



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Construction of Multimolecular Assembled Water Reduction Photocatalyst Nanoparticle for One-directional Electron Transfer [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	吉村, 修隆
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第15408号
Issue Date	2023-03-23
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/89844
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	YOSHIMURA_Nobutaka_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学位論文内容の要旨

博士の専攻分野の名称 博士（理学） 氏名 吉村 修隆

学位論文題名

Construction of Multimolecular Assembled Water Reduction Photocatalyst Nanoparticle for One-directional Electron Transfer

(一方向的な電子移動を志向した分子多層膜担持光水素発生ナノ粒子触媒系の開発)

太陽光と水からクリーンなエネルギー源である水素を生み出す太陽光水分解反応は、近年深刻化する環境・エネルギー問題の解決に資する反応として大きな注目を集めている。この光反応を高効率に駆動させるために、幅広い可視光吸収能及び十分な電子移動駆動力を確保可能な2段階励起型（Zスキーム型）光触媒が有望視されている。しかし今日に至るまで実用化に耐えられるほど高活性な光触媒は開発されておらず、酸素生成光触媒—伝達剤—水素生成光触媒それぞれの界面での逆電子移動過程をいかに抑制して一方向的な電子移動の実現を達成するかが大きな課題となっている。本研究では天然光合成系が複数の酸化還元可逆な電子伝達剤を連動させることで一方向電子移動を実現している事に着目し、光水素発生半導体触媒に対し、酸化還元電位が異なるRu(II)光増感剤分子を積層させ、触媒—光増感剤間の電荷分離効率の向上を図った。同時に光触媒表面の構造制御により分子間相互作用を積極的に利用することで、光増感剤—電子伝達剤間の電子移動効率の向上も目指した。(図1)。本論文は全九章で構成され、第一章では上記の研究背景と目的をまとめた。

第二章では光増感剤の多層化効果を確認するべく、水素発生触媒となるPt-TiO₂半導体ナノ粒子の表面に、それぞれRu(II)光増感剤をn層固定化したnRu@Pt-TiO₂ (n = 1~3)について、アスコルビン酸犠牲剤を電子源とした系で検討した。この条件では3Ru@Pt-TiO₂ < 1Ru@Pt-TiO₂ < 2Ru@Pt-TiO₂の順に活性が向上し、2Ru@Pt-TiO₂は20 mMのアスコルビン酸を全て酸化して水素生成に活用可能なことがわかった。

第三章では、電子伝達剤を利用したZスキーム型光触媒系の構築を目指し、nRu@Pt-TiO₂ (n = 1~3)について、酸化還元可逆なI⁻イオンを電子源として光水素発生活性を検討した(図2)。興味深いことに、第二章で述べたアスコルビン酸電子源条件下とは異なり、その活性は1Ru@Pt-TiO₂ < 2Ru@Pt-TiO₂ <

3Ru@Pt-TiO₂と光増感層数nが増えるほど高くなった。これはI⁻イオンからRu(II)光増感剤への電子供与過程が律速段階となり、Ru(II)光増感剤を多層化する際に用いているZr⁴⁺カチオンがI⁻イオンを静電相互作用により効果的に引き寄せているためと考えられる。

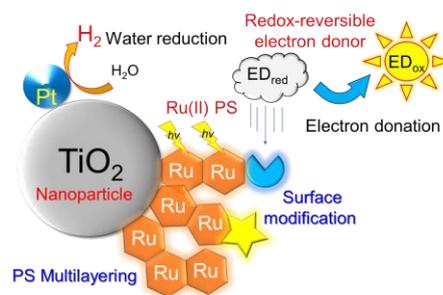


図1 本系の概略図

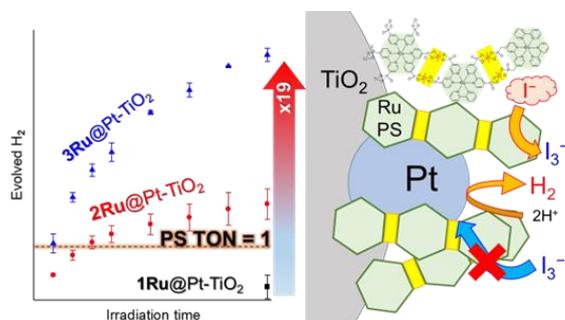


図2 nRu@Pt-TiO₂の光水素生成反応と表面構造の模式図

第四章ではI-イオンをより効果的に誘引する目的で、Zr⁴⁺カチオンを光触媒表面に露出させた光触媒 **ZrP-2Ru@Pt-TiO₂** を合成し、その光水素発生活性を検討した。**ZrP-2Ru@Pt-TiO₂** はホスホン酸基を露出させた **P-2Ru@Pt-TiO₂** や無置換ビピリジン配位子を露出させた **2Ru@Pt-TiO₂** よりも多量の水素を生成し、反応初期1時間の外部反応量子収率(*i*AQY)が1%に到達することがわかった (図3)。

第五章では水素生成光触媒能の表面金属イオン依存性を詳細に検討し、Hf⁴⁺やY³⁺に置換しても **ZrP-2Ru@Pt-TiO₂** と同等の活性を示すことを明らかとした。以上の結果から、光触媒表面に多価イオンを露出させる構造が静電的にI-イオンを誘引し、電子供与反応を促進する作用をもたらすことが示唆された。

