

# 酸化チタンフリー水分散性光触媒による水素製造

所属：東京都立大学都市環境科学研究科環境応用化学域

助成対象者：久保 由治

## 概要

再生可能エネルギー由来の水素製造が、新たな社会システムを支えるクリーンエネルギーとして注目されている。酸化チタンに代表される酸化物半導体を利用した光分解は低コスト水素製造技術として盛んに検討されている。しかしながら、大きなバンドギャップ（～3.2 eV）に加えて水との親和性が低い欠点が指摘されている。本研究では、色素増感型光触媒の素子要件を整理し、酸化チタンに代表される無機半導体を用いない水分散型光触媒系の創製をおこなった。光触媒基体としてポロネート自己組織体（**BP**）はベンゼン-1,4-ジボロン酸とペンタエリスリトールとの逐次的脱水縮合反応から容易に調製された。増感機能を持つ亜鉛ポルフィリンで誘導したポリエチレンイミン（**PorPEI**）と Pt ナノ粒子を **BP** 表面に担持させた。得られた分子系（**PorPEI/Pt@BP**）は、アスコルビン酸を添加したリン酸緩衝液（pH = 3.6）に分散させ、Xe ランプ（ $\lambda > 400 \text{ nm}$ ,  $100 \text{ mW cm}^{-2}$ ）照射下で水素発生の評価をおこなった。その結果、 $0.28 \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$  の水素が観測され、光触媒としての可能性を見出した。

## abstract

Considering global warming and climate change stemmed from the production of greenhouse gasses, the use of solar energy to produce hydrogen from water is desirable and profitable method. Although metal oxides semiconductors such as  $\text{TiO}_2$  have been extensively studied toward this end, drawback of low light harvesting properties and low water-compatibility has been

pointed out. In this study, new photocatalytic systems based on boronate self-assembles (BP) as the platform have been developed, where porphyrin-based sensitizer and Pt co-cocatalyst were embedded on the surface with polyethyleneimine. The photocatalytic activity was investigated in the presence of ascorbic acid as a sacrificial agent in aqueous phosphate buffer solution (pH 3.6) under irradiation with  $\lambda > 400$  nm using a 300 W Xe lamp at  $100 \text{ mW cm}^{-2}$ . After 5 h irradiation,  $0.28 \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$  of hydrogen production efficiency was obtained.

## 研究内容

### 「研究背景」

再生エネルギー由来の  $\text{CO}_2$  フリー水素が、新たな社会システムを支えるエネルギーとして注目されている<sup>1)</sup>。太陽光は再生可能エネルギーの中でも膨大であるが、エネルギー密度が低いという欠点があり、その利用に向けて革新的な技術開発が希求されている。酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) のような半導体光触媒を利用した水の直接分解による水素製造は、低コスト水素製造技術として魅力があるものの、太陽光-水素変換効率が 1~2%に過ぎず、次の欠点が指摘されている。(a) ホール/電子の分解効率が低い；(b) 可視光を吸収できない；(c) 水との親和性が低い。これらの欠点を補うために、光捕集性の向上を目指して複数の可視応答型光触媒を組み合わせた二段階励起機構 (Z-Scheme) が盛んに検討されている。しかし、無機材料のリサイクル性や加工性を勘案すると、有機物の使用は有効である。また、可視光吸収型の有機半導体の適用が加速しているものの、低効率な水素発生能に留まる。これはバンドギャップ狭小化に伴う電荷再結合のためで、光捕集効率の向上には限界がある。最近では、微孔性ポリマー、トリアジン型構造体、共有結合性有機構造体等を含む有機高分子材料が検討されており、光誘起電荷分離能・水分散性・比表面積等が水素発生効率を決める重要な因子となっている。我々は、 $\text{TiO}_2$  の属性を考慮し、有機色素をその表面に化学吸着させることによって光捕集性の向上を目指した色素増感型光触媒 (DSP) の調製をおこなってきた。光励起下、増感色素から  $\text{TiO}_2$  伝導帯への電子注入効率が光触媒活性を決定する重要な因子の一つとなり、競争的に起こる増感色素の基底状態へ向けた逆電子移動を抑える工夫が求められている。

