HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Studies on Photofunctional Ruthenium(II)-Complexes for Hole-Mediator-Functionalized Photodriven Oxygen Evolution System [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	大塚, 滉喜
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第14896号
Issue Date	2022-03-24
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/85471
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	OTSUKA_Hiroki_abstract.pdf, 論文内容の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称　　博士（理学）　　氏名　大塚　滉喜

学 位 論 文 題 名

Studies on Photofunctional Ruthenium(II)-Complexes for Hole-Mediator-Functionalized Photodriven Oxygen Evolution System

（正孔輸送部を修飾した光駆動酸素発生システムのための光機能性ルテニウム(II)錯体に関する研究）

昨今のエネルギー問題および環境問題の深刻化に伴い、無尽蔵の太陽光エネルギーを用いて、クリーンなエネルギー源である水素ガスの製造や二酸化炭素の還元反応による炭素資源としての利用を目指す人工光合成についての取り組みが進められている。その酸化側半反応としては、地球上に豊富に存在する水を電子源として利用する酸素発生反応(OER)が理想とされる。OER は 4 電子移動過程を伴う反応であり、可視光により触媒から光増感剤への高効率な電子移動を誘起する必要がある。この観点から、半導体電極上での触媒-光増感剤の連結による電子移動の高効率化に注目が集まる一方、逆電子移動に伴う触媒上での電荷再結合をも促進してしまうという課題が存在する。(Fig. 1a)

上記課題の解決策として、触媒-光増感剤間への正孔輸送材料(HM)の導入による逆電子移動の抑制が挙げられる。(Fig. 1b) しかし、触媒の高酸化活性種からの OER 駆動に適した HT 材料の開発はいまだ試行錯誤されている。

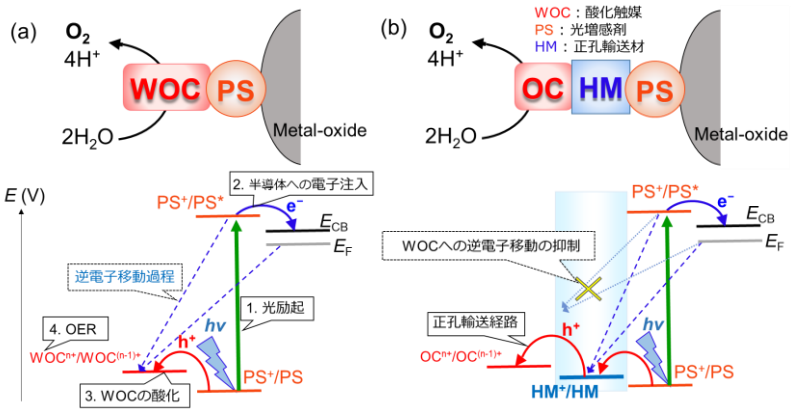

Fig. 1 (a) 触媒-光増感剤連結型光酸素発生電極および
(b) 正孔輸送部位導入型光酸素発生電極の概略図

そこで本論文では、OER 駆動に適する HM 材料としてプルシアンホワイト類縁体 $K_2Cd[Ru(CN)_6]$ (CdRu-PWA)およびカルバゾール(cbz)類縁体に着目し、その光(電気)化学的 OER への適用を試みた。さらに、HM 材料との連動において重要となる、高い酸化力と半導体表面への固定化能を併せ持つ光増感剤として、ピリジル基を電子求引性アンカー部位として有する$[Ru(bpy)_3]^{2+}$錯体類縁体 (bpy = 2,2'-bipyridine) に注目し、当該錯体群およびそのナノ粒子担持体についての光化学的 OER を検討した。

本論文は 6 章から構成される。第 1 章では、序論として上記の研究背景および目的について詳細に述べた。

第 2 章では、ホスホン酸アンカー部位を有する Ru(II)色素$[Ru(dpbpy)_3]^{2+}$(dpbpy = 4,4'-diphosphonate-2,2'-bipyridine)を光増感部として担持した酸化チタン電極を足場とし、layer-by-layer 法により HM 層として CdRu-PWA、触媒層としてプルシアンブルー類縁体 $K_{2x}Co^{III}_{(3-x)}[Fe^{II}(CN)_6]_2 \cdot n\,H_2O$ (CoFe-PBA)を段階的に積層させた光電極を作製し、その特性評価を行った。各電極の電気化学的 OER において、CdRu-PWA を導入した電極群でも OER 活性であることが実証できた一方、非導入型電極と比較すると低活性に留まった。これは担持触媒量および CdRu-PWA 層の絶縁

性に由来すると考えられる。一方でこれらの電極は同程度の光電流応答を示し、光電子移動過程における HT 部位の寄与が示唆されたが、その光電流値はいずれの光電極も数 μAcm^{-2} 程度と小さいことが明らかとなった。

