

特別寄稿 1

種々の担体上での複合型光触媒水素発生系の構築

大阪市立大学大学院 工学研究科
教授

やまだ ゆうすけ
山田 裕介



大阪市立大学大学院 工学研究科
特任助教

たべ ひろやす
田部 博康



1. 緒言

2011年の東日本大震災での原発事故以来、自然エネルギーの有効活用に注目が集まっている。政府は電力の固定価格買い取り制度を作り、太陽光発電の普及を強力に推進した。しかし、7年経った現在では、この制度にいくつかの問題があることが指摘されている。その中の一つに発電量の変動幅が大きいことが挙げられており、一度に大量の電流が電力網に流れ込み、電圧や周波数が不安定化することを抑えるため、買い取りが拒否されるといった事例も報告されている。自然エネルギーから得られる電力を平準化するための方法として蓄電池を用いる方法が考えられるが、鉛蓄電池以外の蓄電池は繰り返し耐久性に問題があるのみならず、長時間のエネルギーの保存にも問題がある。すなわち、必ず自然放電があるので、せっかく貯蔵したエネルギーを長期間維持できない。蓄電池以外の自然エネルギー貯蔵方法の一つとして、自然エネルギーの中で最も賦与量の大きい光エネルギーを利用して水素などの高エネルギー化合物を合成して燃料とし、必要に応じて発電に用いる方法がある。これらの水素をはじめとする化学エネルギーは石油に代表されるように通常、年単位以上の長期貯蔵も可能であるといった特徴がある。

本多-藤嶋効果の発見以来、チタニアをはじめとする半導体型光触媒を用いて水を分解し水素を製造する方法が盛んに研究されており、我が国でも堂免や工藤らが数多くの成果を発表し世界をリードしている^{1,2)}。これらの半導体型光触媒の問題は、太陽光エネルギーの半分を供給している可視光に対する応答性が低いことにある。これは半導体型光触媒が多くの場合、金属酸化物でできており、その価電子帯が主に酸素の2p軌道でできているためである。すなわち、可視光応答性を上げるためにバンド幅を狭めると電子伝導帯の下端が下がり、プロトン還元に必要な還元力を得ることができなくなることを意味する³⁾。この問題を解決するために、阿部らは単独では水の光分解は行えないものの、水の酸化ならびにプロトン還元が可能な二種類の可視光応答性に優れた半導体型光触媒とそれらの間での電子のやりとりを媒介する電子メディエータからなるいわゆるZスキーム型の反応系を開発し、可視光応答性を向上させることに成功している⁴⁾。

さらに、光吸収と電荷分離、酸化・還元触媒を別々の化学種に担わせる光触媒水素発生系も報告されている。例えば、Grätzelらは、トリエタノールアミンなどの電子源の存在下で、光増感剤である $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ($\text{bpy}=2,2'$ -bipyridine)と白金(Pt)コロイド、電子メディエータとしてメチルピオローゲンを溶解させた水溶液に光照射することで水素発生が起こることを報告している⁵⁾。ここで電子メディエータを加えているのは、光励起された $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の失活を防ぎ、電荷分離寿命を延ばすためである。光増感剤として、福住らが開発した電子ドナー・アクセプター連結分子である9-メシチル-10-メチルアクリジニウムイオンや2-フェニル-4-(1-ナフチル)キノリニウムイオン(QuPh⁺-NA)を用いると、電子メディエータを加えなくとも効率的に光触媒水素発生反応が進行することを報告している⁶⁾。これは、これらの分子が非常に長い電荷分離寿命を持つためである。山田らは、これらの光増感剤を白金ナノ粒子のみならず、ルテニウムナノ粒子やニッケルナノ粒子と組み合わせることで光触媒水素発生系が構築できる事を報告している(図1)^{7,8)}。一方、光触媒酸素発生系は、過硫酸イオンを電子アクセプター、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ を光増感剤、酸化イリジウムナノ粒子を水の酸化触媒として用いることで構築できる。しかし、溶液中で $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ とPtコロイド、メチルピオローゲン、酸化イリジウムナノ粒子を混合して光照射を行っても水素も酸素も発生しない。これは溶液中ではプロトン還元触媒であるPtコロイドと水の酸化触媒である酸化イリジウムナノ粒子の間で容易に逆電子移動が進行することが理由の一つであると考えられる。このような逆電子移動を防ぐためには、適当な担体上で酸化触媒と還元触媒を近接させつつ、接触しない構造を作ればよい。このような構造を作るための第一歩として、種々の担体上で静電的相互作用を利用して光増感剤を固定化した後、その近傍に水素発生触媒を複合化するための触媒調製手法の開発ならびに調製条件の最適化を行ったので紹介する。

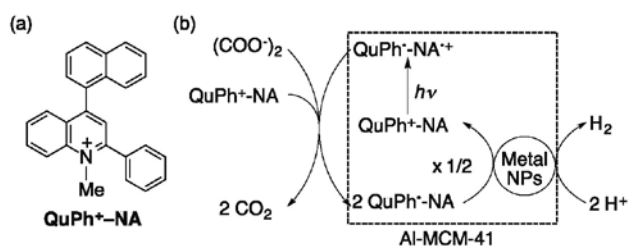


図1 (a) 2-フェニル-4-(1-ナフチル)キノリニウムイオンの構造と(b)これを利用した光触媒水素発生系の反応サイクル。Metal NPsは白金などの金属ナノ粒子¹⁰⁾。

