

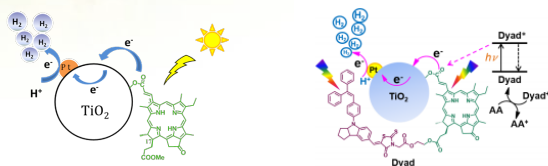
クロロフィル誘導体を用いた 水分解水素製造に関する理論的研究

北尾修¹・王晓峰²

¹産業技術総合研究所 太陽光発電研究センター 機能性材料チーム・²吉林大学

研究の目的

- 次の2点につき計算化学的手法にて検討した。
- クロロフィル誘導体を増感剤として水分解水素製造を試みた[1]。
- クロロフィル誘導体にインドリン骨格を導入した増感剤を用いて水分解水素製造を試みた[2]。



計算の詳細

- Gaussian09 (M. J. Frisch *et al.*, Gaussian 09, revision A.1; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, USA, 2009.) を利用した。
- [1] 基底状態の構造最適化は DFT (CAM-B3LYP 交換相関汎関数並びに 6-31G(d,p) 基底関数及び PCM (ethanol/water) で溶媒和効果を取り込み) により行った。
 - [2] 励起状態の計算は TD-DFT (CAM-B3LYP 交換相関汎関数並びに 6-31G(d,p) 基底関数及び PCM (ethanol/water) で溶媒和効果を取り込み) により行った。

クロロフィル誘導体を増感剤とした水分解水素製造

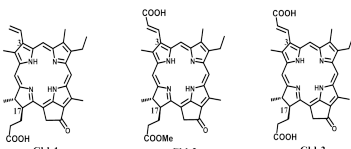


Figure 1. Molecular structures of Chl-1–3.

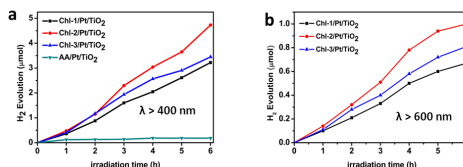


Figure 2. Photocatalytic H₂ evolution over different dye/Pt/TiO₂ photocatalyst in a 55 mM aqueous ascorbic acid (AA) solution under visible light irradiation a ($\lambda > 400$ nm) and b ($\lambda > 600$ nm).

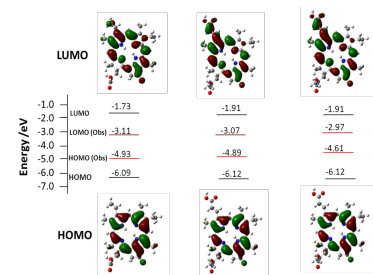


Figure 3. The molecular orbitals of Chl-1–3 based on DFT calculation. Red lines show the observed HOMO and LUMO levels by electrochemical and electronic absorption.

クロロフィル誘導体にインドリン骨格を導入した増感剤を用いた水分解水素製造

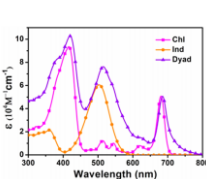


Figure 4. UV-vis absorption spectra of Chl, Ind, and Dyad in acetonitrile/tert-butyl alcohol (1:1, v/v).

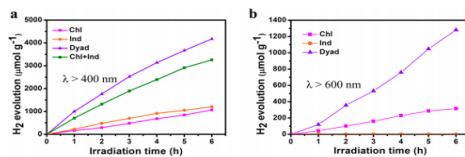


Figure 5. H₂ evolution over Chl, Ind, Dyad, and a mixture of Chl and Ind (1:1, mol/mol) cosensitized TiO₂/Pt photocatalysts in an aqueous 50 mM AA solution at pH = 2.8 with visible light irradiation: (a) $\lambda > 400$ nm and (b) $\lambda > 600$ nm.

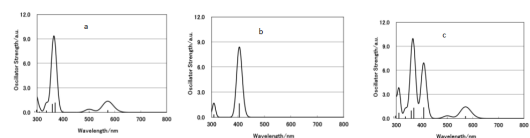


Figure 6. Theoretical Absorption Spectra and Oscillator Strength based TD-DFT/CAM-B3LYP/6-31G(d,p) with PCM(water) for (a) Chl, (b) Ind and (c) Dyad.

結論

- [1] クロロフィル誘導体を増感剤とした水分解水素製造を検討した。三種類のうち Chl-2 が一番効率が良いことが分かった。DFT 計算に基づくエネルギーレベルはさほど変わらず、電子移動が一方に制御できる場合が良いと思われる。
- [2] インドリン骨格をクロロフィル誘導体に導入し、吸収波長を大幅に広げた増感剤 (Dyad) を合成し、それを用いた水分解水素製造を試みた。Dyad による水素製造効率はクロロフィル単体よりも3倍に増加した。TD-DFT 計算に基づく吸収波長のシミュレーションは実測の吸収波長を概ね再現したが、現実系ではインドリン骨格由来のピークは少し長波長化している。

参考文献

- [1] Yuan Sun, Xiao-Feng Wang, Gang Chen, Cong-Hong Zhan, Osamu Kitao, Hitoshi Tamiaki, Shin-ichi Sasaki, International Journal of Hydrogen Energy, **42**, 15731 (2017).
- [2] Yuan Sun, Yuliang Sun, Chunxiang Dall' Agnese, Xiao-Feng Wang, Gang Chen, Osamu Kitao, Hitoshi Tamiaki, Kotowa Sakai, Toshitaka Ikeuchi, and Shin-ichi Sasaki, ACS Appl. Energy Mater., **1**, 2813 (2018).

謝辞

自然科学研究機構 計算科学研究センター、岡崎。