

光触媒的水の完全分解反応を志向した新規二層溶液光反応系の開発

(東大院工) ○小笠原 優・山崎 康臣・西林 仁昭

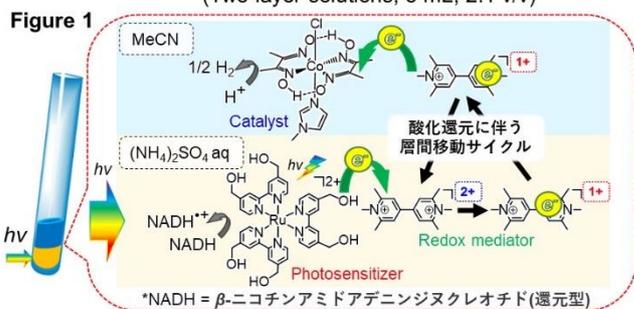
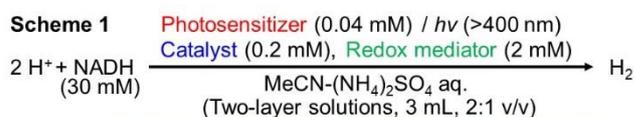
Development of a new photocatalytic system using two-layer solutions for water splitting (Graduate School of Engineering, The University of Tokyo) ○Masaru Ogasawara, Yasuomi Yamazaki, Yoshiaki Nishibayashi

Photocatalytic activation of small molecules, so-called *artificial photosynthesis*, has been widely studied. Photocatalytic water-splitting reactions are one of the most important reactions because they produce hydrogen, which is known as an energy carrier. In most of the reported systems for water splitting, separation membranes (e.g., glass membranes) have been used to suppress charge recombination processes caused when water oxidation and water reduction took place in the same reaction field.¹ In this study, we tried to construct a new photocatalytic system, where the reaction field for water oxidation and that for water reduction are separated using two-layer solutions produced by the salting-out effect and the reversible inter-layer transfer of redox mediators. In this presentation, we will report on results of photocatalytic water reduction, oxidation, and splitting reactions using the two-layer solutions system.

Keywords : *Artificial Photosynthesis; Water splitting; two-layer solutions system; Phase-Transfer; Redox Mediator*

光触媒的小分子活性化反応、いわゆる人工光合成は、近年活発に研究されている。その中の1つに水の酸化と還元を同時に行う「水分解反応」が挙げられ、光触媒的に進行させることで水から高エネルギーな水素を得ることができる。しかし、水の酸化反応と還元反応を同一の反応場で行った場合、電荷再結合が起こりやすく、従来の水分解反応系では、ガラス膜等の分離膜を用いて反応場を分離する必要があったり。そこで本研究では、二層溶液の上層と下層を異なる反応場として活用し、更に酸化還元に伴うレドックスメディエーターの可逆的な層間移動サイクルを用いることで、分離膜を用いることなく反応場が分離された新しい光触媒反応系の構築を試みた。

(NH₄)₂SO₄ 水溶液を用いて塩析効果を発現させることで、水の還元反応で汎用的に用いられる MeCN と水溶液の二層溶液を構築した。この二層溶液に対して、水溶性の高い Ru 光増感錯体、レドックスメディエーター (ビオローゲン誘導体(MV²⁺))、犠牲還元剤 (NADH) を加えたところ、いずれも選択的に水層(下層)へ分配された。この水溶液に対して可視光を照射したところ、光還元により MV²⁺が還元種(MV⁺)となり、水溶性の低減に伴って MeCN 層(上層)へ移動する様子が観測された。更にこの系に対して、上層へ選択的に分配される水素生成触媒 (Co 錯体) を添加したところ、



光触媒的な水素発生反応が進行した (Scheme 1, 触媒回転数 45)。この結果は、メディエーターの自発的な層間移動サイクルによって、還元剤の酸化反応と水の還元反応が異なる反応場で進行したことを示している (Figure 1)。発表では、光触媒的水の酸化反応、及び2つの半反応を組み合わせた水分解反応の試行結果も併せて報告する。

1) S. Fukuzumi, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 695.