2. 種々の担体を利用した光触媒水素発生系の構築

2.1 メソ多孔性シリカ-アルミナ担体

光増感剤として機能する2-フェニル-4-(1-ナフチル)キノリニウムイオン(QuPh⁺-NA)はカチオン性の分子であるので、シリカ-アルミナのようなカチオン交換サイトを持つ金属酸化物表面に安定に固定化できる^{9,10)}。そこで、まず、カチオン交換によりQuPh⁺-NAをメソ多孔性のシリカ-アルミナ(Al-MCM-41)に固定化することでQuPh⁺-NA/Al-MCM-41を調製した。その後、β-ニコチンアミドアデニンジヌクレオチド(NADH)またはシュウ酸イオンといった電子源とK₂PtCl₆のようなPtナノ粒子前駆体を溶解させた溶液にQuPh⁺-NA/Al-MCM-41を分散させ照射を行った。QuPh⁺-NAに照射するとナフタレン(NA)部位からキノリニウムイオン(QuPh⁺)部位への電子移動が進行し、QuPh⁺-NA⁺が生じる。NA⁺が電子源により還元されることでQuPh⁺-NAが生じる。このQuPh⁺-NAはPtCl₆²⁻を還元しPtナノ粒子を生じさせるので、QuPh⁺-NAから電子移動可能な距離にPtナノ粒子が固定化されることになる。実際、適当な時間、照射後の試料の透過型電子顕微鏡(TEM)像を観察したところ、担体全体に1 nm以下の非常に細かいPtナノ粒子が高分散で担持されており、光増感が可能であることがわかった(図2)¹⁰⁾。

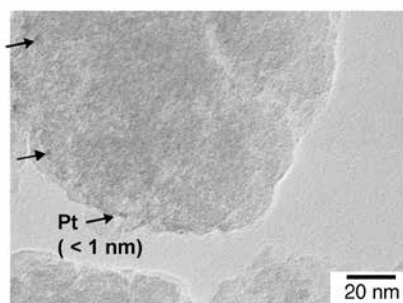


図2 Pt/QuPh⁺-NA/Al-MCM-41のTEM像。矢印の先に大きめのPtナノ粒子が見える¹⁰⁾。

QuPh⁺-NA/Al-MCM-41 (3.0mg, [QuPh⁺-NA] = 0.22 mM)を懸濁させたリン酸緩衝液(pH 4.5, 2.0 mL)に電子源であるシュウ酸イオン(50 mM)を溶解させ窒素置換

を行った。この懸濁液に含まれるPtCl₆²⁻イオンの濃度を0.014 mMから0.055 mMまで変化させながら照射を行ったところ、いずれの系においても光触媒的な水素発生が確認できた¹⁰⁾。初期の水素発生速度は、PtCl₆²⁻イオン濃度が高くなるにつれて速くなった(図3a)。しかし、水素発生量は、PtCl₆²⁻イオンの濃度が0.027 mMのときの方が0.055 mMのときよりも多くなった。これは、PtCl₆²⁻イオンの濃度が0.055 mMの系では反応が進行するにつれてPtナノ粒子が大きくなっていったためと考えられた。そこで、反応系に含まれるPtCl₆²⁻イオンの濃度を0.50 mMにまで上げて、Ptナノ粒子の粒子成長が起こりやすい状態として照射を行った。その結果、水素発生が全く起こらず、水素発生に適したPtナノ粒子サイズがあることを強く示唆する結果となった。次に、反応系にPtCl₆²⁻の代わりにポリマーで安定化させたPtナノ粒子を加えて照射を行った。このPtナノ粒子は均一系で用いた場合にはQuPh⁺-NAを光増感剤として光触媒水素発生が可能であることを確認しているが、Al-MCM-41上に固定化したQuPh⁺-NAとの組み合わせでは水素発生反応は進行しなかった。これはAl-MCM-41の細孔よりもPtナノ粒子のサイズが大きいため、光電子移動と還元の結果生じたQuPh⁺-NAから電子を受け取ることができなかつたためと考えられる。この結果は、QuPh⁺-NAが反応中に溶出せず、Al-MCM-41に固定化されたまま反応が進行していることも示している。

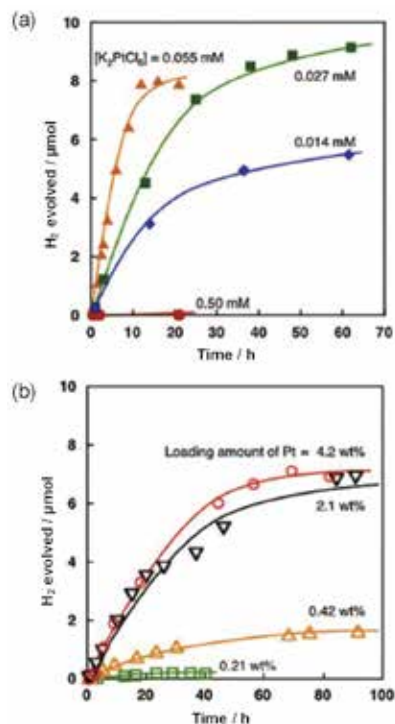


図3 (a) QuPh⁺-NA/Al-MCM-41 (3.0mg)に、PtCl₆²⁻イオン(0.014–0.50 mM)および電子源であるシュウ酸イオン(50 mM)を含むリン酸緩衝液(pH 4.5, 2.0 mL)中で照射を行ったときの水素発生量の経時変化。(b) 種々の濃度のPtナノ粒子を含浸法により導入したPt/Al-MCM-41に、カチオン交換でQuPh⁺-NAを担持させた複合型光触媒による水素発生量の経時変化¹⁰⁾。

