

学位論文題名

Electrochemical and Photoelectrochemical Hydrogen Evolution Reaction and Carbon Dioxide Reduction at Si(111) Electrode Modified by Molecular Layer with Viologen Moieties and Metal complexes

（ビオローゲン基と金属錯体を含む有機単分子層で修飾した
Si(111) 電極上での（光）電気化学的水素発生と二酸化炭素還元）

学位論文内容の要旨

Energy and environmental issues are very serious concern of modern society at a global level. To solve these problems, clean and renewable energy systems should be constructed urgently. Current energy systems utilize either large amount of fossil fuels such as oil, coal, and natural gas, or nuclear energy. Fossil fuels would run out sooner or later and the use of fossil fuels results in the emission of green house gas, leading to global warming. Problems of nuclear power are now obvious from recent accident at Fukushima nuclear power station. Solar energy is virtually inexhaustible and freely available energy source. Hydrogen is considered to be the cleanest fuel as it emits only water. Thus, the ultimate goal should be to produce H_2 from water by using solar energy. At the same time, solar energy based technology to recycle carbon dioxide into readily transportable hydrocarbon fuel would help reduce atmospheric CO_2 levels and partly fulfill energy demands within the present hydrocarbon based infrastructure.

Production of hydrogen from water and carbon dioxide fixation by using solar energy has been studied extensively, but there are several problems in application such as low efficiency and high overpotential for hydrogen evolution reaction and low selectivity for carbon dioxide reaction.

In this work, the electrochemical and photoelectrochemical hydrogen evolution reaction and carbon dioxide reduction are investigated on Si(111) electrode modified by molecular layer with viologen moieties and metal complexes.

In Chapter 1, background of this work is described and the objective and outline of this thesis are also presented.

In Chapter 2, the experimental details such as materials, electrode preparation, and characterization of samples are described.

In Chapter 3, electron transfer properties at n-Si(111) electrode modified by molecular layer with viologen moieties are studied to facilitate the deep understanding of electron transfer across the

Si(111)/electrolyte interface and understanding of the data obtained in following Chapters.

In Chapter 4, the electrochemical and photoelectrochemical hydrogen evolution reaction are investigated at n- and p-Si(111) electrode modified by molecular layer with viologen moieties and metal complexes (PtCl_4^{2-} , PdCl_4^{2-} , and AuCl_4^-) in dark and under illumination, respectively. Electrochemical hydrogen evolution reaction proceeds at much lower overpotential at Pt-V^{++} -n-Si(111) and Pd-V^{++} -n-Si(111) electrodes than that at Au-V^{++} -n-Si(111) electrode. Highly efficient photoelectrochemical hydrogen evolution reaction under very low overpotential is achieved at Pt-V^{++} -p-Si(111) and Pd-V^{++} -p-Si(111) electrodes. Electron transfer properties across the M-V^{++} -n-Si(111)/electrolyte interface ($\text{M}=\text{Pt}$, Pd , and Au) are investigated by electrochemical impedance measurement, and it is found that electron transfer consists of two steps, i.e., from semiconductor to viologen and from viologen to water via catalysts.

In Chapter 5, electrochemical and photoelectrochemical carbon dioxide reduction are investigated at n- and p-Si(111) electrodes modified by molecular layer with viologen moieties and metal complexes (PtCl_4^{2-} , PdCl_4^{2-} , and AuCl_4^-) in dark and under illumination, respectively. High selectivity for carbon dioxide reduction is achieved under very low overpotential at Pt-V^{++} -p-Si(111) and Pd-V^{++} -p-Si(111) (at -0.2 V) and Au-V^{++} -n-Si(111) (at -0.8 V) electrodes. In situ FT-IR measurement shows that major product of carbon dioxide reduction is formic acid/formate ion under illumination at Pt-, Pd-, and Au-V^{++} -p-Si(111) electrodes.

In Chapter 6, general conclusions of this work and future prospects are presented.

