

# 高効率な人工光合成実現に向けた イリジウム錯体を用いた光水素生成系の評価

丹下 祥之 真保 恵美子

## ユーザーベネフィット

- ◆ 人工光合成の効率評価に不可欠な光反応量子収率を、正確に測定できます。
- ◆ ガスクロマトグラフの熱伝導度検出器 (TCD: Thermal Conductivity Detector) を用いることで、アルゴンキャリアガスを使用して水素の測定ができます。

## ■はじめに

昨今、カーボンニュートラルの実現のために、燃焼時にCO<sub>2</sub>を排出しない水素エネルギーに注目が集まっており、中でも「グリーン水素」と呼ばれる、製造時にもCO<sub>2</sub>を排出しない水素に関する研究が進められています。このグリーン水素を製造する手法のひとつとして期待されているのが、太陽エネルギーと光触媒を用いた「人工光合成」です。しかし、この手法は、太陽エネルギーの変換効率の向上と製造コストの削減という問題を抱えています。これらの問題を解決する手段として、太陽光で最も強度の強い長波長光域を活用した人工光合成系を構築することが効果的であると考えられています。

人工光合成系のエネルギー変換効率の指標として、光子の利用効率を示す「光反応量子収率」があります。光反応量子収率の算出に必要な吸収光子数は、光反応評価装置Lightway、水素生成量はガスクロマトグラフNexis GC-2030を用いて測定が可能です。

今回、LightwayおよびNexis GC-2030を用いて、光増感剤としてクマリン配位子を有するイリジウム錯体を利用した可視光応答型の光水素生成系を評価しました。

## ■ 光水素生成系と測定条件

評価した光水素生成系について、使用した試薬とその用途を表1に示します<sup>1)</sup>。

表1 使用した試薬とその濃度

試薬	用途	濃度	構造式
イリジウム錯体	光増感剤 (PS)	8 μM	図1 (左)
コバルト錯体	水の還元触媒	335 μM	図1 (右)
アスコルビン酸ナトリウム	犠牲試薬 <sup>*1</sup>	0.1 M	-
CH <sub>3</sub> CN-pH 4.5 酢酸緩衝液	溶媒	-	-

<sup>\*1</sup> 人工光合成系の基礎研究では、水素生成を評価するために用いられることがあります。

また、各錯体の構造式を図1に、反応系を図2に示します。

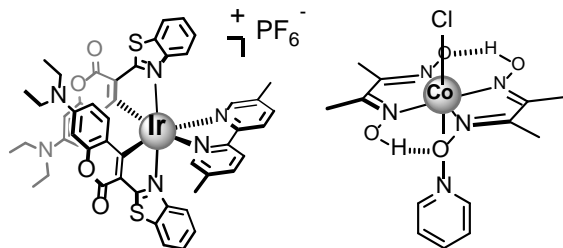


図1 錯体の構造式 (左: イリジウム錯体、右: コバルト錯体)

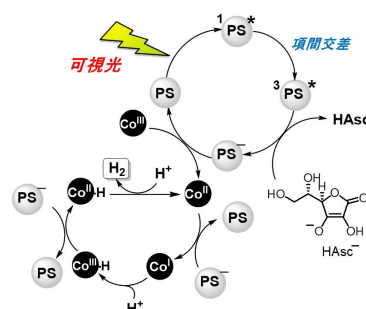


図2 イリジウム錯体を用いた光水素生成系

励起された光増感剤であるイリジウム錯体 (PS) がアスコルビン酸イオン (HAsc<sup>-</sup>) から電子を受け取り、コバルト (Co) 錯体の価数を下げます (Co<sup>III</sup>→Co<sup>II</sup>)。このCo錯体が触媒として水素イオン (H<sup>+</sup>) の還元に参加します。なお、酸素が共存すると、光増感剤の得たエネルギーの一部を一重項酸素の生成に消費してしまうため、注意が必要です。酸素が混入しないよう、不活性ガス (N<sub>2</sub>) で30分バブリング処理してから測定を行いました。

