## 水素生成に活性な色素増感型酸化物ナノシート光触媒の合成法検討

(東京工業大学¹・ペンシルベニア大学²・マックスプランク固体物理学研究所³) ○ 北条 航矢¹・大島 崇義³・西岡 駿太²・Thomas Mallouk²・前田 和彦¹ Investigation of synthesis method for dye-sensitized H₂ evolution oxide nanosheet photocatalyst (¹Tokyo Institute of Technology, ²University of Pennsylvania, ³Max Planck Institute for Solid State Research, ³) ○Koya Hojo¹, Takayoshi Oshima³, Shunta Nishioka², Thomas E Mallouk², Kazuhiko Maeda¹

Dye-sensitization of a semiconductor photocatalyst is a useful method to make a wide gap metal oxide visible light responsive. We investigated preparation conditions of HCa<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> nanosheet as a component in a dye-sensitized H<sub>2</sub> evolution photocatalyst, with the aid of a Pt cocatalyst and a Ru(II) complex photosensitizer. In this study, we found that the use of HCa<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> nanosheets synthesized by a flux method, gave 3 times higher activity than that by solid state reaction. In the HCa<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> nanosheet system, Pt is deposited in the interlayer of nanosheet<sup>1</sup>. It was found that electronic states of the deposited Pt species on HCa<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> were close to oxide and metal, respectively, in the case of solid state reaction and flux method. Valence state of Pt influences the rate of electron transfer from semiconductor to Pt and photocatalytic activity. It has been reported that electron transfer to metallic Pt is faster than that to oxidized Pt.<sup>2</sup> Therefore, HCa<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> nanosheets synthesized by the flux method could provide an enhanced activity, as compared to those obtained by the solid state reaction. *Keywords: Dye-sensitized photocatalyst; Photocatalytic H<sub>2</sub> evolution; Flux method* 

半導体光触媒の色素増感は、ワイドギャップの金属酸化物を可視光応答化させる有用な方法である。本研究では、可視光下での水素生成に活性な Ru(II)錯体修飾  $HCa_2Nb_3O_{10}$  ナノシートの合成条件を検討することで高活性化を試みた。 $HCa_2Nb_3O_{10}$  は従来固相法により作製していたが  $^1$ 、フラックス法により作製すると  $^3$  倍高い活性となることが分かった。本系では、助触媒として  $^3$  を用いているが、 $^3$  的駆体を吸着させたナノシートを再積層させ、その後水素還元することにより、層間に  $^3$  を担

持している。固相法の場合、Pt は酸化物の状態で担持されるのに対し、フラックス法では金属に近い 0 価の状態で担持されることが分かった。Pt の電子状態は半導体から Pt への電子移動に影響し、水素生成活性にも影響を与える。これまでの研究で、半導体から Pt 金属への電子移動は Pt 酸化物よりも高効率で起きることが報告されている。 <sup>2</sup>本系についても、フラックス法により作製することで半導体から Pt 金属への電子移動が促進し、活性が向上したと考えられる。

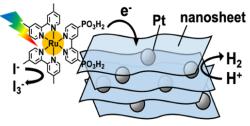


Figure 1. Ru(II)錯体修飾 HCa<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> ナノシートのモデル図

- 1) T. Oshima et al., J. Am. Chem. Soc. 2020, 142, 18, 8412.
- 2) X. Ren et al., ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017, 9, 35, 29687.