichikawa and T. Hirai, Carbon Nitride-Aromatic Diimide-Graphene Nanohybrids: Metal-Free Photocatalysts for Solar-to-Hydrogen Peroxide Energy Conversion with 0.2% Efficiency, *Journal of the American Chemical Society*, 138 (31), 10019-10025 (2016).
- [5] D. C. Grills, Y. Matsubara, Y. Kuwahara, S. R. Golisz, D. A. Kurtz and B. A. Mello, Electrocatalytic CO₂ Reduction with a Homogeneous Catalyst in Ionic Liquid: High Catalytic Activity at Low Overpotential, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 5 (11), 2033-2038 (2014).
- [6] Y. Matsubara, D. C. Grills and Y. Kuwahara, Thermodynamic Aspects of Electrocatalytic CO₂ Reduction in Acetonitrile and with an Ionic Liquid as Solvent or Electrolyte, *ACS Catalysis*, 5 (11), 6440-6452 (2015).
- [7] C. Costentin, S. Drouet, M. Robert and J.-M. Savéant, Turnover Numbers, Turnover Frequencies, and Overpotential in Molecular Catalysis of Electrochemical Reactions. Cyclic Voltammetry and Preparative-Scale Electrolysis, *Journal of the American Chemical Society*, 134 (27), 11235-11242 (2012).
- [8] Y. Matsubara, Standard Electrode Potentials for the Reduction of CO₂ to CO in Acetonitrile-Water Mixtures Determined Using a Generalized Method for Proton-Coupled Electron-Transfer Reactions, *ACS Energy Letter*, 2 (8), 1886-1891 (2017).