吸収光子数の測定に用いたLightway、および、生成した水素の定量に用いたNexis GC-2030の測定条件をそれぞれ表2、表3に示します。

なお、本分析ではセプタム付き首長セルを使用しました。Lightwayで吸収光子数を測定後、ガスタイトシリンジを用いて首長セル内に存在するヘッドスペースガスを200 μLサンプリングし、Nexis GC-2030に注入しました。

表2 吸収光子数の測定条件

装置	: Lightway
測定間隔	: 5 sec
測定時間	: 5/10/20 min
測定波長	: 460 nm
設定照射光子数	: 9.00 × 10 <sup>-8</sup> einstein · s <sup>-1</sup>

表3 ガス定量の測定条件

装置	: Nexis GC-2030
注入口ユニット	: SPL-2030
検出器	: 熱伝導型検出器 TCD-2030
カラム	: MICROPACKED ST 2 m × 1 mm I.D. (P/N: MP-01) (流量計算用に250 m × 0.50 mm I.D., df=10 μm と入力)
注入量	: 200 μL (ガスタイトシリンジ)
注入口温度	: 150°C
注入モード	: スプリット (1:2)
キャリアガス	: Ar, 線速度一定モード (30 cm/s)
ページ流量	: 3 mL/min
カラムオープン温度	: 35°C (2.2 min)
検出器温度	: 260°C
検出器電流	: 30 mA
メイクアップガス	: Ar, 8 mL/min

※繰り返し分析するうちにベースラインが安定しなくなる場合には、高温でのカラムの焼き出しを実施、または、昇温プログラムを用いて分析ごとにカラムの焼き出しを実施してください。

## ■ ガスクロマトグラフによる水素の定量

Nexis GC-2030の検出器には熱伝導型検出器 (TCD)、キャリアガスにはアルゴンを用いました。TCDはキャリアガスと対象化合物の熱伝導率の差を利用した検出器であり、水素の分析時には、水素との熱伝導率差の大きいアルゴンがキャリアガスとしてよく用いられます。今回の実験で得られたクロマトグラムの一例を図3に示します。リテンションタイム0.5 minに水素由来のピークを検出することができました。

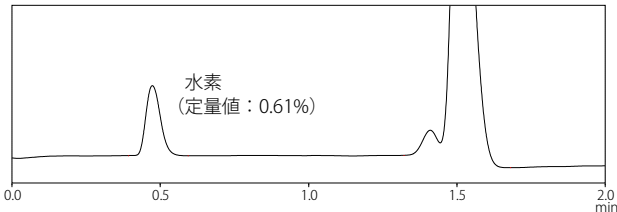


図3 ガスクロマトグラフによって取得したサンプルのクロマトグラム

また、定量のために標準の水素ガスを用いて作成した検量線を図4に示します。

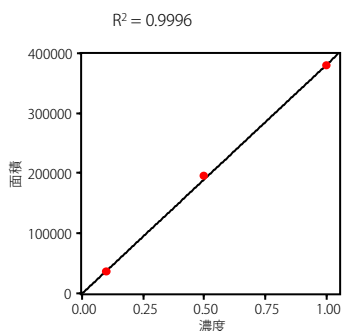


図4 水素の検量線 (0.1%、0.5%、1%)

図4に示した検量線を用いて、Nexis GC-2030で定量した水素濃度とセルのヘッドスペース体積から、発生した水素の体積を算出しました。さらに、この水素について22.4 Lあたり1 molであると仮定して、水素の物質質量に換算しました。

