

## 【助成 39-01】

### 人工光合成を加速する固-固界面制御分子素子の開発

代表研究者 北海道大学 大学院理学研究院 准教授 小林 厚志

#### 〔研究の概要〕

本研究では人工光合成とも呼ばれる太陽光水分解光触媒の高活性化を目指し、色素二層化酸化チタンナノ粒子に対して、電子伝達剤を表面担持することで光電荷分離効率の抜本的向上を目指して研究を展開してきた。トリスビピリジン型 Ru(II)錯体増感剤と可視光透過性に優れたヘキサシアニド Ru(II)錯体伝達剤を逐次多層化することで、色素増感酸化チタン光触媒系として世界最高の水素生成量子収率(2.2%)を実現しつつ、これまで活用が難しいとされたヒドロキノン系伝達剤も活用可能であることを合わせて実証した。これらの成果は、高効率 Z スキーム型水分解光触媒の実現にむけて必須とも言える固-固界面における一方向電子伝達の実現に、本戦略が極めて有効であり、色素と伝達剤の組み合わせによるさらなる拡張性や将来性を示したものと見える。

#### 〔研究経過および成果〕

太陽光と水から水素を生成可能な水分解光触媒反応において、可視光を幅広く利用でき、電子移動の駆動力を十分確保可能な二段階励起(Z スキーム)型光触媒が注目を集めている。高効率な系の創成には、水酸化触媒部から水還元触媒部への一方向的な電子移動の実現と、これら2つを繋ぐ電子伝達剤との高効率・高選択的反応性の実現が必要不可欠である。我々はこれまでに、水素生成光触媒として機能する層状ニオブ酸塩に対し、Ru(II)光増感剤を  $Zr^{4+}$  イオンとの配位結合により二層化した色素増感系を構築し、光触媒表面へ担持される電子伝達剤の可視光透過性が光増感サイクルに多大な影響を及ぼすことを見出してきた。<sup>1</sup>

そのような背景を踏まえて本研究では、水素生成光還元として高活性な Pt 担持酸化チタンを用い、酸化還元電位の異なる2種類の Ru(II)ポリピリジン錯体増感剤を複層化し、さらに正孔受容剤として適する酸化還元電位を有しながら可視光を透過するヘキサシ

アニド Ru 錯体を表面担持した、光レドックスカスケード触媒 (PRCC-1;  $HCRu-Zr-RuCP^6-Zr-RuP^6@Pt-TiO_2$ ;  $HCRu = [Ru(CN)_6]^{4+}$ ,  $RuCP^6 = [Ru(mpbpy)_3]^{10-}$ ,  $RuP^6 = [Ru(pbpby)_3]^{10-}$ ,  $H_4mpbpy = 2,2'$ -bipyridine-4,4'-bis(methanephosphonic acid),  $H_4pbpy = 2,2'$ -bipyridine-4,4'-bis(phosphonic acid) を新たに構築し、光電荷分離効率と電子伝達剤との反応性制御を試みた。<sup>2</sup>

図1に酸化還元可逆な電子源としてコバルトトリスビピリジン錯体  $[Co(bpy)_3]^{2+}$  またはヒドロキノンスルホン酸カリウム ( $H_2QSK$ ) を用いた水素生成光触媒反応の結果を示す。 $HCRu$  を表面担持した PRCC-1 はいずれの電子源条件下においても、 $HCRu$  を持たない二層色素増感光触媒 (DDSP;  $Zr-RuCP^6-Zr-RuP^6@Pt-TiO_2$ ) よりも高い活性を示した。PRCC-1 の表面に担持した  $HCRu$  を鉄類縁体  $HCFE$  ( $[Fe(CN)_6]^{4+}$ ) に変更した PRCC-2 が DDSP よりも低活性であったことを考慮すると、電子源となる  $[Co(bpy)_3]^{2+}$  や  $H_2QSK$  からの電子供給に十分な駆動力を確保しつつ、