第 3 章では、2 章で得られた知見をもとに、電子伝導性の観点から広いπ共役系を有する cbz 類縁体の HM としての利用に着目し、分子性 OER 触媒として知られる$[Ru(bda)(py)_2]$骨格(bda = 2,2'-bipyridine-6,6'-dicarboxylato, py = pyridine)に 1~2 当量の cbz 基 HT 前駆体を修飾した **C1** (= [Ru(bda)(cbz-py)(py)], cbz-py = 9-(pyridyn-4-yl)-9*H*-carbazole) および **C2** (=$[Ru(bda)(cbz\text{-}py)_2]$)を合成した(Fig. 2)。その化学的/光化学的 OER を検討することで、触媒に対し cbz 基を導入することによる OER 触媒活性への影響を評価した。cbz 基導入に伴い、酸素発生反応活性は無置換体$[Ru(bda)(py)_2]$と比べ向上した。この結果は cbz 基の電子求引性による Ru(IV)-O-O-Ru(IV)活性種の安定化に由来すると考えられ、触媒部への cbz 基導入の有用性が示された。また、cbz の酸化過程の競合に伴う多段階的な酸素発生挙動も併せて検討した。

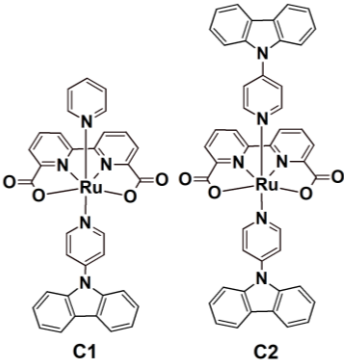

Fig. 2 cbz 修飾型 OER 触媒 **C1** および **C2**.

第 4 章では、ピリジルアンカー部位を有する Ru(II)錯体色素$[Ru(bpy)_2(qpy)]^{2+}$ および $[Ru(qpy)_3]^{2+}$ (**RuPy²** および **RuPy⁶**, qpy = 2,2'-4,4''-4',4'''-quaterpyridine)を光増感剤、CoFe-PBA を触媒として利用した光化学的 OER 反応を検討し、その光増感活性を評価した。**RuPy²** および **RuPy⁶** は、無置換$[Ru(bpy)_3]^{2+}$錯体と比較して低い OER 活性を示し、消光実験より、その要因はピリジル基導入による犠牲酸化剤との反応性低下であると示唆された。一方、各錯体を酸化チタンナノ粒子に担持した光増感ナノ粒子 **RuPy²**@TiO_2 および **RuPy⁶**@TiO_2 を用いて同様の光化学的 OER を行ったところ、**RuPy²**@TiO_2 では錯体単独での反応と比べ OER 活性が約 2.4 倍まで向上することが明らかとなった。これはピリジル基がナノ粒子の固定化に使用され、犠牲酸化剤との反応性が改善したことによると考えられ、酸化チタン表面上の錯体の分子配向が酸化剤への電子伝達および OER 活性に支配的に寄与したものと言える。(Fig. 3)

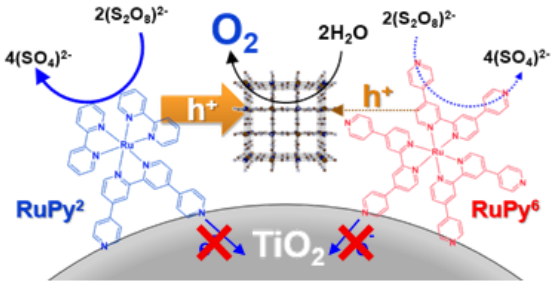

Fig. 3 光増感ナノ粒子 **RuPyⁿ**@TiO_2 を用いた光化学的 OER.

第 5 章では、cbz 導入型触媒群との連動を見据え、ピリジルアンカーおよび cbz 基の両方を導入した Ru(II)色素$[Ru(dcbzbpy)_2(qpy)]^{2+}$ および $[Ru(dcbzbpy)(qpy)_2]^{2+}$ (**RuPy²-C4** および **RuPy⁴-C2**, dcbzbpy = 4,4'-di(9*H*-carbazol-9-yl)-2,2'-bipyridine, Fig. 4)を合成し、その物性評価を行った。得られた錯体はいずれも優れた光吸収能、励起寿命および発光効率を示した。また、cbz 導入数の増加に伴い、cbz 基のπ軌道の混合によって占有軌道が不安定化し、それに伴う CT 吸収帯および発光帯の長波長化が観測された。これらの錯体は電気化学測定により電極上での酸化的重合挙動が示唆され、半導体電極上における触媒との連結・連動への可能性が示された。

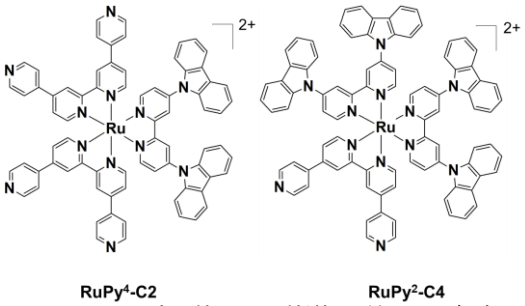

Fig. 4 ピリジル基・cbz 基導入型 Ru(II)色素

第 6 章では本論文の総括を述べた。

以上の一連の研究から、正孔供与能を有する cbz 基の触媒および色素への導入による酸素発生反応への影響または光・電気化学特性について明らかにし、cbz 基修飾の光酸素発生反応への有効性を示すとともに、cbz をベースとした正孔輸送材料を用いた触媒-光増感部の連動への応用可能性を提示した。ピリジル基導入型 Ru(II)色素の光酸素発生反応における増感能について詳細を明らかにすることで、HM 部位との複合における有用性が示唆された。これらの知見は、HM 複合型光駆動酸素発生システムの設計指針構築のための基盤的知見を提供しうる。