さらに、Al-MCM-41 担体上で、 $\text{QuPh}^+\text{-NA}$ と Pt ナノ粒子が近接していない場合には光触媒的な水素発生が起らないことを確認するため、種々の濃度で含浸法により Pt ナノ粒子を担持した PtNP/Al-MCM-41 を調製し、カチオン交換で $\text{QuPh}^+\text{-NA}$ を担持させた複合触媒の光触媒活性を調べた (図 3b)¹⁰。その結果、Pt ナノ粒子を $\text{QuPh}^+\text{-NA}$ の近傍に光電着させた系で最も高い活性を示した PtCl_6^{2-} の濃度が 0.055 mM に相当する量の Pt ナノ粒子を担持した 0.21 wt% Pt 担持系では、ほとんど水素発生が見られなかった。これは、 $\text{QuPh}^+\text{-NA}$ と Pt ナノ粒子が近接した構造を取っていないためと考えられる。しかし、Pt ナノ粒子の担持量を増やすと徐々に活性が向上しはじめ、10 倍の 2.1 wt% を担持することで光電着法を用いて調製した触媒の 1/3 程度の水素発生速度で反応が進行した¹⁰。このことは、含浸法による Pt 担持量を増大させると担体上で $\text{QuPh}^+\text{-NA}$ と Pt ナノ粒子が近接して存在することが可能になることを示している。

Pt ナノ粒子の前駆体の種類が生成する触媒の活性に及ぼす影響についても調べた (図 4)¹⁰。その結果、負電荷を持つ前駆体である PtCl_4^{2-} ならびに PtCl_6^{2-} を用いた場合には高い活性が得られたのに対し、正電荷を持つ $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ では低い活性しか得られなかった。この結果には、シリカ-アルミナ担体の表面性質が大きく影響していると考えられる。すなわち、シリカ-アルミナの表面にはカチオン交換サイトが存在するので、正電荷を持つ $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ はカチオン交換サイトに吸着されてしまい、シリカ-アルミナ表面に固定化された $\text{QuPh}^+\text{-NA}$ に近づくことができず、Pt ナノ粒子を生じにくかったためと考えられる。また、 PtCl_6^{2-} を含む系に 2,2'-ビピリジン等を等量添加して得られた触媒の活性は非常に低いものとなった。これは、 PtCl_6^{2-} に 2,2'-ビピリジンが配位することで錯体の体積が大きくなり細孔内での移動が難しくなったため、Pt ナノ粒子が生じにくくなった結果と考えられる。

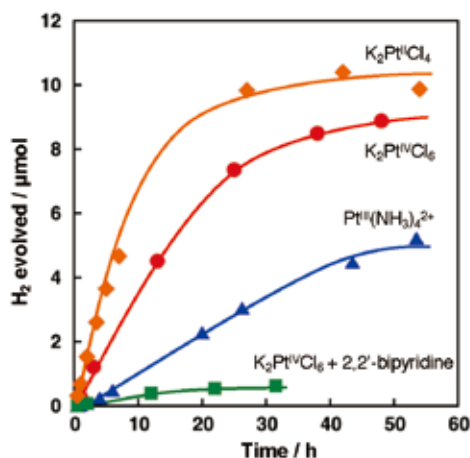


図 4 $\text{QuPh}^+\text{-NA}$ を吸着させたシリカアルミナに、負電荷を持つ Pt ナノ粒子の前駆体である PtCl_4^{2-} 、 PtCl_6^{2-} 、または正電荷を持つ $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ を触媒前駆体として導入した場合の複合型光触媒による水素発生量の経時変化¹⁰。

2.2 多孔性のシリカ-アルミナナノ粒子集合体担体

Al-MCM-41 のようなストレートチャンネルが寄せ集まったハニカム型構造の多孔体を担体とする場合、細孔径より大きなナノ粒子を担持するのは不可能である。しかし、均一系において $\text{QuPh}^+\text{-NA}$ を光増感剤として利用する光触媒水素発生系においては、水素発生触媒の構造を制御することで活性が大きく変化することが報告されている^{7,8}。例えば、ルテニウムや白金のナノ粒子では顕著な粒子サイズ依存性があり、最適な粒子サイズが存在する。また、白金ナノ粒子では外形依存性、ニッケルナノ粒子では結晶系依存性があるが、光電着で金属ナノ粒子をその場析出させる場合には、このような制御を行うことは困難である。もし、別途合成したナノ粒子触媒を内包できる多孔性担体があれば、より高活性な触媒が得られると期待できる。