第六章では、色素多層化と表面修飾を組み合わせた手法を他の材料へ適応するべく、アニオン性層状ニオブ酸(LNO)を用いた色素増感光触媒 **ZrP-2Ru@LNO** を合成した。担持体自身の電荷が異なるにもかかわらず、酸化チタン系同様に **ZrP-2Ru@LNO** の方が **P-2Ru@LNO** よりも高い活性を示した。電子源をI-イオンから[Co(bpy)₃]²⁺カチオン(bpy = 2,2'-bipyridine)に変更した場合には両者の活性は逆転し、[Co(bpy)₃]²⁺電子源を完全に一電子酸化するまで水素生成することも明らかとした (図4)。従って本手法はTiO₂以外にも適応可能であり、電子源に合わせた表面設計が高效率な電子供与を実現するための鍵であることが示唆された。

第七章では光触媒表面—電子伝達剤間により強固な静電相互作用を誘起するべく、6価アニオンであるポリオキソメタレート種 **M-POM (M = V^{IV}, Mn^{II})** を酸化還元可逆な電子源として、**ZrP-2Ru@LNO** により光水素発生反応を検討した。反応系中で **M-POM** は **ZrP-2Ru@LNO** 表面に固定化され、**M-POM** 濃度 1 mM という希薄な条件でも光水素発生反応を駆動させることに成功した。**Mn^{II}-POM** のほうが **V^{IV}-POM** よりも高活性であり、これはRu光増感剤—**V^{IV}-POM** 間でのエネルギー移動消光による失活が原因であることも突き止めた。

第八章ではエネルギー移動消光を抑制しつつ迅速な電子供与を実現する目的で、**ZrP-2Ru@Pt-TiO₂** 光触媒表面に対して、可視光を吸収せず一電子酸化された光増感剤から正孔受容可能な[Ru(CN)₆]⁴⁻ (**HCRu**)を固定化した **HCRu-DSP** を合成し、[Co(bpy)₃]²⁺電子源条件で光水素発生能を検討した。**HCRu-DSP** は色素増感酸化チタン系では現状の最高値である *i*AQY = 2.23%を示し、**HCRu** の正孔受容効果が光増感剤—電子伝達剤間の電子移動効率を向上させたことを明らかとした (図5)。

最後に第九章では本研究を総括した。光増感剤の多層化と表面構造の制御が、半導体—光増感剤間、光増感剤—電子伝達剤間の電荷分離効率を向上させ、光水素発生活性を単純な色素増感光触媒より劇的に向上できることを実証した。本系は多電子伝達材料や酸素発生系との連結によるさらなる活性向上の可能性を示唆しており、本研究の手法は他の色素増感光分解触媒へ広く応用可能な新戦略になり得る。

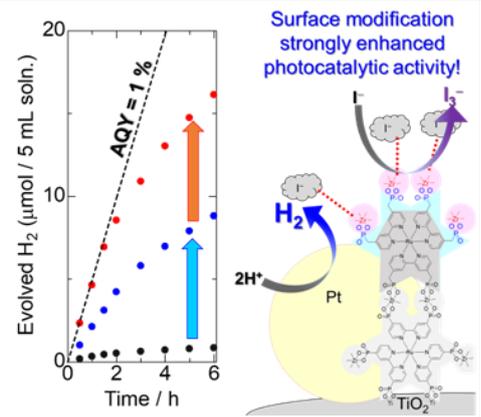


図3 **ZrP-2Ru@Pt-TiO₂** の光水素生成反応と表面構造の模式図

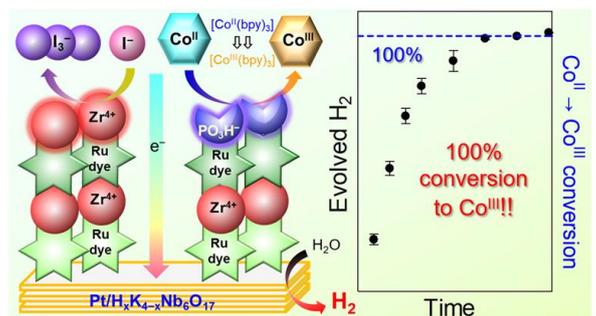


図4 **ZrP-**, **P-2Ru@LNO** の表面構造模式図と光水素発生反応

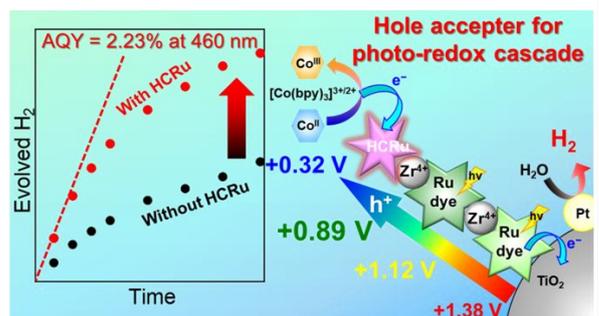


図5 **HCRu-DSP** の光水素発生反応と表面構造