

色素を重ねて電子を導く？！

公募C班 小林 厚志

我々の社会は今、新型コロナウイルス感染症問題で大きく揺れている。オンライン会議が主流となり、フラストレーションがたまることも多いが、これもポストコロナ時代への飛躍と信じて、日々教育・研究に励んでいる。他方、感染症対策に苦慮する状況にあっても、外を見ればこれまでと変わらず木々は青々と茂り、うちの子供が小学校からもらってきた稲も、(ペットボトル栽培の2本だけだが)夏の強い日差しをいっぱい浴びて立派に成長している。植物の光合成の偉大さを感じる瞬間であり、人工光合成系もこのように成長させていきたい、と私のモチベーションをこのコロナ禍にあっても大いに高めてくれる。

さて、ニュースレター執筆という貴重な機会を頂いたので、植物の偉大さを感じながら、私が進めている最近の研究を少し紹介させていただきたい。私は大学院生の頃から金属錯体を扱ってきた経験から、機能性錯体分子を利用して、人工光合成系を如何に構築し、高活性化・高耐久化していくか?を考えながら研究を進めてきた。現段階では光増感色素として有名な[Ru(bpy)]₃型色素を配位結合により多層化した「光増感多層膜」を、TiO₂などの半導体光触媒や電極表面へ形成させる手法開発に注力している。この色素増感光触媒系の基本的な駆動原理は、光吸収により励起されたRu錯体が半導体へ電子を注入することで光電荷分離を促す、色素増感太陽電池と似ている。一方、色素分子を多層化する過程を組み込むことで、1:色素分子間のエネルギーおよび電子移動過程を関与させることができ、2:多層膜の膜厚や構成色素種も序列も積層反応の回数や順序により変えることができ、3:多層化反応の最終段階を活用すれば固-液界面に露出する表面構造も制御可能、という色素増感光触媒の構造自由度を大きく拡張できる。一例として、ホスホン酸基の数が異なる3種の[Ru(bpy)]₃型色素(RuCP², RuP⁴, RuP⁶)をZr⁴⁺イオンを用いてPt担持TiO₂ナノ粒子表面に三層化した光触媒 RuCP²-Zr-RuP⁴-Zr-RuP⁶@Pt-TiO₂の水素生成光触媒活性を、内層や中間層のRu色素を省いた単層型、二層型光触媒と比較して図1に示す。アスコルビン酸(H₂A)水溶液中(図1(b))では単層型RuCP²@Pt-TiO₂よりも低活性だった一方、電子伝達剤となるヨウ化カリウム(KI)水溶液中(図1(c))では最も高い活性を示すことが分かった。^{1,2}詳細は割愛するが、H₂AとKIで全く異なる傾向を示したのは、H₂A犠牲剤条件では色素多層膜内での正孔拡散が律速になるのに対し、酸化還元可逆なKI水溶液中ではI⁻アニオンからの電子注入が律速段階になり、多層化に用いたZr⁴⁺イオンがI⁻アニオンを効果的に

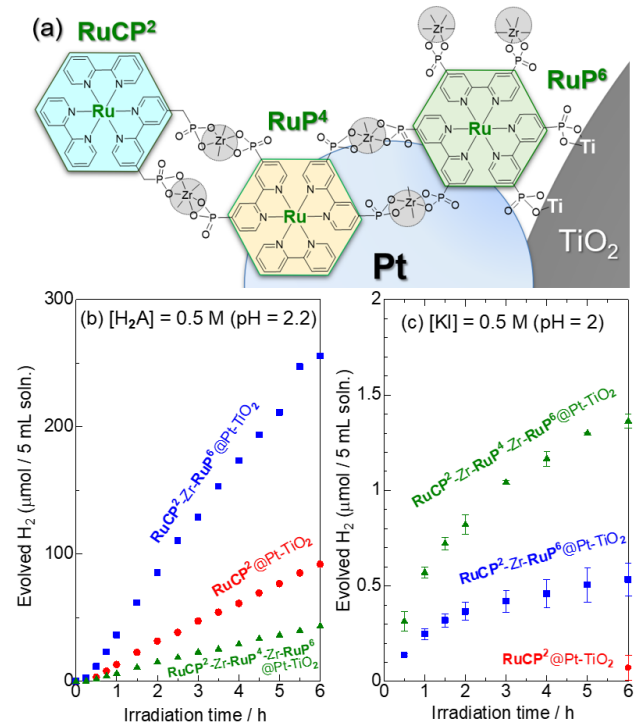


図1. (a) Ru錯体色素を三層化したPt-TiO₂ナノ粒子の表面構造の模式図. (b)H₂A または(c)KI 水溶液中における光水素生成反応. [Ru]=100 μM, λ=470 nm (70 mW).

誘引したためと推察される。I⁻アニオンを静電的にさらに誘引可能な表面構造へ変更した二層型光触媒では、活性がさらに1桁以上も向上することも最近見出し³、電子が移動する固-液界面構造を分子レベルで制御する重要性を示唆するものと考えている。

コロナ禍の収束は未だ見通せないが、地球温暖化・エネルギー問題は待った無しの深刻な状況であることは変わらない(北海道で観測史上初の9日連続猛暑日!)。新たに得たオンライン会議ツールを駆使して、積極的に共同研究を推進し、(ウイルスの変異に負けないくらいのスピードを目指して?!)本領域研究の推進に貢献できるよう頑張っていきたい。

- [1] S. Furugori, A. Kobayashi, A. Watanabe, M. Yoshida, M. Kato, *ACS Omega* **2017**, *2*, 3901.
- [2] N. Yoshimura, A. Kobayashi, W. Genno, T. Okubo, M. Yoshida, M. Kato, *Sustainable Energy Fuels*, **2020**, *4*, 3450.
- [3] N. Yoshimura, A. Kobayashi, M. Yoshida, M. Kato, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 16939.

新学術領域「革新的光物質変換」ニュースレター
 第4巻・第9号(通算第45号) 令和3年9月1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/>