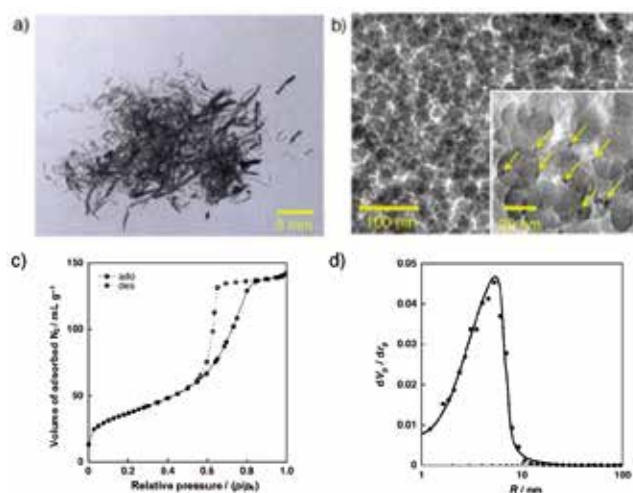


図 5 (a) 直径 20nm 程度のシリカ-アルミナナノ粒子を空气中で乾燥させることにより得たシリカ-アルミナナノ粒子集合体 (b) 白金ナノ粒子が内包されたシリカ-アルミナナノ粒子集合体の TEM 像 (c, d) 白金ナノ粒子が内包されたシリカ-アルミナナノ粒子集合体の窒素吸脱着等温線および BJH 法により算出した細孔径分布¹²。

粒子サイズが揃ったシリカなどの金属酸化物ナノ粒子は、適当な条件下で調製すると最密充填構造を持った集合体を得られる¹¹。このとき、これらのナノ粒子の間には粒子サイズに応じた間隙が生じる。例えば、直径が 20 nm の粒子を用いる場合、10 nm 程度の間隙ができるので、数 nm 程度の金属ナノ粒子を内包させることが可能である。そこで、直径 20 nm 程度のシリカ-アルミナナノ粒子の表面を光増感剤で被覆した後、このナノ粒子の分散溶液に直径 2 nm の Pt ナノ粒子の分散液を加え、空气中で乾燥させることにより集合体を形成させた¹²。得られたファイバー状の試料の写真を図 5a に示す。これを粉砕し、TEM による観察を行ったところ、シリカ-アルミナナノ粒子の間隙に Pt ナノ粒子が内包されている様子を確かめることができた (図 5b)¹²。この多孔体の液体窒素温度で

の吸脱着等温線はメソ多孔体に特徴的な type IV 型を示しており、この集合体が多孔体としての性質を持つことが明らかとなった (図 5c, 5d)。また、得られた比表面積から $\text{QuPh}^+\text{-NA}$ の被覆率を計算すると、おおよそ 1 であり、シリカ-アルミナナノ粒子の表面がほぼ $\text{QuPh}^+\text{-NA}$ で覆われていることがわかった¹²⁾。

この Pt ナノ粒子を内包した $\text{QuPh}^+\text{-NA}$ 担持シリカ-アルミナナノ粒子集合体 (5.0 mg) を NADH (20 mM) を含むフタル酸緩衝液 (pH 4.5, 2.0 mL) に分散させ、光照射を行ったところ、継続的な水素発生が確認できた (図 6)¹²⁾。このようなシリカ-アルミナナノ粒子集合体は粒子間に化学結合があるわけではないので、長時間の安定性が心配である。そこで、水素発生が収まったところで電子源である NADH を追加し、その安定性を調べた。その結果、4 回目、48 時間までの繰り返しで水素発生が確認できた¹²⁾。これは Al-MCM-41 を担体とした系よりも長寿命であり、集合体であっても安定性に大きな問題はないと考えられる。また、Pt ナノ粒子を含まない $\text{QuPh}^+\text{-NA}$ 担持シリカ-アルミナナノ粒子の集合体を PtCl_6^{2-} を含む溶液に浸漬し、光電着により Pt ナノ粒子を析出させた複合型光触媒を調製し、その触媒活性を調べた。その結果、Pt ナノ粒子を複合化した触媒とはほぼ同じ水素発生速度、収率であったことから、Pt ナノ粒子を内包した $\text{QuPh}^+\text{-NA}$ 担持シリカ-アルミナナノ粒子集合体においても $\text{QuPh}^+\text{-NA}$ と Pt ナノ粒子の距離は十分に近接していることがわかった (図 7)¹²⁾。また、 $\text{QuPh}^+\text{-NA}$ 担持シリカ-アルミナナノ粒子集合体を Pt ナノ粒子を含む溶液中で光照射を行ったが、あらかじめ複合化させたものの半分程度の水素発生速度、水素発生量しか得られなかったことから、シリカ-アルミナナノ粒子の集合体構造は反応中も保持されていると考えられる¹²⁾。

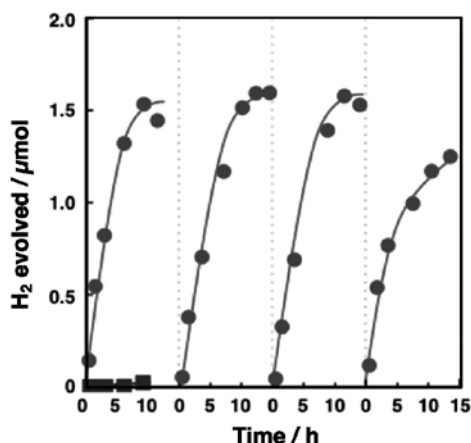


図 6 白金ナノ粒子を内包した $\text{QuPh}^+\text{-NA}$ 担持シリカ-アルミナナノ粒子集合体 (5.0mg) を NADH (20mM) を含むフタル酸緩衝液 (pH4.5, 2.0mL) に分散させ可視光を照射した際の繰り返し反応における水素発生量の経時変化 (●)。通常のメソポーラスシリカ-アルミナ担体を用いた系の結果を比較として示す (■)¹²⁾。

