

## ● 分子性触媒による水の完全分解を目指して

公募C班 小澤弘宜・酒井 健

「水の光分解」と聞くと、多くの人が半導体光触媒を用いた不均一系触媒反応を連想すると思いますが、金属錯体を光増感剤や分子性触媒として用いた均一系触媒反応に関する研究も 1970 年代後半から行われてきました。現在までに非常に多くの水素生成触媒、酸素生成触媒、ならびに光増感剤が報告されており、天然の酵素に匹敵するほどの高い触媒活性を示す高性能な分子性触媒も開発されています。

分子性触媒の触媒機能は分子レベルでの構造変化によって制御可能であり、その触媒反応機構も各種解析法を駆使することによって分子レベルで解釈することが可能です。このように、“分子レベル”で触媒反応を理解できるところが分子性触媒の優位な点であると言えます。

一方、これまでの分子性触媒の研究においては、触媒反応を“分子レベル”で追跡するために、対象としている触媒反応が進行しやすい条件において触媒機能の評価が行われてきました。すなわち、犠牲試薬の存在下(あるいは外部電圧を印加した条件下)において、半反応(水素生成反応、あるいは酸素生成反応)のみに着目して研究が行われてきたと言えます。その結果、極めて高性能な分子性触媒を開発することに成功しましたが、その反面、分子性触媒を用いた水の完全分解(水を 2:1 のモル比で水素と酸素に分解する反応)は、光化学的にはもちろん、電気化学的にも達成されていません。ただし、可視光照射下において比較的大きな外部電圧を印加した条件では、水の完全分解が進行することが報告されています[1]。

それでは、既存の高性能な水素生成触媒、酸素生成触媒、および光増感剤を水溶液中に溶存させ、ここに可視光照射を行えば、水の完全分解は進行するのでしょうか? 恐らく、そのような均一系触媒反応システムにおいては水の完全分解は進行しないと思われます(少なくとも、効率良く水の完全分解が進行することはないと予想されます)。理由はいくつかありますが、主な理由は次の 2 つであると考えられます。

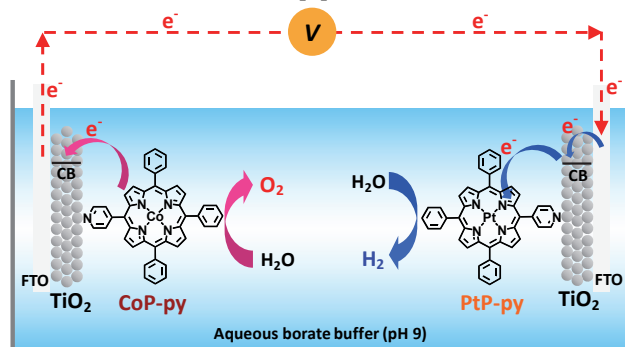
①水素生成触媒の酸化反応、あるいは酸素生成触媒の還元反応など様々な逆電子移動反応が進行してしまい、各触媒反応の効率が著しく低下するため。

②一般に、水素生成触媒は酸性条件、酸素生成触媒は塩基性条件を好む傾向があるため、両触媒が効率良く触媒反応を駆動できる条件(pH など)が一致しない。

均一系触媒反応システムにおいてこれらの課題をクリアするのは非常に困難であると言えます。

一方我々は、機能性分子と金属酸化物半導体を融合した「分子性光電気化学セル」による光化学的な水の完全分解を目指した研究を展開しています[2]。分子性光電気化学セルにおいては、水素生成触媒をカソード、酸素生成触媒をアノードに固定化するため、前述した①の逆電子移動の進行を効果的に抑制することが可能です。これまでに我々は、前述した②の課題をクリアするため、同一条件(例えば中性付近の pH)において効率良く触媒反応を駆動できる水素生成触媒、および酸素生成触媒の開発を行ってきました。

最近我々は、コバルトポルフィリン酸素生成触媒を修飾した TiO<sub>2</sub> 電極(アノード)と白金ポルフィリン水素生成触媒を修飾した TiO<sub>2</sub> 電極(カソード)からなる分子性電気化学セル(下図)において、電気化学的な水の完全分解に初めて成功しました。本電気化学セルに 2.2 V vs. cathode の外部電圧を印加すると、pH 9 のホウ酸緩衝溶液から水素と酸素が 2:1 のモル比で生成し、そのファラデー効率はいずれも 90%以上であることが明らかになっています[3]。



本分子性電気化学セルによる水の完全分解は大きな外部電圧の印加を必要とするため、今後、この印加電圧(過電圧)をいかに小さくするかという課題に取り組む必要があります。また、外部電圧を一切必要としないノンバイアスでの光化学的な水の完全分解の達成には、さらに多くの難問をクリアしなくてはならないと予想されます。分子性触媒によるノンバイアスでの光化学的な水の完全分解の達成を目指し、本領域の皆さまのご協力を頂きながら研究を進め、微力ながら本領域に貢献していきたいと考えています。

- [1] E. Reisner, *et al.*, *Chem. Sci.*, **2016**, 7, 4024-4035.  
 [2] K. Morita, K. Sakai, H. Ozawa, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2019**, 2, 987-992.  
 [3] K. Akamine, K. Morita, K. Sakai, H. Ozawa, *in preparation*.