学位論文審査の要旨

主 査	客員教授	魚 崎 浩 平	(連携分野)
副 査	教 授	嶋 津 克 明	(環境科学院)
副 査	教 授	村 越 敬	
副 査	教 授	鈴 木 孝 紀	

学 位 論 文 題 名

Electrochemical and Photoelectrochemical Hydrogen Evolution
Reaction and Carbon Dioxide Reduction at Si(111) Electrode Modified
by Molecular Layer with Viologen Moieties and Metal complexes
(ビオローゲン基と金属錯体を含む有機単分子層で修飾した
Si(111) 電極上での (光) 電気化学的水素発生と二酸化炭素還元)

自然エネルギー特に太陽エネルギー利用に関する関心が世界的に非常に高い。しかし、太陽エネルギーを利用しようとすると、消費とエネルギー供給の時間的、空間的ギャップが大きく、貯蔵や輸送を考えると化学エネルギーや電気エネルギーへの変換が不可欠である。このような観点から、生物の光合成を範とする人工光合成に興味が持たれている。中でも、半導体電極を用いる光電気化学的水素発生と二酸化炭素還元は太陽エネルギーの化学エネルギーへの有効な変換法として非常に活発に研究が行われているが、効率、安定性、選択性などの面で課題が多い。例えば太陽電池に最もよく利用されているシリコンは溶液中では安定性が低く、また水素発生や二酸化炭素還元に対する活性が非常に低い。これらの反応に対する触媒として白金などで表面を修飾し、反応効率や安定性を上げることが試みられているが、金属が再結合中心として働くなどの問題があり、期待した効果は得られていない。二酸化炭素還元においては、これらの問題に加えて溶媒として大量に存在する水の還元（水素発生）を抑える必要がある。

申請者は効率、選択性、安定性に優れた光電気化学的水素発生／二酸化炭素還元システムの構築を目指して、Si(111)単結晶表面に、電子移動機能を持つビオローゲンの分子層と、その内部に触媒活性を持つ金属錯体を固定した電極について、電気化学及び光電気化学特性を詳細に検討している。

本論文は全六章で構成されている。

第1章では、本研究の背景、これまでの研究の総括、さらに本研究の目的について述べている。

第2章では、材料、基板の調製、分子層の構築、金属錯体の導入、さらに種々の測定法などの実験方法について詳細に述べている。

第3章では、ビオローゲン基を含む分子層で修飾した n 型 Si(111)電極における電気化学特性を詳細に調べ、ビオローゲン分子層修飾 Si(111)電極／電解質溶液界面における界面電子移動抵抗やビオローゲンの電位に依存した酸化状態などを定量的に決定している。この章の結果は、次章以降の実験結果を理解する上での基盤となるものである。

第4章では、ビオローゲン基と金属錯体 (PtCl_4^{2-} , PdCl_4^{2-} , and AuCl_4^-) を含む分子層で修飾した n および p 型 Si(111)電極における暗時および光照射下の水素発生反応について詳細に検討している。修飾 n 型 Si(111)電極における暗時の測定では Pt および Pd を含む電極が Au を含め電極に比べて低い過電圧をもつこと、また、Pt および Pd を含む修飾 p 型 Si(111)電極においては、光電気化学的水素発生が可逆電位より正の電位から起こることを見いだしている。さらに、インピーダンス測定により、水素発生反応が二段階の電子移動過程で構成されることを明らかにした。

第5章では、ビオローゲン基と金属錯体 (PtCl_4^{2-} , PdCl_4^{2-} , and AuCl_4^-) を含む分子層で修飾した n および p 型 Si(111)電極における暗時および光照射下の二酸化炭素還元反応について詳細に検討している。いずれの場合も二酸化炭素の存在により電流の増加が見られるが、修飾 p 型 Si(111)電極における光照射下で非常に顕著な効果が見られるという結果を報告している。Pt および Pd を含む修飾 p 型 Si(111)電極においては、二酸化炭素の存在により光電流はより正の電位から流れ始め、電位が比較的負の領域で二酸化炭素還元への選択率が非常に高いのに対して、Au を含む修飾 p 型 Si(111)電極においては、電位が比較的負の領域で二酸化炭素還元への選択率の向上が見られること見だし、前者においてはビオローゲンの第一段の還元種が、後者については第2段の還元種が反応に関与していると結論している。さらに、赤外分光測定により、いずれの場合も二酸化炭素還元の主生成物がギ酸／ギ酸イオンであることを明らかにしている。以上の結果は金属電極における二酸化炭素還元とは活性、選択率、生成物のいずれをとっても大きく異なっており、本系のユニークさを示している。

第6章では、本研究で得られた結果を総括し、今後の展開について述べている。

以上本研究は Si(111)電極上に電子移動を司るビオローゲン基と触媒として働く金属錯体を固定することによって、高効率な光電気化学的水素発生と高効率、高選択な光電気化学的二酸化炭素還元を実現したのみならず、詳細な測定を通して反応機構を明らかにしたものであり、その貢献は大なるものがある。関連原著論文は1編あり、英文で国際誌に掲載されている。よって審査員一同は、申請者が北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格があるものと判定した。