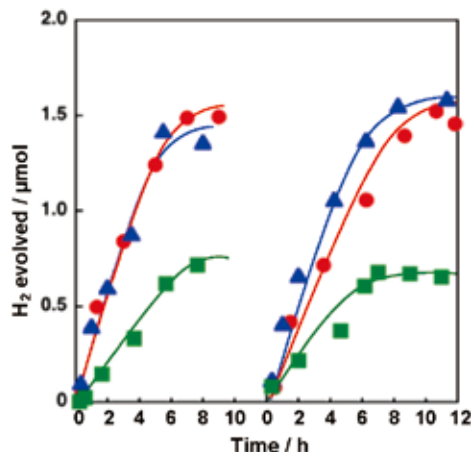


図 7 白金ナノ粒子を内包した $\text{QuPh}^+\text{-NA}$ 担持シリカ-アルミナナノ粒子集合体 (●)、光電着により白金ナノ粒子を析出させた $\text{QuPh}^+\text{-NA}$ 担持シリカ-アルミナナノ粒子集合体 (▲)、 $\text{QuPh}^+\text{-NA}$ 担持シリカ-アルミナナノ粒子集合体と白金ナノ粒子の混合分散液 (■) を、NADH (20 mM) を含むフタル酸緩衝液 (pH 4.5, 2.0 mL) に分散させ可視光を照射した際の水素発生量の経時変化¹²⁾。

2.3 多孔性蛋白質結晶を利用した担体

2.1、2.2 では、シリカ-アルミナが持つカチオン交換能を利用してカチオン性の光増感剤を固定化した。もし、アニオン交換能や疎水的相互作用なども利用することができ、しかも、それらを空間内で任意に配置することができれば、より効率的な光触媒水素発生系を構築することができる。鶏卵の卵白から得られるリゾチームと呼ばれる蛋白質の結晶は、内部に溶媒チャンネルと呼ばれる多くの空孔を持つことが知られている (図 8a, 8b)¹³⁾。この空孔にはリジンやアルギニンのアミノ基や、アスパラギン酸のカルボキシ基など、正負それぞれの電荷を持つ官能基が周期的に配置されている。そこで、この多孔性の蛋白質結晶を担体として利用して、アニオン性であるためシリカ-アルミナには吸着されなかったローズベンガル (RB) を固定化し、 PtCl_6^{2-} と複合化させた光触媒水素発生系の構築を試みた (図 8c, 8d)¹³⁾。その際、蛋白質結晶を水に不溶とするため、蛋白質どうしをつなぐ架橋化処理を行った。また、これまでにローズベンガルを光増感剤として用いる均一系の光触媒水素発生反応系では、電子メディエータが存在しなくとも光触媒的な水素発生反応が可能であることが報告されているので、RB と Pt ナノ粒子を複合化させれば光触媒水素発生系が得られる¹³⁾。

1.0 mM の RB を含む溶液に、架橋化処理したリゾチーム結晶 100 mg を浸漬したところ、RB に由来する 548 nm の吸光度が減少した¹³⁾。この吸光度の減少から吸着量を求めたところ、リゾチーム 1 分子あたり 0.64 の RB が吸着していることがわかった。この結果は蛍光 X 線で決定した RB の吸着量 0.45 ともおおよそ一致している¹³⁾。次に、この RB を吸着させたリゾチーム結晶を 10 mM の H_2PtCl_6

を含む緩衝溶液に浸漬させ、十分に吸着が起こったことを確認した後、単結晶 X 線構造解析を行った¹³⁾。その結果、PtCl₆²⁻ 由来の化学種の吸着サイトは 2カ所あることがわかった (図 9a, 9b)。1つ目の吸着サイトでは Cl⁻ 配位子が一つ外れて PtCl₅⁻ の形となり、空いた配位座にヒスチジン残基の側鎖が配位していた (図 9c)。もう一つは PtCl₆²⁻ の形のまま、リジン残基の側鎖と相互作用していた (図 9d)。RB の吸着部位は明らかとならなかったが、おそらく、3つのアルギニンのグアニジノ基との相互作用が可能な溶媒チャンネル内の特定の部位に吸着しているものと考えられる。もし、この位置に RB が吸着されていれば、2つの PtCl_n⁴⁻ⁿ (n = 5, 6) と相互作用が可能であり、複合型の光触媒水素発生系を構築することができる。そこで、RB を吸着させたリゾチーム結晶を H₂PtCl₆ (0.1 mM) と NADH (10 mM) を含む pH 8.0 の緩衝液 (2.0 mL) に分散させ、光照射を行った¹³⁾。その結果、光照射により誘導期を伴って水素発生が確認できた (図 10a)。NADH の使用量に基づいて計算した収率は 85% と高いものであった。一方、この反応系で水素発生が収まった後に、電子源である NADH を適宜追加したところ、3回目まで水素発生が見られたが、徐々に活性が低下しており、3回目の反応収率は 35% にとどまった (図 10b)。リゾチーム結晶自体の構造変化は確認されないことから、活性の低下は光増感剤の劣化に起因すると考えられる。