「目的」

有機材料は環境調和型のリサイクル性や加工性が見込まれる点で優位性がある。本研究では、色素増感光触媒システムの構築に求められる要件を整理し、光捕集特性、励起状態におけるキャリア発生特性、及び還元的水素発生能を増感色素と還元触媒 (Pt) に担わせ、それらを水分散性と大きな比表面積をもつ有機物基体に担持させる光触媒系を提案することを目的とした。これを、犠牲試薬を溶解させた水溶液に分散させ、可視光照射に基づく水素発生量を定量した。

「結果」

固体分散性を有する触媒基体の調製をおこなった。助成対象者らのこれまでの研究より、ベンゼン-1,4-ジボロン酸とペンタエリスリトールとの逐次的脱水縮合反応から得られるポリマーが自己組織単分散性粒子を形成し、その表面に金属ナ

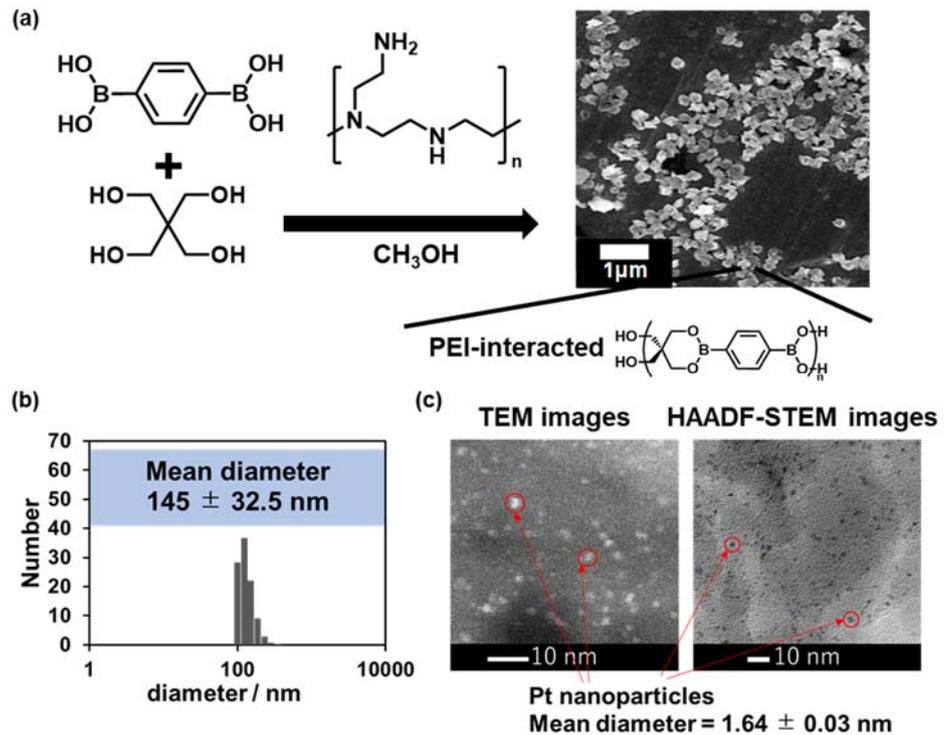


図 1. PEI 存在下ボロネート粒子の合成 (a) と粒径分布 (b). (c) Pt の担持.

ノ粒子の固定化がグリーン触媒機能の発現に有効であることを見出している<sup>2)</sup>。また、構成ポリマー末端の水酸基が水中での安定分散性に寄与するばかりでなく、表面修飾分子の固定化 (化学吸着) に機能する。ナノ細孔を有する花卉状粒子形状から大きい比表面積が見込まれ、目的とする光触媒系のプラットフォームに対して有利な性質をもつ。しかしながら、そのゼータ電位は負の値になり、水素発生型還元触媒として想定している白金 (Pt) の担持に対して、ヘキサクロリド白金酸イオンを用いる析出還元法の適用は困難と判断した。そこで、ポリエチレンジアミン (PEI) を共存下で当該脱水縮合反応をおこなった (図 1a)。その結果、粒径 145 nm のボロネート粒子 (BP) を得た (図 1b)。そのゼータ電位は 51.5 mV と算出された。そこで、PEI 被覆

BP に  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  を用いて還元剤で処理した結果、平均粒径 1.64 nm の Pt ナノ粒子の担持に成功した (図 1c)。次に BP 基体上に化学吸着させる増感剤の合成をおこなった。BP の表面は、構成ポリマー末端のペンタエリスリトール由来のアルコール性水酸基の存在が示唆されたので、ボロン酸

