

## 光触媒反応における 反応量子収率決定と中間体の直接観測 ～光反応評価装置 Lightway™の活用～

持続可能な社会を実現するための重要な課題として地球温暖化とエネルギー問題があります。これら人類の存続を脅かしかねない深刻な問題を一挙に解決する方法として人工光合成が注目されています。人工光合成の研究では、効率の良い光エネルギー変換反応が求められ、この効率の良し悪しを定量的に判断する指標の一つに光反応量子収率\*1があります。今回島津製作所が開発した光反応評価装置 Lightway をご使用いただければ、光反応量子収率の計算に必要な試料の吸収光子数を簡単に求めることができます。

今回、光反応評価装置 Lightway\*2を用いて、Ru-Re 超分子光触媒による二酸化炭素還元反応の量子収率測定と中間体の直接観測をしましたのでご紹介します。

T. Tamaki, K. Kawahara

\*1 光反応量子収率とは、生成分子数/吸収光子数で定義されます。

\*2 光反応評価装置 Lightway は国立大学法人東京工業大学理学院化学系の石谷治教授と玉置悠祐助教の監修によって、株式会社 島津製作所が開発した装置です。

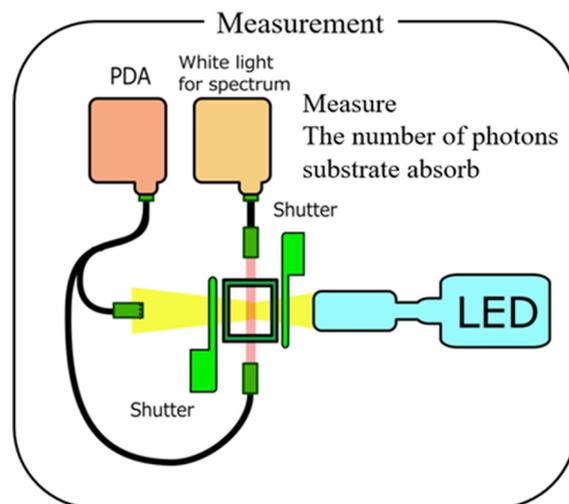


図2 構成概略図

### ■光反応評価装置 Lightway

Lightway の外観写真を図1に、構成概略図を図2に示します。Lightway は直交した2つの光学系（照射光光学系と吸収スペクトル測定光学系）で構成されています。

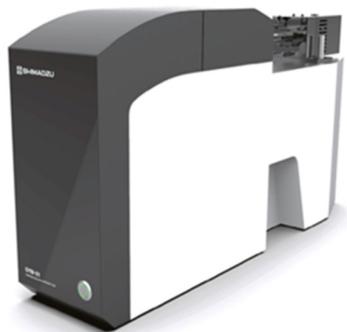


図1 光反応評価装置 Lightway™外観写真  
(セルシステム製 LED 光源 Iris-S とのシステム外観)

照射光光学系の光源は LED を採用しており、長時間安定した測定が可能です。照射光子数は任意に設定できます。また照射光源は、島津製作所製分光光度計と NIST トレーサブルで絶対光量値が管理された光量計によって校正されており、化学光量計等による照射光量校正作業は必要ありません。

吸収スペクトル測定光学系の光源はキセノンフラッシュランプを採用し、フォトダイオードアレイ (PDA) で検出することで、250～800 nm の波長範囲を最短 0.1 秒間隔で測定することができます。

なお、セルホルダ下部にはスターラを設置しており、光反応測定中の試料を攪拌することが可能です。さらにオプションで還流水による試料の温度調整も可能なため、試料溶液を一定の温度に保ちながら測定することも可能です。

Lightway では試料に光を照射しながら、試料の吸収スペクトルの変化を測定できます。また、照射光子数と吸収スペクトルから、吸収光子数を自動で計算します。

## ■ Ru-Re 超分子光触媒による光触媒反応

### 1. CO<sub>2</sub>還元反応の光反応量子収率決定

Ru-Re 超分子光触媒 (図3 参照) による二酸化炭素還元反応の光反応量子収率測定を行いました。測定条件を表1に示します。吸収スペクトルと吸収光子数を同時に測定しました。この光触媒反応によって生成した一酸化炭素はガスクロマトグラフにて定量測定しました。その結果、図4に示す一酸化炭素生成量-吸収光子数グラフが得られました。図4の傾きは光反応量子収率に対応し、今回の実験では光触媒反応による一酸化炭素の生成量子収率は  $\phi_{CO} = 40\%$  と決定されました。

表1 測定条件

測定間隔	: 30 sec
測定時間	: 10/20/30/40 min
照射波長	: 470 nm
設定照射光子数	: $17 \times 10^9$ einstein $\cdot$ s <sup>-1</sup>

