

多層色素担持ニオブ酸光触媒とポリオキソメタレート電子伝達剤を組み合わせた光水素生成系の構築

(北大院総化¹・北大院理²・京大院工³) ○吉村修隆¹・吉田将己²・富田修³・阿部竜³・小林厚志²

Photocatalytic hydrogen production by dye-multilayered niobate nanoparticles in the presence of polyoxometalate electron mediator (¹Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University, ²Graduate School of Science, Hokkaido University, ³Graduate School of Engineering, Kyoto University) ○ Nobutaka Yoshimura,¹ Masaki Yoshida,² Osamu Tomita,³ Ryu Abe,³ Atsushi Kobayashi²

Solar water splitting has attracted considerable attention to generate H₂ as clean and renewable energy resource. In this study, to improve the electron transfer process from photosensitizers (PS) to electron donor (ED), we fabricated three types of Ru(II)-PS doubly layered the internally platinated layered niobium oxide Pt/K_xH_{4-x}Nb₆O₁₇ (LNO) with different surface functional groups: Zr⁴⁺, phosphonic acid, and non-functional group (**Zr-2Ru@LNO**, **P-2Ru@LNO**, and **2Ru@LNO**)¹. Photocatalytic H₂ generation experiments were carried out in the presence of K₆[SiV^{IV}W₁₁O₄₀] polyoxometalate as ED under blue LED light irradiation (pH = 3, λ = 470 nm) (Fig. 1). Interestingly, the photocatalytic H₂ evolution activity clearly depended on the surface structure. Details will be discussed.

Keywords : Solar water splitting; polyoxometalate; Layered metal oxide nanoparticle; Ru(II) photosensitizer; Multilayering

高効率な 2 段階励起型 (Z スキーム型) 光分解の実現には、電子伝達剤と光増感部間の一方向的かつ迅速な電子移動が必要である。本研究では Ru(II)光増感剤を層状ニオブ酸カリウムナノ粒子上(LNO)に二層固定化した光触媒ナノ粒子を用いて、表面に Zr イオンを露出させた系(**Zr-2Ru@LNO**)、ホスホン酸アニオンを露出させた系(**P-2Ru@LNO**)、無置換ビピリジン配

位子を露出させた系(**2Ru@LNO**)の 3 系を既報¹⁾に従って合成し、電子伝達剤として機能し得るポリオキソメタレート(POM)種 K₆[SiV^{IV}W₁₁O₄₀]を電子源とした光水素発生実験を行った(Fig. 1)。その結果、**Zr-2Ru@LNO**に対し、**P-2Ru@LNO**と**2Ru@LNO**は初期 1 時間において 3 倍以上の光水素発生量を示し、全ての POM 骨格中の V⁴⁺から V⁵⁺への 1 電子酸化を伴う量論的な水素生成が進行することが明らかとなった。これは [SiV^{IV}W₁₁O₄₀]⁶⁻から[SiV^VW₁₁O₄₀]⁵⁻への 1 電子酸化反応の反応性が、光触媒ナノ粒子の表面構造に強く依存しているためと考えられる。詳細は当日報告する。

1) **N. Yoshimura et al., ACS Appl. Energy Mater.** **2021**, *4*, 14352-14362.

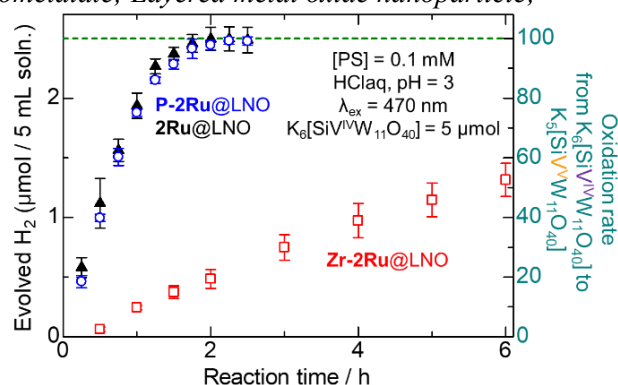


Fig. 1 Results of photocatalytic H₂ evolution by X-2Ru@LNO nanoparticles in 1 mM K₆[SiV^{IV}W₁₁O₄₀] aq.