

## メタルヘキサシアノフェレート種によるレドックスの酸化促進に基づいたZスキーム型可視光水分解の高効率化

(京大院工<sup>1</sup>) ○松岡 輝<sup>1</sup>・鈴木 肇<sup>1</sup>・坂本 良太<sup>1</sup>・富田 修<sup>1</sup>・阿部 竜<sup>1</sup>

Development of metal hexacyanoferrate cocatalysts for boosting oxidation of redox mediators in Z-scheme photocatalytic water splitting (<sup>1</sup>Graduate School of Engineering, Kyoto University) ○Hikaru Matsuoka,<sup>1</sup> Hajime Suzuki,<sup>1</sup> Ryota Sakamoto,<sup>1</sup> Osamu Tomita,<sup>1</sup> Ryu Abe<sup>1</sup>

Z-scheme water splitting systems with the  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  redox mediator have been extensively studied.<sup>1,2)</sup> However, the sufficiently effective  $\text{H}_2$  evolution photocatalyst employing an  $\text{Fe}^{2+}$  electron donor has been almost limited to Rh-doped  $\text{SrTiO}_3$ . In this study, we succeeded to activate TaON-based photocatalysts that have so far been regarded as inactive for  $\text{H}_2$  evolution from aqueous  $\text{Fe}^{2+}$  solutions. Photocatalytic  $\text{H}_2$  evolution over  $\text{ZrO}_2/\text{TaON}$  photocatalyst<sup>3)</sup> in the presence of  $\text{Fe}^{2+}$  was drastically enhanced by co-modification with indium hexacyanoferrate (InHCF) and Rh-Cr mixed oxide (RCO) reduction cocatalyst. A series of experiments confirmed that InHCF functioned as the effective cocatalyst for  $\text{Fe}^{2+}$  oxidation, which was responsible for enhanced  $\text{H}_2$  evolution. Z-scheme water splitting with an  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  redox mediator was established using the  $\text{ZrO}_2/\text{TaON}$  photocatalyst co-loaded with InHCF and RCO as an  $\text{H}_2$  evolution photocatalyst, combined with a  $\text{WO}_3$ -based  $\text{O}_2$  evolution photocatalyst. *Keywords* : Photocatalyst; Water splitting; Cocatalyst; Cyanoferrate; Prussian blue

Zスキーム型水分解系において、 $\text{H}_2$ 生成用と $\text{O}_2$ 生成用光触媒粒子間の電子伝達を担うレドックス対として、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ が広く検討されてきた<sup>1,2)</sup>。しかし、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 存在下において効率よく $\text{H}_2$ を生成できる光触媒は $\text{Rh}^{\text{III}}$ をドーピングした $\text{SrTiO}_3$ に限定され、 $\text{TaON}$ などの他の $\text{H}_2$ 生成用可視光応答型光触媒はこれまで本系に適用できなかった。

本研究では、インジウムヘキサシアノフェレート(InHCF)種を、 $\text{Fe}^{2+}$ の酸化サイトとして光触媒表面に担持することで、これまで $\text{Fe}^{2+}$ 存在下の $\text{H}_2$ 生成に不活性と見なされてきた光触媒を活性化できることを見出した。

例えば、本反応に活性を示さない $\text{ZrO}_2/\text{TaON}$ 光触媒<sup>3)</sup>の表面に、 $\text{H}_2$ 生成用助触媒として $\text{Fe}^{3+}$ の還元(逆反応)に低活性なRh-Cr混合酸化物(RCO)種を担持後、さらにInHCF種を担持すると $\text{H}_2$ 生成速度が劇的に向上した。RCOのみの担持ではほとんど活性を示さないことから、 $\text{Fe}^{2+}$ 酸化サイトとしてのInHCF種の担持が活性発現の鍵と言える。InHCFとRCOを共担持した $\text{ZrO}_2/\text{TaON}$ を $\text{H}_2$ 生成光触媒として、既存の $\text{O}_2$ 生成光触媒と組み合わせると、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 存在下でのZスキーム型水分解が高効率に進行した(Fig. 1)。

1) Kato, H.; Kudo, A. et al. *Chem. Lett.* **2004**, 33, 1348. 2) Abe, R.; Tang, J. et al. *Chem. Rev.* **2018**, 118, 5201. 3) Maeda, K.; Domen, K. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 132, 5858.

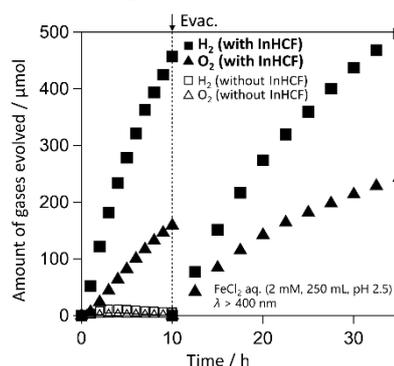


Fig. 1. Z-scheme water splitting using  $\text{ZrO}_2/\text{TaON}$  co-loaded with InHCF and RCO, and surface-treated  $\text{WO}_3$ .