

● 水の酸化がボトルネック と言われなくなる日

C01班 八木 政行

人工光合成の構築は、本新学術領域の重要な柱の一つである。私はC01阿部班に属し、可視光水分解のための分子性光触媒の開発が私の主な任務である。ご存知の通り、水分解は、水の酸化による酸素発生と水の還元による水素発生反応からなり、それぞれの反応の触媒開発が重要である。しかしながら、水の酸化触媒の開発がボトルネックと言われて久しい。

"water oxidation" または "oxygen evolution" をキーワードに検索した論文数の経年変化を Figure 1 に示す。1977~2007年までの30年間で該当論文数はほとんど変わらないが、ここ10年、論文数が急激に増加している。バイオ系で、2000年代に入って、光合成酸素発生錯体のX線結晶構造解析の結果が相次いで報告された¹⁾こと、合成触媒系でも、2008年にNocera教授らによりCo-Pi触媒が報告された²⁾ことなどがその主な要因であろう。Figure 1を眺めてみると、2000年代後半から、水の酸化に関する研究が急速に進展し、水の酸化触媒を開発する重要性が関連学術分野で浸透したように思われる。にも拘らず、水の酸化触媒の開発がボトルネックなのである。

水分解の研究では、1.0 M KOH 水溶液で電気化学的手法が良く用いられる。これは、工業的には安価なKOH電解質が用いられ、多くの金属酸化物電極が塩基性で安定なためである。水の酸化アノード触媒としてよく用いられる酸化イリジウム³⁾では、10 mA cm⁻²の水の酸化電流密度を得るために必要な過電圧 η_{O_2} は、300 mV 程度である。最近では、同条件で、 $\eta = 180$ mV (NiFeCu metal/oxide)⁴⁾、177 mV (Fe(PO₃)₂)⁵⁾ といった過電圧の低いアノード触媒も報告されている。一方、水の還元カソード触媒では、市販の白金担持カーボンを修飾した電極を用いれば、1.0 M KOH 水溶液中で、

$\eta_{H_2} = 50$ mV の過電圧で 10 mA cm⁻² の水の還元電流密度が達成できる。現状では、 η_{H_2} と比較して大きな η_{O_2} が、水の酸化がボトルネックと言われる由縁である。

現状で最小の η_{O_2} (177 mV) を有する Fe(PO₃)₂ アノードと白金担持カーボンカソード ($\eta_{H_2} = 50$ mV) を組み合わせた水電解デバイスでは、原理的な水分解の過電圧は $\eta_{cell} = 227$ mV である。これは、1.46 V の印加電圧で水の電気分解が達成されることを意味する。もし、 $\eta_{O_2} = 50$ mV のアノードが開発されれば、1.33 V の印加電圧で水の電気分解が可能になり、市販のマンガン乾電池 (起電力 1.5 V) 1 つで、長時間かつ安定に水分解を達成できるであろう。 η_{H_2} よりも低い η_{O_2} ($\eta_{O_2} \leq 50$ mV) を実現可能な触媒材料を容易に合成できる日が来れば、その日が表題の「祈念日」になるといえよう。もちろん、 $\eta_{O_2} \leq 50$ mV を達成できれば人工光合成が完成できるわけではない。しかし、現在のボトルネックの課題を克服できたからこそ浮き彫りになる新たな課題に直面できるはずである。「もはや水の酸化がボトルネックではない」と言える日を心待ちにして、今日も研究に励みたい。

- 1) 例えば、Y. Umena, K. Kawakami, J.-R. Shen, N. Kamiya, *Nature*, **2011**, 473, 55.
- 2) M. W. Kanan and D. G. Nocera, *Science*, **2008**, 321, 1072–1075.
- 3) D. Chandra, D. Takama, T. Masaki, T. Sato, N. Abe, T. Togashi, M. Kurihara, K. Saito, T. Yui and M. Yagi, *ACS Catal.*, **2016**, 6(6), 3946–3954.
- 4) P. Zhang, L. Li, D. Nordlund, H. Chen, L. Fan, B. Zhang, X. Sheng, Q. Daniel and L. Sun, *Nat. Commun.*, **2018**, **9**, 381.
- 5) H. Zhou, F. Yu, J. Sun, R. He, S. Chen, C. Chu and Z. Ren, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **2017**, **114**, 5607–5611.

新学術領域「革新的光物質変換」ニュースレター
 第2巻・第1号 (通算第13号) 平成31年1月4日発行
 発行責任者：沈 建仁 (岡山大学 異分野基礎科学研究所)
 編集責任者：八木政行 (新潟大学 自然科学系)
<http://photoenergy-conv.net/>

