

## 太陽光の光子束密度問題を解決する 1 光子 2 電子変換による 可視光水分解

### Water splitting by visible light through one-photon induced two-electron conversion to get through the photon-flux density problem of sun light

(東京都立大学大学院・都市環境) 井上晴夫

Tokyo Metropolitan University, Haruo Inoue

As an alternative methodology for visible light induced water splitting by molecular catalyst, one-photon induced two-electron conversion of water into hydrogen and hydrogen peroxide catalyzed by metalloporphyrin was developed to get through the bottle neck subject, photon-flux density problem of the rarefied sun light radiation.

Key words: Artificial photosynthesis, water splitting, hydrogen, hydrogen peroxide, metalloporphyrin

天然の光合成に学び、超えようとする人工光合成系確立への新展開として、1) PSII での酸素発生機構の解明を基礎に従来の静的スナップショットから動的機構解明への深化、2) 光捕集系と反応中心の有効な結合を学び、光子—光子の時間間隔と反応の位相整合、時間軸整合への挑戦、3) タンパク質の反応中心保護効果に学ぶ人工保護系の開発、など「科学技術の樹」における Creation 軸から Innovation 軸への視点の深化が必然となっている。人工光合成実現へのより具体的な課題として、総合的には再生可能エネルギー (Renewable Energy factor: REF = (出力エネルギー) / (入力エネルギー)) が 1 以上であることを前提として、1) 最大のボトルネック課題としての「太陽光の希薄な光子束密度問題」を如何にして克服解決するか、<sup>1)</sup> 2) 可視光域を最大限吸収し得る光捕集系と反応中心の有効な結合、3) 水分子光分解の高反応性の実現とその持続、4) 反応システム全体として各素反応過程の時間軸整合、5) 元素戦略の視点からの触媒設計、6) それらを実現し得る反応場の構築、などの課題がある。演者等は、上記課題の多くを解決し得る分子系光触媒として、従来の水分子の 4 電子酸化/酸素発生ではなく、2 電子酸化/過酸化水素の発

#### 人工光合成実現への課題

総合的には  $REF = \frac{\text{出力エネルギー量}}{\text{投入エネルギー量}} > 1$

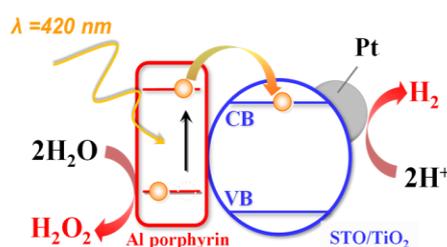
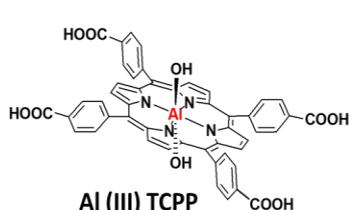
##### 出力エネルギー量

- \* 光子束密度条件
- \* 高反応性
- \* 広い波長領域感受性
- \* 生成物

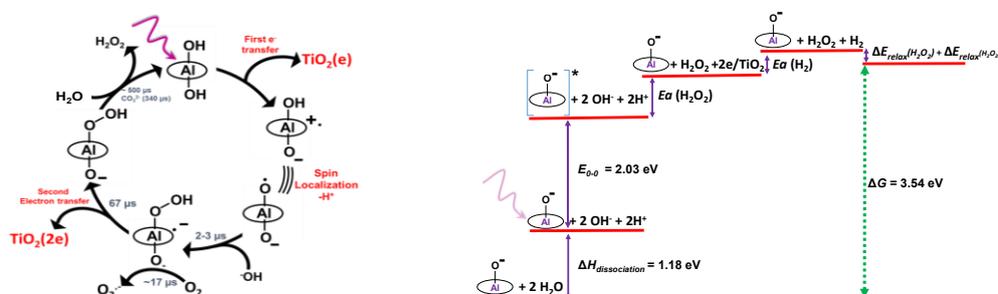
何を? 選択性、分離できるか?