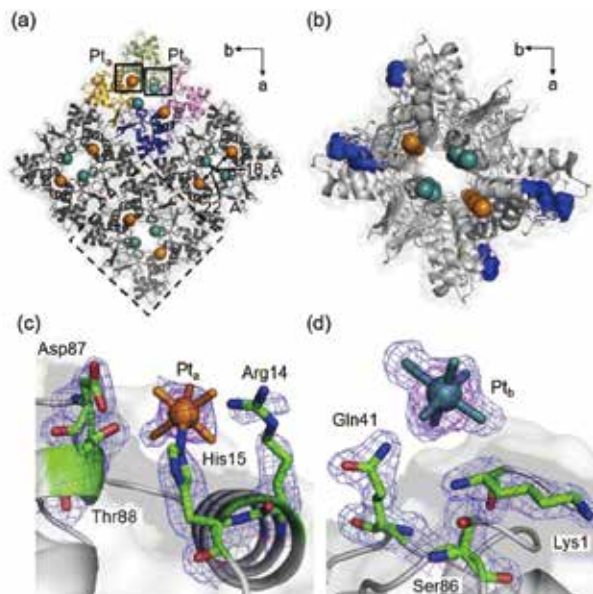


図 9 (a, b) PtCl₆²⁻ を吸着させた正方晶リゾチーム結晶の単位格子構造および点線部位の拡大図。白金イオンを球で、RB の吸着部位を青で示す。(c) ヒスチジン残基の側鎖が配位した PtCl₅⁻ 周辺の構造。(d) リジン残基の側鎖と相互作用した PtCl₆²⁻ の構造¹³⁾。

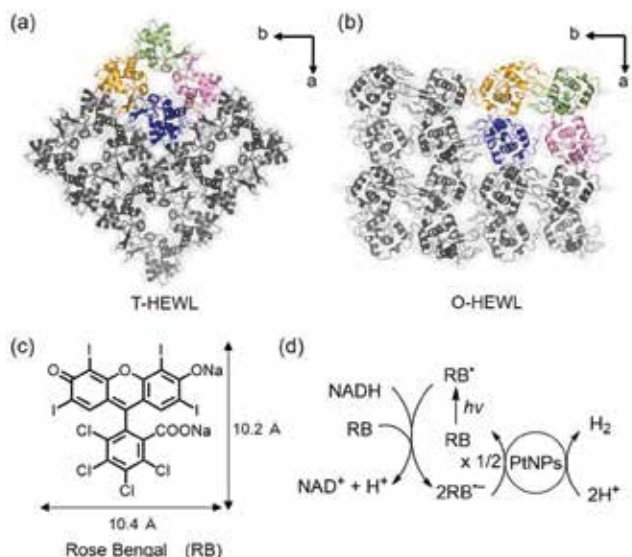


図 8 鶏卵卵白リゾチームから得られる (a) 正方晶 (T-HEWL) および (b) 斜方晶 (O-HEWL) の多孔性結晶。(c) ローズベンガル (RB) の構造。(d) NADH を電子源とする RB、Pt ナノ粒子を複合化させた光触媒による水素発生反応の機構¹³⁾。

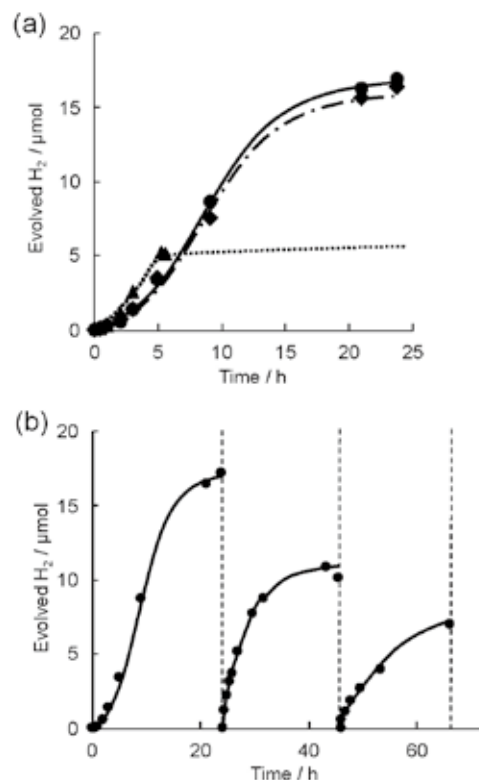


図 10 (a) RB を吸着させた正方晶リゾチーム結晶 (●)、斜方晶リゾチーム結晶 (◆) および RB のみ (▲) を H₂PtCl₆ (0.1mM) と NADH (10mM) を含む pH8.0 の緩衝液 (2.0mL) に分散させ、光照射を行った際の水素発生量の経時変化。(b) 正方晶リゾチーム結晶を担体として用いた場合の、3回の繰り返し反応における水素発生量の経時変化¹³⁾。

2. 4 光酸化能を持つ半導体光触媒との複合化

最後に、光酸化能を持つ半導体光触媒のナノシートを担体とする光触媒水素発生系を紹介する。これまで述べてきた光増感剤を用いる反応系の問題点の一つは、水素発生に犠牲的な電子源が必要なことである。この犠牲的な電子源をなくすためには水を酸化する必要があるため、光増感剤、水素発生触媒に加えて水の酸化触媒とも複合化しなければならない。