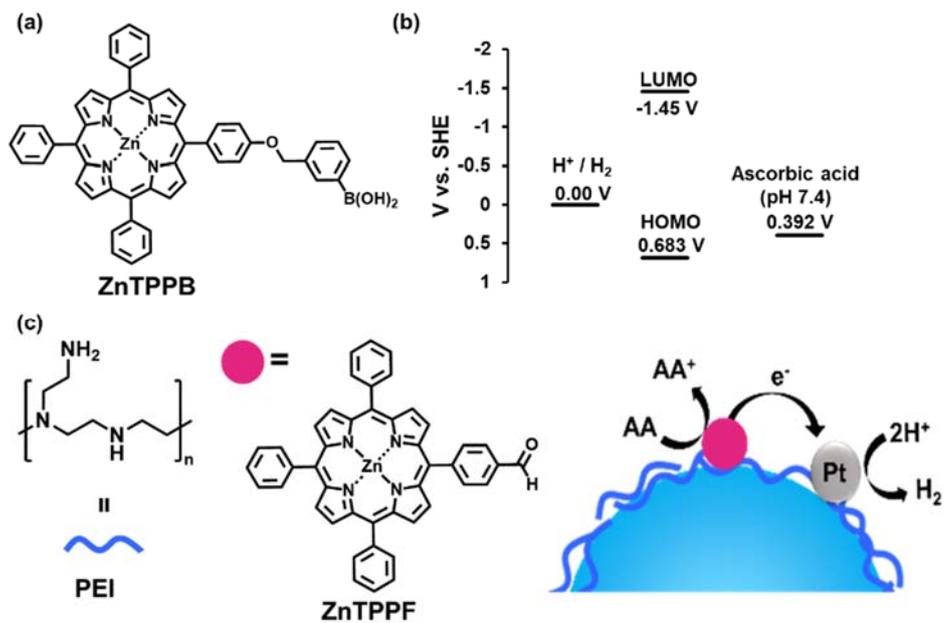


図 2. (a) **ZnTPPB** の化学構造. (b) 水素還元電位及び各成分のエネルギーレベル. (c) **PEI** を結合させた **BP** へのポルフィリン増感剤の固定化.

部位をアンカーとする **ZnTPPB** を合成した (図 2a)。増感剤機能の可否に関して、当該色素の酸化・還元電位を電気化学測定 (サイクリックボルタンメトリー) から求めた。その結果、**ZnTPPB** の最高被占軌道 (HOMO) は犠牲試薬であるアスコルビン酸の酸化電位より正側に位置する一方、最低空位軌道 (LUMO) は水素の酸化還元電位より負側に位置したので (図 2b)、Pt を介した水素発生は可能と判断した。しかしながら、当該色素の表面固定化の効率は極めて低く、色素担持の方法を改良した。すなわち、増感色素を **BP** に直接担持をおこなうのではなく、**PEI**

に化学結合させる戦略に切り替え、ホルミル基をもつ **ZnTPPF** を合成した (図 2c)。これを用いて、**BP** に相互作用した **PEI** にアミド結合させることを試みた。その結果、 $141.1 \text{ mmol mg}^{-1}$  の増感剤を固定化でき、**ZnTPPB** より 870 倍多くの量を担持することができた。水素発生実験は、ポルフィリン増感剤と還元剤 (Pt) を担持させたボロネート粒子

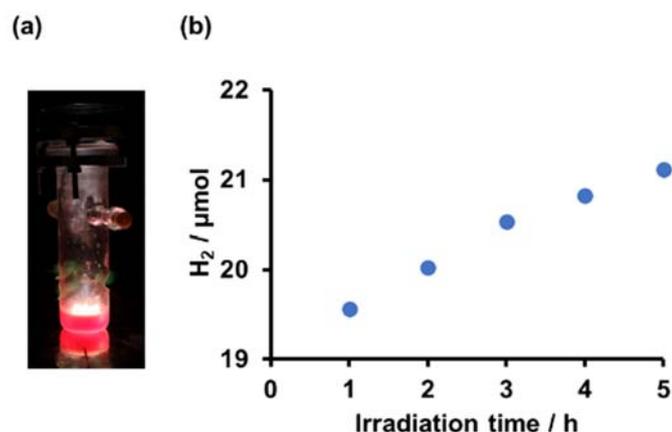


図 3. (a) 水素発生試験. (b) 水素発生量の経時変化. [**PorPEI@BP**] = 15.1 mg, [アスコルビン酸] = 0.5M, [Pt] = 0.28 wt%, リン酸緩衝液 (pH = 3.6). Xe ランプ ( $\lambda > 400 \text{ nm}$ ;  $100 \text{ mW cm}^{-2}$ ).