##### 投入エネルギー量

- \* 元素戦略、リサイクルの難易、低過電圧、耐久性
- \* 低温での触媒合成、水中での触媒合成 など



生に焦点を絞り、これまでに、Ge,<sup>2a)</sup> Al,<sup>2b,c)</sup> Si,<sup>2d)</sup> Sn,<sup>2e)</sup> Zn-ポルフィリン類<sup>2f)</sup> について水分子の過酸化水素生成を報告してきた。アルミニウムポルフィリン類などによる可視光 1 光子による水分子の 2 電子酸化還元、水素/過酸化水素の同時生成系の構築にも成功している。<sup>3)</sup> 1 光子による入力エネルギーで水分子の 2 電子酸化・還元 (水素/過酸化水素の同時発生) が熱力学的に可能であることも実証した。<sup>4)</sup>



さらに進んで、新たに Ti(IV)-ポルフィリン類の反応例を見出した。DFT 計算から Ti-TMPyP の 1 電子酸化状態のスピンド分布は軸配位酸素原子が Ti-O $\cdot$  (oxyl radical) であることが予測され (図 1)、水分子の 2 電子酸化に活性であることが期待される。基底状態における水分子の軸配位とそのプロトン解離平衡は、他の金属ポルフィリンとは大きく異なり、5 種類の解離平衡は存在するものの、各状態間の変換速度が極端に遅いことが分かった。Ti(IV)のイオン半径とポルフィリン中心空孔の Size mismatch により対称軸配位子種と非対称種間の相互変換に比較的大きい活性化エネルギーが必要と考えられる (図 2)。酸化領域の CV は触媒電流を示し定電位電解では初期活性を有するも約 30 分後には電解活性を失うと共に、ダイヤモンド電極上に着色種の沈殿が観察

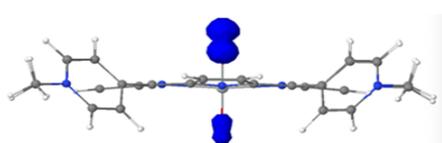


図 1 TiTMPyP(O)(O)·

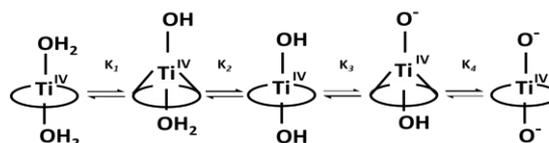


図 2 5 種間の軸配位子平衡

された。Oxyl radical (Ti-O $\cdot$ ) と OH $^-$  の反応と競争的に液中の軸配位子解離体基底状態が反応し 2 量体を生成すると考えられる。一方、FTO 上の SnO $_2$  粒子膜に軸配位させた TiTPyP への可視光照射では、数分以内での光電流の降下が認められるが、その後は安定な光カソード電流が観測され遊離過酸化水素が生成した (図 3 FY:51%)。

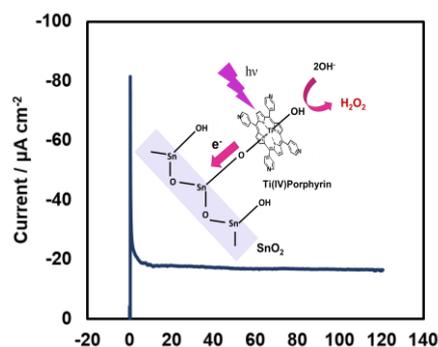


図 3 TiTPyP/SnO $_2$ /FTO 光電流

#### 【参考文献】

- 1) a) *ChemSusChem.*, **2011**, 4, 173-179., b) *Coordination Chem. Rev.*, **2018**, 377, 64-72.
- 2) a) *J. Photochem. Photobiol. A, Chem.* **2015**, 313, 131-136., b) *ChemSusChem.*, **2017**, 10, 1909-1915., c) *ChemPhotoChem.*, **2018**, 2, 240-248, d) *Sustainable Energy & Fuels*, **2018**, 2, 1966-1973., e) *J. Photochem. Photobiol. A, Chem.*, **2020**, 401, 112732., f) *J. Photochem. Photobiol. A, Chem.*, **2020**, 400, 112619.
- 3) *ACS Appl. Energy Mater.*, **2019**, 2, 8045-8051.
- 4) a) *ChemSusChem.*, **2019**, 12, 1939-1948., b) *Sustainable Energy & Fuels*, **2020**, 4, 1945-1953. 等