$K_4Nb_6O_{17}$ は層状の構造を持つ光半導体であり、紫外光照射下で水を酸化し酸素を発生させることができる。 $K_4Nb_6O_{17}$ はテトラ (*n*-ブチル) アンモニウムカチオンを含む溶液中に浸漬することにより、層が剥離しニオブ酸ナノシート (niobate-NS) となる (図 11)¹⁴⁾。この niobate-NS はカチオン交換能を持つため、その表面に $QuPh^+-NA$ を担持できる ($QuPh^+-NA/niobate-NS$)。電子源としてシュウ酸 (50 mM) を含む水溶液 (pH 1.6) に $QuPh^+-NA/niobate-NS$ (10.5 mg) を懸濁させた後、 K_2PtCl_4 (2.5 - 40 μM) を溶解させ光照射を行った¹⁵⁾。いずれの系においても光照射により水素発生が観測された。最も活性が高かったのは K_2PtCl_4 の濃度が 10 μM のときで、1.2 $\mu mol h^{-1}$ の速度での水素発生が確認された。 K_2PtCl_4 の濃度が 10 μM より高くなると徐々に水素発生速度は低くなり、40 μM のときには、ほぼ水素発生は観測されなかった。これは、シリカ-アルミナを担体とした場合と同様の傾向であり、生成する Pt ナノ粒子に最適なサイズがあるためと考えられる。

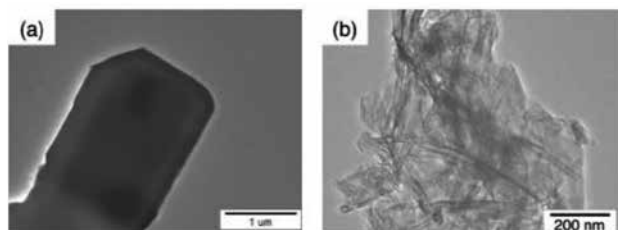


図 11 (a) $K_4Nb_6O_{17}$ 結晶および (b) 剥離したニオブ酸ナノシート (niobate-NS) の透過型電子顕微鏡像¹⁵⁾。

電子源として使用しているシュウ酸は、溶液の pH により化学種が異なる。pH が 4.3 以上であれば概ねジアニオンとなり、pH が 1.3 から 4.3 の間であるときには主にモノアニオン、pH が 1.3 以下であれば中性のシュウ酸となる¹⁶⁾。熱力学的な観点からは、水素発生反応は系の pH が低く H^+ 濃度が高い方が有利であるが、シュウ酸の電子供与能は系の pH が 4.3 以上でジアニオン化しているときの方が高い¹⁶⁾。実際、シリカ-アルミナを担体として調製した複合化触媒では、pH 4.5 以上でないと水素発生反応は起こらない¹⁶⁾。しかし、niobate-NS を担体として複合化した PtNP/ $QuPh^+-NA/niobate-NS$ を用いると、pH 0.9 の溶液中でも光触媒的な水素発生が進行することがわかる (図 12)¹⁵⁾。これは niobate-NS が持つ高い光酸化活性のお

かげで、より酸化が難しい中性のシュウ酸を電子源として利用することができたためである。すなわち、光触媒反応が図 13 に示すような Z-スキーム型の反応機構で進行したと考えられる¹⁵⁾。

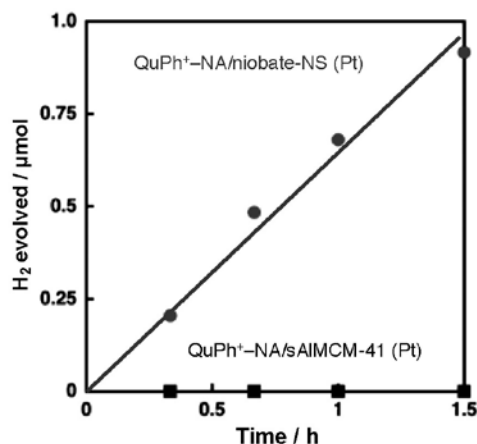


図 12 niobate-NS (●) または Al-MCM-41 (■) を担体として白金ナノ粒子、 $QuPh^+-NA$ を複合化した複合型触媒による pH 0.9 の水溶液中での光触媒反応における水素発生量の経時変化¹⁵⁾。

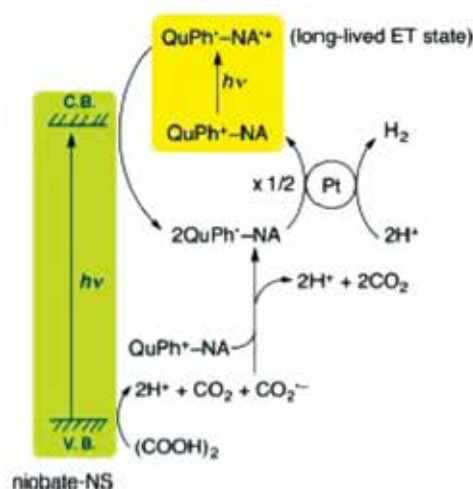


図 13 中性のシュウ酸を電子源として利用した、Z-スキーム型の反応機構による光触媒水素発生反応¹⁵⁾。

3. 結言

これまで主に溶液中で用いられてきた光増感剤と水素発生触媒を、種々の担体上で機能的に複合化するための触媒調製手法ならびに高活性な触媒を得るために必要な条件について、我々が行ってきた研究をまとめた。これらの研究により得られた成果は、将来、優れた可視光応答性を持つ光増感剤を水の酸化触媒および還元触媒と複合化するために重要である。これまでのところ、半導体型光触媒の持つ強い酸化力を利用できる系と複合化することは