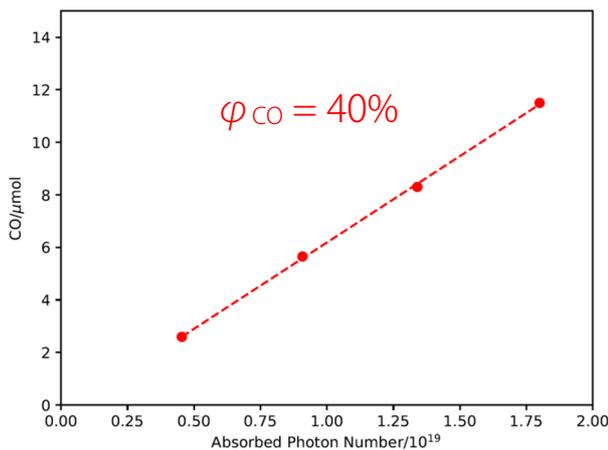
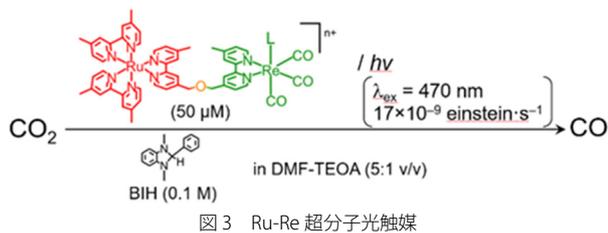


図4 一酸化炭素生成量-吸収光子数

### 2. 中間体の直接観測

Ru-Re 超分子光触媒を用いた二酸化炭素の光還元反応における中間体の直接観測を試みました。測定条件は表1と同じです。図5に光触媒反応中に測定した吸収スペクトルの経時変化を、図6に測定開始時の吸収スペクトルを基点とした差スペクトルを示します。図5、6より550 nm 周辺に新たな吸収が観測され、これが中間体のスペクトルであることが分かります。報告されたデータとの比較から、この中間体は Ru-Re 超分子光触媒が光電子移動反応により還元された1電子還元種であることが決定できました。

Lightway は、株式会社 島津製作所の日本およびその他の国における商標です。その他、本文中に記載されている会社名および製品名は、各社の商標および登録商標です。本文中では「TM」、「®」を明記していません。

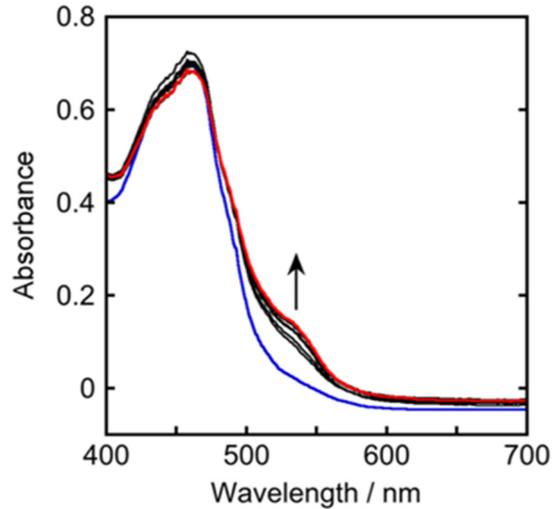


図5 吸収スペクトルの経時変化

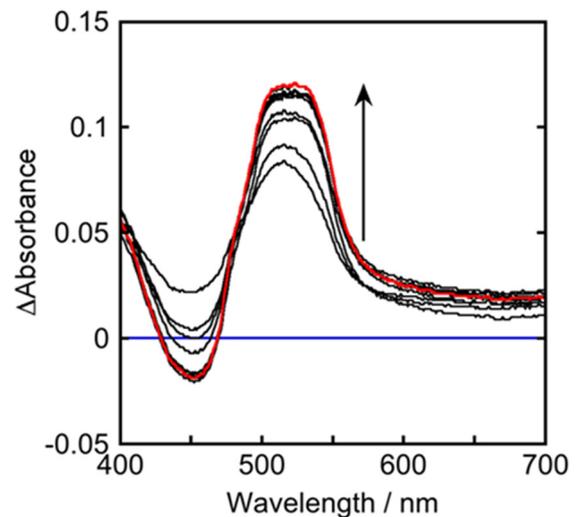


図6 吸収スペクトルの経時変化の差スペクトル

## ■ まとめ

光反応評価装置 Lightway を用いて、Ru-Re 超分子光触媒による光触媒反応を観測しました。Ru-Re 超分子光触媒による二酸化炭素を一酸化炭素に還元する光反応量子収率は40%と決定できました。また、吸収スペクトルの経時変化から、還元過程において Ru-Re 超分子光触媒の1電子還元種が中間体として存在することがわかりました。

<謝辞>

実験データの提供のご協力頂いた国立大学法人東京工業大学理学院化学系の石谷治教授と玉置悠祐助教に深く感謝を申し上げます。

株式会社 島津製作所

分析計測事業部  
グローバルアプリケーション開発センター

初版発行：2020年5月

島津コールセンター ☎0120-131691  
(075) 813-1691

※本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。改訂版は下記の会員制 Web Solutions Navigator で閲覧できます。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/>

会員制 Web の閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。