(PorPEI@BP) (15.1 mg) をリン酸緩衝液に分散させ (pH = 3.6)、アスコルビン酸共存下、Xe ランプ ( $\lambda > 400 \text{ nm}$ ;  $100 \text{ mW cm}^{-2}$ ) を照射した (図 3a)。そして発生した水素をガスクロマトグラフィーで定量した。その経時変化を図 3b に示す。光照射とともに水素発生が確認され、水素発生効率 ( $\eta$ ) は  $0.28 \mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$  と見積もられた。その活性度は水素発生量を Pt 担持量で除した値で評価した。本系では、 $100 \mu\text{mol g}_{\text{Pt}}^{-1} \text{h}^{-1}$  と算出された。亜鉛ポルフィリン均一光触媒<sup>3)</sup>より低い値となったことから、粒子表面に固定化したポルフィリンと担持 Pt 間の電子移動効率が低いことに起因すると考察した。

有機物を主とする光触媒系の構築において、可視光に対する高い増感作用を示す有機色素の提案は重要である。我々は、その探索研究の一環で、可視光領域から遠赤外線領域に幅広い吸収特性をもつ色素の合成をおこなった。ジピロメテン系ホウ素錯体である BODIPY は、低分子ながら可視領域に強い吸収帯を有する。この化学修飾性を利用してベンゾフラン含有 BODIPY を合成した。水素発生光触媒用増感剤として有用な性質を持つことがわかった。

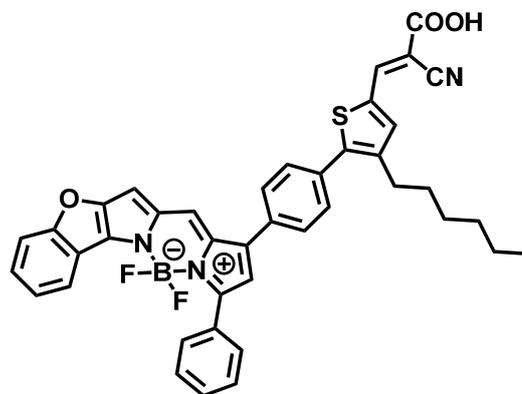


図 4. BODIPY 型増感剤の化学構造.

「今後」

水素発生試験の結果を受けて次の展開 (改良) を検討している。粒子表面で、ポルフィリン増感剤から還元剤への電子移動効率を上げる必要がある。このため、酸化・還元メディエーターの機能をもつメチルビオローゲン溶液中で共存させ、電子伝達の効率性を向上させる検討をおこなっている。一方、ポルフィリン増感剤の光捕集性を上げる工夫が考えられる。

引用文献

- 1) J. H. Kim, D. Hansora, P. Sharma, J.-W. Jang, and J. S. Lee, *Chem. Soc. Rev.*, **2019**, *48*, 1908–1971.
- 2) たとえば、S. Fujiwara, N. Takanashi, R. Nishiyabu, and Y. Kubo, *Green Chem.*, **2014**, *16*, 3230–3236.
- 3) G. B. Bodedla, L. Li, Y. Che, Y. Jiang, and J. Huang, J. Zhao, and J. Zhu, *Chem.*

*Commun.*, **2018**, *54*, 11614–11617.

本助成に関わる成果物

[論文発表]

• K. Makino, T. I, and Y. Kubo, A benzofuran[*b*]-fused BODIPY as an efficient sensitizer for photocatalytic hydrogen production, *Sustainable Energy Fuels*, **2021**, *5*, 3676–3686. DOI: 10.1039/D1SE00387A.

[口頭発表]

• 水素発生型光触媒用増感剤としてのベンゾフラン縮環型 BODIPY、A18-3am-01、井 拓朗、牧野 航、久保 由治、日本化学会第 101 春季年会（2021）（オンライン）、2021 年 3 月 21 日  
• ボロネート自己組織体を用いた水素発生用光触媒の開発、H301-3pm-06、長谷川 椋平、久保 由治、日本化学会 第 102 春季年会（2022）（オンライン）、2022 年 3 月 25 日

[ポスター発表]

なし

[その他]

なし