できたが、水を電子源とする水素発生反応は未だ実現できていない。しかし、近い将来、これらの知見を元に水を電子源とする優れた複合型の光水素発生触媒が生み出されると考えている。

謝辞

ここに記しました研究成果の一部は、2016年度 ENEOS 水素基金の助成により行われた研究によるものです。また、多くは福住俊一大阪大学名誉教授ならびに大阪大学、大阪市立大学の学生との共同研究によるものです。この場を借りて深く感謝いたします。

— 参考文献 —

- 1) Chen, S., Takata, T. & Domen, K.; Particulate Photocatalysts for Overall Water Splitting. *Nat. Rev. Mater.*, *2*, 17050 (2017).
- 2) Kudo, A. & Miseki, Y.; Heterogeneous Photocatalyst Materials for Water Splitting. *Chem. Soc. Rev.*, *38*, 253-278 (2009).
- 3) Scaife, D. E.; Oxide Semiconductors in Photoelectrochemical Conversion of Solar Energy. *Solar Energy*, *25*, 41-54 (1980).
- 4) Wang, Y, Suzuki, H., Xie, J., Tomita, O., Martin, D. J., Higashi, M.; Kong, D., Abe, R. & Tang, J.; Mimicking Natural Photosynthesis: Solar to Renewable H₂ Fuel Synthesis by Z - Scheme Water Splitting Systems. *Chem. Rev.*, *118*, 5201-5241 (2018).
- 5) Kalyanasundaram, K., Kiwi, J. & Grätzel, M.; Hydrogen Evolution from Water by Visible Light, a Homogeneous Three Component Test System for Redox Catalysis. *Helv. Chim. Acta*, *61*, 2720-2730 (1978).
- 6) Fukuzumi, S., Kotani, H., Ohkubo, K., Ogo, S., Tkachenko, N. V. & Lemmetyinen, H.; Electron-Transfer State of 9-Mesityl-10-methylacridinium Ion with a Much Longer Lifetime and Higher Energy Than That of the Natural Photosynthetic Reaction Center. *J. Am. Chem. Soc.*, *126*, 1600-1601 (2004).
- 7) Yamada, Y., Miyahigashi, T., Kotani, H., Ohkubo, K. & Fukuzumi, S.; Photocatalytic Hydrogen Evolution under Highly Basic Conditions by Using Ru Nanoparticles and 2-Phenyl-4- (1-naphthyl) quinolinium Ion. *J. Am. Chem. Soc.*, *133*, 16136-16145 (2011).
- 8) Yamada, Y., Miyahigashi, T., Kotani, H., Ohkubo, K. & Fukuzumi, S.; Photocatalytic Hydrogen Evolution with Ni Nanoparticles by Using 2-phenyl-4- (1-naphthyl) quinolinium Ion as a Photocatalyst. *Energy Environ. Sci.*, *5*, 6111-6118 (2012).
- 9) Yamada, Y., Tadokoro, H. & Fukuzumi, S.; Hybrid H₂-evolution Catalysts: *in-situ* Formation of H₂-evolution Catalysts from Metal Salts inside the Mesopores of Silica-alumina Supporting an Organic Photosensitizer. *RSC Adv.*, *3*, 25677-25680 (2013).
- 10) Yamada, Y., Tadokoro, H. & Fukuzumi, S.; An Effective Preparation Method of Composite Photocatalysts for Hydrogen Evolution Using an Organic Photosensitizer and Metal Particles Assembled on Alumina-silica. *Catal. Today*, *278*, 303-311 (2016).
- 11) Naqshbandi, M. Canning, J., Gibson, B. C., Nash, M. M. & Crossley, M. J.; Room Temperature Self-Assembly of Mixed Nanoparticles into Photonic Structures. *Nat. Commun.*, *3*, 1182 (2012).
- 12) Yamada, Y., Tadokoro, H., Naqshbandi, M., Canning, J., Crossley, M. J., Suenobu, T. & Fukuzumi, S.; Nanofabrication of a Solid-State, Mesoporous Nanoparticle Composite for Efficient Photocatalytic Hydrogen Generation. *ChemPlusChem*, *81*, 521-525 (2016).
- 13) Tabe, H., Takahashi, H., Shimoi, T., Abe, S., Ueno, T. & Yamada Y.; Photocatalytic Hydrogen Evolution Systems Constructed in Cross-Linked Porous Protein Crystals. *Appl. Catal. B*, *237*, 1124-1129 (2018).
- 14) Maeda, K., Eguchi M., Youngblood W. J. & Mallouk T. E.; Niobium Oxide Nanoscrolls as Building Blocks for Dye-Sensitized Hydrogen Production from Water under Visible Light Irradiation. *Chem. Mater.*, *20*, 6770-6778 (2008).
- 15) Yamada, Y., Nomura, A., Tadokoro, H. & Fukuzumi, S.; A Composite Photocatalyst of an Organic Electron Donor-acceptor Dyad and a Pt Catalyst Supported on Semiconductor Nanosheets for Efficient Hydrogen Evolution from Oxalic Acid. *Catal. Sci. Technol.*, *5*, 428-437 (2015).
- 16) Yamada, Y., Miyahigashi, T., Ohkubo, K. & Fukuzumi, S.; Photocatalytic Hydrogen Evolution from Carbon-neutral Oxalate with 2-Phenyl-4- (1-naphthyl) quinolinium Ion and Metal Nanoparticles. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, *14*, 10564-10571 (2012).