各種 Zn ポルフィリンを修飾した TiO_2 フォトアノードを用いた太陽光水素生成反応

（九大理化 [1]）○中島 直人 [1]・酒井 健 [1]・小澤 弘宜 [1]

Solar Hydrogen Production using TiO_2 Photoanode Modified with Various Zn Porphyrins

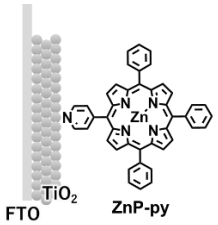
([1]*Department of Chemistry, Kyushu University*) ○Naoto Nakashima,[1] Ken Sakai,[1] Hironobu Ozawa[1]

Studies on the development of molecular-based photoelectrochemical cells for solar water splitting have been carried out in our group. Recently, we have successfully developed a photoelectrochemical cell promoting solar driven hydrogen production even under bias-free conditions although the external quantum yield is still low (1.2%). In this study, several novel zinc porphyrins having a single pyridyl anchor have been synthesized to improve the quantum yield for solar hydrogen production. In the case of the ZnP-py-modified TiO_2 electrode, ca. 0.35 mA/cm^2 of photocurrent density generates upon visible light irradiation, and hydrogen production proceeds with an almost quantitative Faradaic efficiency over 2 h of controlled potential electrolysis at the applied potential of 0 V vs. SCE. The performance of the TiO_2-based photoanode modified with zinc porphyrins with electron-withdrawing groups will be also reported.

Keywords：Solar hydrogen production, Zn porphyrin photosensitizer, Titanium dioxide

近年我々は、ピリジンアンカーを有する各種ポリピリジルルテニウム光増感錯体を化学修飾したメソポーラス TiO_2 電極をフォトアノードとして用いた分子性光電気化学セルによる太陽光水分解に関する研究を推進している [1)]。これらの分子性光電気化学セルは、犠牲還元剤(EDTA)の存在下においてフォトアノードのみに可視光照射を行うと、外部バイアスを印加していない条件下においてもカソード上において水素生成触媒反応が自発的に進行するという非常に興味深い機能を示すものの、その外部量子収率は 1.2%であり [2)]、飛躍的な効率向上が望まれる。

本研究では、ピリジンアンカーを有する各種亜鉛ポルフィリン光増感剤の合成とこれ用いたフォトアノードの作製、並びにその太陽光水素生成機能の評価を行った。左図の亜鉛ポルフィリン(ZnP-py)を化学修飾した TiO_2 電極をフォトアノードとして用いた光電気化学セルにおいては、疑似太陽光(λ > 410 nm)照射下において約 0.35 mA/cm^2 の光電流が得られ、0 V vs. SCE の印加電圧下における 2 時間の定電位電解ではカソード上において水素ガスがほぼ定量的に生成することが確認された。講演では、電子吸引性置換基を導入した新規亜鉛ポルフィリン用いた光電気化学セルに関する成果も合わせて報告する予定である。



1) H. Ozawa, K. Sakai, *AsiaChem*, **2021**, *2*, 80.
2) K. Morita, K. Sakai, H. Ozawa, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2019**, *2*, 987.

© The Chemical Society of Japan