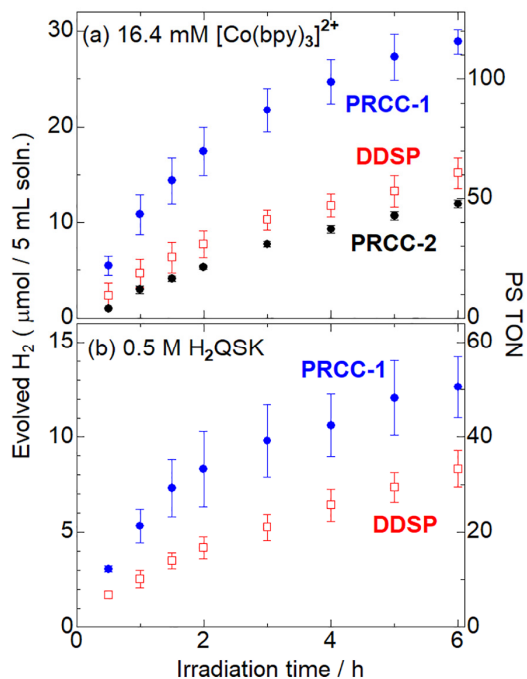


図 1. (a)  $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$  または (c)  $\text{H}_2\text{QSK}$  を電子源とした PRCC- $n$  または DDSP による光水素生成実験結果。

酸化チタンへの電子注入後に生じる正孔を光触媒表面へ導く適切な酸化還元電位勾配を形成させることが極めて重要であることが示唆された(図2)。  
**PRCC-1** は 24 時間の光照射により、系中に存在する  $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$  を一電子酸化種へ完全に酸化しながら水素生成反応を駆動できる耐久性を有することも明らかとなり、 $\text{Zr}^{4+}$  イオンによる増感剤の複層化や HCRu の表面担持が増感剤の脱離や分解を抑制に効果的であることも示唆された。興味深いことに  $\text{H}_2\text{QSK}$  を電子源とした場合には、反応6時間後においても反応液の pH がほとんど変動しなかった。これは  $\text{H}_2\text{QSK}$  が水素生成プロトン源としても機能していることを示唆しており、2電子2プロトン移動を伴うヒドロキノン系電子伝達剤が水素生成光触媒反応へ活用できた例として注目に値する。

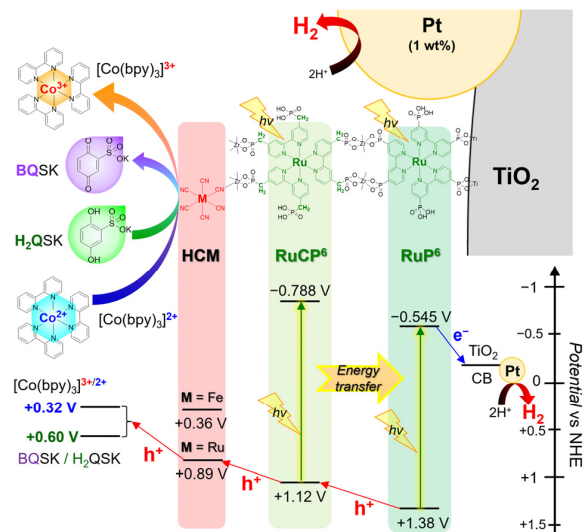


図 2. PRCC- $n$  ( $n = 1, 2$ ) の Ru(II) 光増感剤-電子伝達剤多層膜の構造と推定エネルギーダイアグラム。

以上の成果は、高効率 Z スキーム型水分解光触媒の実現にむけて、光増感剤と伝達剤を多層担持する本戦略が有効であることを実証するものであり、増感剤と伝達剤のさらなる拡張性を有することを考慮すれば、人工光合成の実用化に向けた基盤的戦略として期待できる。

[発表論文]

1. N. Yoshimura, O. Tomita, R. Abe, M. Yoshida, A. Kobayashi, Importance of Electron Mediator Transparency: Photocatalytic Hydrogen Production from Polyoxometalate using Dye-double-layered Photocatalysts, *ChemCatChem* **2023**, *15*, e202201386.
2. N. Yoshimura, M. Yoshida, A. Kobayashi, Efficient Hydrogen Production by a Photoredox Cascade Catalyst Comprising Dual Photosensitizers and a Transparent Electron Mediator, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 6035-6038.