# 新規カチオン性 Cu ポルフィリン触媒とポリピリジルルテニウム光増感剤を共吸着した $TiO_2$ フォトアノードの作製と酸素生成触媒機能

(九大院理 [1]) ○Xin Yan,[1] 酒井 健,[1] 小澤 弘宜 [1]

Photoelectrocatalytic Water Oxidation Performance of the $TiO_2$ Photoanode Modified with Novel Cationic Cu Porphyrin and Polypyridyl Ruthenium Photosensitizer

(*Kyushu Univ.* [1]) ○Xin Yan,[1] Ken Sakai,[1] Hironobu Ozawa[1]

Recently, we have achieved the second highest solar-to-hydrogen conversion efficiency by using the molecular-based $TiO_2$ photoanode modified with both a polypyridyl ruthenium photosensitizer (**Ru-qpy**) and a Ru(bda)-type water oxidation catalyst (**WOC**). Nevertheless, photoelectrocatalytic performance of the $TiO_2$ photoanode is found to gradually decrease with time due to the desorption of the multi-electron-oxidized species of Ru(bda)-type **WOC**. In this study, a novel cationic copper porphyrin **WOC** with a pyridyl anchor (**CuP(Hpy)$_3$-py**) has been synthesized to further improve the long-term stability of the $TiO_2$ photoanode. Photoelectrocatalytic performance of the $TiO_2$ photoanode modified with both **Ru-qpy** and **CuP(Hpy)$_3$-py** will be presented.

***Keywords***: *solar water splitting; copper porphyrin; water oxidation; photosensitizer; $TiO_2$ photoanode*

最近我々は、ピリジルアンカーを有するポリピリジルルテニウム光増感剤(**Ru-qpy**、図 1)と Ru(bda)型酸素生成触媒(Ru(bda)-py、bda = 2,2′-bipyridine-6,6′-dicarboxylic acid)を共吸着した $TiO_2$ 電極をフォトアノードとして用いた分子性光電気化学セルにおいて、非常に高い太陽光-水素変換効率を達成することに成功した。[1]

一方、この $TiO_2$ フォトアノードにおいては、多電子酸化された Ru(bda)-py が $TiO_2$ 表面から脱離することによって光触媒機能が徐々に低下することも明らかとなっている。本研究では、カチオン性 Cu ポルフィリン CuPTMpy (PTMpy = meso-tetra(4-N-methylpyridyl)porphyrinato)[2]が高い酸素生成触媒機能だけでなく高い安定性も併せ持つことに着目し、ピリジルアンカーを有し、かつ高い疎水性を示す新規カチオン性 Cu ポルフィリン酸素生成触媒(**CuP(Hpy)$_3$-py**、図 **1**)の合成を行った。講演では、**CuP(Hpy)$_3$-py** と **Ru-qpy** を共吸着させた $TiO_2$ フォトアノードの光酸素生成触媒機能について発表する予定である。

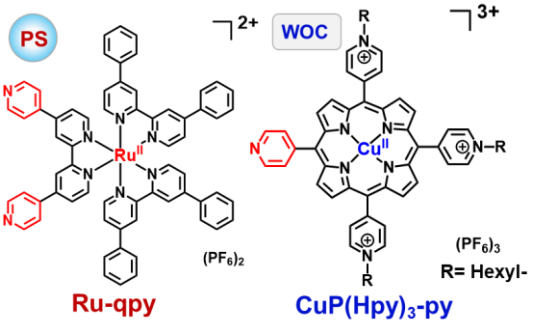


図 **1**. **Ru-qpy** と **CuP(Hpy)$_3$-py** の構造

[1]. X. Yan, K. Sakai, H. Ozawa, *ACS Catal*., **2023**, *13*, 13456.

[2]. Y. J. Liu, Y. Z. Han, Z. Y. Zhang, W. Zhang, W. Z. Lai, Y. Wang, R. Cao, *Chem. Sci*., **2019**, *10*, 2613.

© The Chemical Society of Japan