

光増感剤を用いた人工光合成反応：水素ならびに過酸化水素合成を中心に

(阪市大院工) ○山田 裕介

Artificial Photosynthesis Utilizing Photosensitizers for Hydrogen and Hydrogen Peroxide Production (*Graduate School of Engineering, Osaka City University*) ○Yusuke Yamada

In order to realize a sustainable society, it is necessary to transform the conventional society structure that solely relies on fossil fuels into one that focuses on natural energy such as solar energy. However, sunlight intensity varies greatly with time and season so that energy leveling technology is required. From this viewpoint, artificial photosynthesis has been attracting much attention. This presentation will focus on the topics on hydrogen and hydrogen peroxide synthesis using artificial photosynthesis systems using photosensitizers.

Keywords : Artificial Photosynthesis; Hydrogen Peroxide; Hydrogen; Photosensitizer

持続発展可能な社会を実現するためには、これまでの化石燃料に依存したエネルギー社会構造を光エネルギーなどの自然エネルギーを中心としたものへと変革する必要がある。しかしながら太陽光は時間や季節による変動が大きいので、エネルギー平準化の技術が必要である。そのような観点から光エネルギーを利用して燃料となる高エネルギー化学物質の合成を行う人工光合成研究が注目されている。可視光応答型の光触媒系を構築する手軽な方法は、光増感剤とともに適当な触媒を利用する方法である。本講演では、水素または過酸化水合成系において、光増感剤と触媒が相互作用するのに適した触媒構造ならびに複合化のための触媒調製手法について紹介する。

人工光合成反応において鍵となる反応の1つが、光触媒的な水の酸化反応である。この反応に対してよく用いられている光増感剤の1つに $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (bpy = 2,2'-bipyridine)がある。これまで $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ を増感剤、過硫酸イオンを電子アクセプターに用いた水の光酸化反応系において、水の酸化触媒としてコバルトイオンを含むシアノ架橋金属錯体 $(\text{Co}^{\text{II}})_{1.5}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ が高い活性を示すことが示されてきたが、その理由については明らかとなっていなかった。我々はその理由がシアノ架橋錯体が多くの欠陥を持つ多孔構造を持つため、通常の金属酸化物などの固体触媒では利用することができない表面下層に含まれるコバルトイオンも $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ と接触でき、活性点として機能するためではないかと考えた (Fig. 1)¹⁾。この仮説を証明するためにコア-シェル構造を持つシアノ架橋錯体の利用を考えた。すなわち、活性がないナノ粒子コアの上に、コバルトイオンを含むシアノ架橋錯体のシェルを積層

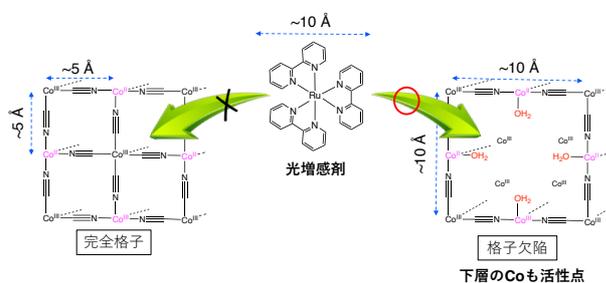


Fig. 1. The sizes of the photosensitizer and the window of defect sites in catalysts

させ、そのシェル厚みが活性に及ぼす影響を調べた。その結果、シェルの厚みが 7 nm と単層よりもかなり厚くなるまで触媒活性は向上しつづけたことから、光増感剤が触媒表面の下層にまで入り込むことでみかけの触媒活性を向上させていることが明らかとなった。この結果は、触媒の構造によっては、光増感剤の大きさが触媒活性に影響を与えることを示している。

次に光増感剤と水素発生触媒を近接固定化する触媒調製法について紹介する。光触媒的な水分解を可能とするためには、光増感剤と水の酸化触媒に加えてプロトン還元触媒を組み合わせて利用する必要がある。しかしながら、溶液中でこれら 3 つの化学種を混合するだけでは、電子移動が効率よく進まないため反応が進行しない。従って、適当な固体担体の表面に、電子移動が可能な配置でこれらの 3 つの化学種を固定化する必要がある。まずはカチオン性の有機光増感剤 (2-フェニル-4-(1-ナフチル)-1-メチルキノリニウムイオン($\text{QuPh}^+\text{-NA}$)) をカチオン交換サイトを持つ多孔性シリカ-アルミナ上に固定化した ($\text{QuPh}^+\text{-NA/Al-MCM-41}$)²⁾。 $\text{QuPh}^+\text{-NA/Al-MCM-41}$ をシュウ酸などの適当な電子源と水素発生触媒の前駆体となる白金錯体を含む水溶液に分散させ、光照射を行ったところ、Al-MCM-41 上で光励起された $\text{QuPh}^+\text{-NA}$ は電子源により還元され $\text{QuPh}^-\text{-NA}$ となった後、白金錯体を還元して白金ナノ粒子を生じさせることがわかった。このような触媒調製手法を用いることで固体表面で $\text{QuPh}^+\text{-NA}$ の近傍に水素発生触媒を固定化することが可能である。しかしながら、この方法では水の酸化触媒をさらに近接固定化させることが難しい。

そこで、新たな方法として光増感剤と触媒ナノ粒子を物理的に近接させるための方法を考えた。すなわち大きさが揃ったナノ粒子集合体の表面に光増感剤を固定化させた後、このナノ粒子と同じかそれより小さい大きさのナノ粒子触媒を混合し、集合化させる方法である(Fig. 2)³⁾。この方法を用いると光増感剤と複数の触媒ナノ粒子を近接させることが可能となる。

そこでシリカ-アルミナナノ粒子の表面にカチオン性の光増感剤を固定化した後、水素発生触媒である白金ナノ粒子ならびに水の酸化触媒である水酸化イリジウムナノ粒子を加えて集合化させた光触媒を調製した。この複合化触媒は、犠牲的な電子源あるいは酸化剤を共存させると光照射下で水素発生または酸素発生が可能であることが明らかとなった⁴⁾。

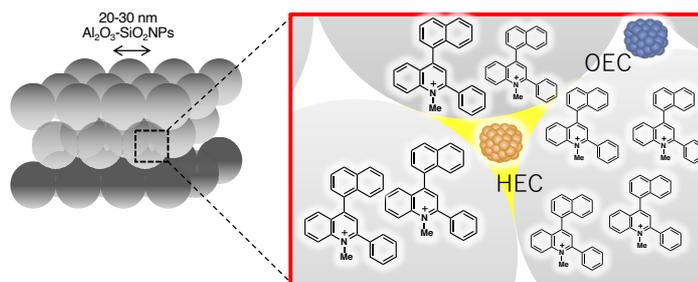


Fig. 2. Nanoparticles assembly for artificial photosynthesis

- 1) H. Tabe, A. Kitase, Y. Yamada, *Appl. Catal. B*, **2020**, 262, 118101.
- 2) Y. Yamada, H. Tadokoro, S. Fukuzumi, *Catal. Today* **2016**, 278, 303.
- 3) Y. Yamada, et al. *ChemPlusChem*, **2016**, 81, 521.
- 4) G. Sakamoto, H. Tabe, Y. Yamada, *Catalysts*, **2020**, 10, 1015.