

ITO 電極上へのアルミニウム含有メソポーラスシリカ薄膜の形成と Ru 酸素発生触媒の固定化

(神奈川大工¹) ○原田 駿平¹・山田 綾乃¹・中野 成美¹・岡村 将也¹・引地 史郎¹
Development of Mesoporous Aluminosilicate Thin Films on ITO Electrode and Immobilization of a Ru-water oxidation catalyst. (¹*Graduate School of Engineering, Kanagawa University*) Shunpei Harada¹, Ayano Yamada¹, Narumi Nakano¹, Masaya Okamura¹, Shiro Hikichi¹

This study reports the preparation of a cation-exchangeable mesoporous aluminosilicate thin film on an ITO electrode to immobilize a Ru complex catalyzing oxygen evolution reaction by water oxidation. The aluminosilicate thin films were deposited on ITO electrodes by the Stöber method, and vertically oriented meso-channels were confirmed by Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). Cyclic voltammograms of the Ru-immobilized electrocatalyst in an aqueous solution showed a catalytic current attributed to oxygen evolution.

Keywords : Mesoporous silica; Oxygen evolution; ITO electrode

機能性金属錯体を電極上に修飾した分子デバイスでは、固定化する金属錯体の配列やその周辺環境の制御が極めて重要である。そのような固定場として、電極上に規則的に配向した垂直メソチャネル構造を持つシリカ薄膜¹⁾の利用が考えられる。しかし、これまでメソポーラスシリカ薄膜に金属錯体を固定化し電極触媒に応用した例はない。そこで本研究では、シリカ骨格の Si^{4+} イオンの一部を Al^{3+} イオンに置換することにより発現するカチオン交換能を利用し、ITO 電極上に形成させたアルミノシリケート (Al-SiO_2) 薄膜に酸素発生触媒機能を持つ $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{bpy})(\text{OH}_2)]^{2+}$ ($\text{trpy} = 2,2':6':2''\text{-terpyridine}$, $\text{bpy} = 2,2'\text{-bipyridine}$) 錯体を固定化し、電気化学的な機能評価を行った。

ITO 電極上の Al-SiO_2 薄膜は、既報^{1,2)} に改良を加え、エタノール/アンモニア水溶液中に $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ などの Al 源を加え、界面活性剤をテンプレートしたシリカ前駆体の自己組織化 (Stöber 法) によって合成した。得られた電極は走査型電子顕微鏡 (SEM) および透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察し垂直配向したメソチャネル構造を確認した。ここに Ru 錯体を固定化した固定化電極触媒を用いてリン酸緩衝溶液中 ($\text{pH} = 7.0$) でサイクリックボルタンメトリーを測定した (Figure 1)。その結果、ブランクよりも大きい不可逆的な電流値の増加が観測され、酸素発生に帰属される触媒電流であると考えられる。

1) Z. Teng, *et al*, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2012**, 51, 2173-2177.

2) K-C Kao, *et al*, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 3779-3782.

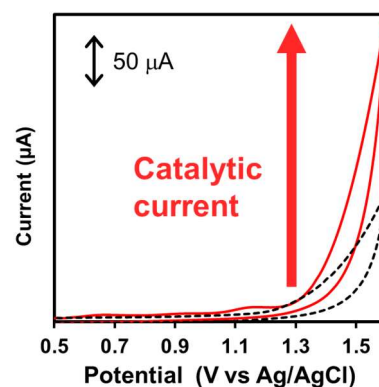


Figure 1. Cyclic voltammograms of the Ru-modified electrode (red line) and the bare ITO electrode (dashed line) in phosphate buffer ($\text{pH} = 7.0$).