## ■ 光反応量子収率の算出

Lightwayによる時間変化を反映した吸収光子数の自動計算と、Nexis GC-2030による高精度な水素定量によって、正確な量子収率測定が可能です。

吸収光子数と生成した水素の物質質量の関係を図5に示します。

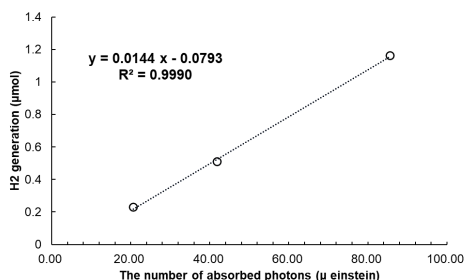


図5 吸収光子数と生成した水素の物質質量の関係

吸収光子数と生成した水素の物質質量の間に優れた直線性を確認できました。

ここで、量子収率の計算については、以下に示す2つの式を用いました。

$$\Phi_1 = \frac{\text{生成した水素の物質質量}}{\text{吸収光子数}} \quad (1)$$

$$\Phi_2 = \frac{\text{反応に使用された電子数}}{\text{吸収光子数}} \quad (2)$$

式 (1) は、図5の傾きに相当する値であり、 $\Phi_1=1.44\%$ と算出されました。ここで、1光子1電子移動であると仮定すると、水素生成には2電子が必要であるため、式 (1) の定義に基づく量子収率の最大値は50%になります。

式 (2) では、水素1分子の生成に2電子使用されることから、図5の傾きに2を掛けた、 $\Phi_2=2.88\%$ と算出されました。この方法は、1光子1電子移動を前提とするすべての光反応で量子収率の最大値が100%になります。先行研究と量子収率を比較する際には、どちらの定義に基づいて算出された値なのか、確認が必要です。

なお、クマリン配位子とは別の配位子を結合させたイリジウム錯体を用いて光水素生成の量子収率の測定を行った参考文献<sup>2)</sup>では、式 (2) に基づいて $\Phi_2=0.13\%$  (446 nm) と報告されています。今回の結果と参考文献<sup>2)</sup>の結果を比較すると、得られた量子収率は約22倍高く、非常に優れた量子収率が得られていることがわかりました。

## ■ 光増感剤の減少量確認

最後に、反応前後の吸収スペクトル変化から、光増感剤として用いたイリジウム錯体の減少量を確認しました。Lightwayを用いて得られた、反応前後の吸収スペクトルを図6に示します。

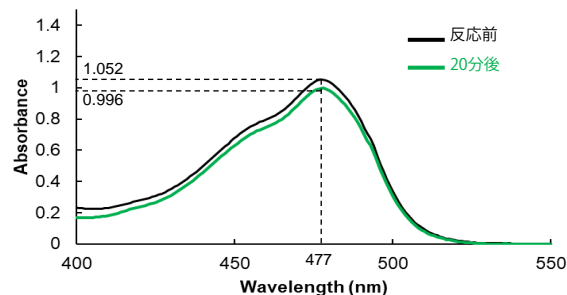


図6 光水素生成実験前後におけるイリジウム錯体の吸収スペクトル

イリジウム錯体由来の吸収ピークである477 nmの吸光度は、反応前は1.052でしたが、20分後は0.996となり、反応前後で吸光度が5%程度減少していることがわかりました。この吸光度の減少はイリジウム錯体の量と比例関係があると考えられるため、イリジウム錯体も同様に5%程度減少していると推測されます。

## ■ まとめ

カーボンニュートラルの実現に向け注目される人工光合成研究の一環として、光反応評価装置LightwayとガスクロマトグラフNexis GC-2030を用いて可視光応答性の光水素生成系の効率を評価しました。先行研究と比較して優れた量子収率であることを確認しました。反応前後の吸収スペクトル変化から光増感剤の減少量を見積もることも可能です。

<参考文献>

- 1) S. Takizawa et al., *Inorg. Chem.* 2016, 55, 8723–8735.
- 2) S. De. Kreijger et al., *Inorg. Chem.* 2022, 61, 5245–5254

<謝辞>

本測定に使用したイリジウム錯体、コバルト錯体をご提供いただいた東京大学大学院 総合文化研究科 広域科学専攻 相関基礎科学系助教 滝沢進也先生に、この場を借りて深く御礼申し上げます。

Lightway, Nexis 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。

**株式会社 島津製作所** 分析計測事業部  
https://www.an.shimadzu.co.jp/

初版発行：2023年3月  
01-00548A-JP A改訂版発行：2023年5月

島津コールセンター ☎ 0120-131691

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。本文書に記載されている会社名、製品名、サービスマークおよびロゴは、各社の商標および登録商標です。なお、本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。