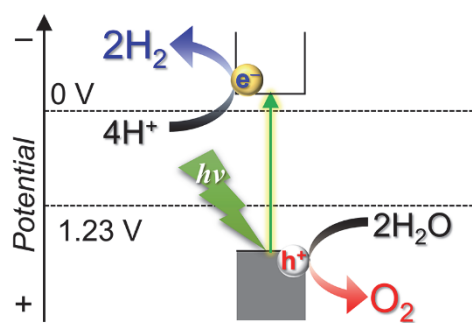




## 協働する光増感剤

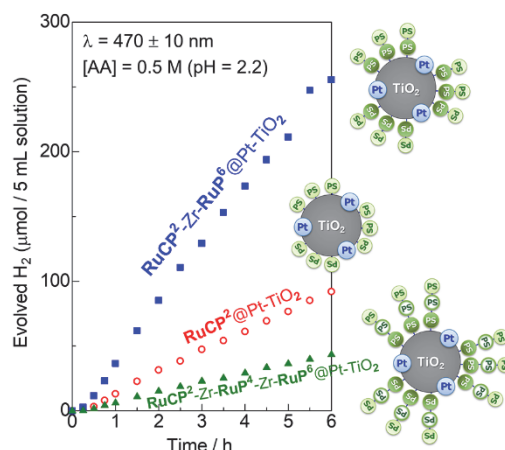
北海道大学 大学院理学研究院  
小林 厚志

夏の強い日差しを浴びて力強く成長する植物を見ると、天然の光合成は本当に素晴らしいと思う。ましてや、精密に配列された数多くの機能性分子が、自らに与えられた機能（光捕集、電荷分離、電子輸送、酸化還元触媒）をきちんと発揮して、カスケード的に光合成反応を駆動させていることを知れば、その感動はなおさらである。そんな天然の光合成の複雑さとは対照的に、人が作り出した水分解光触媒を模式的に示したエネルギーダイアグラム(下図)は、驚くほど単純である。そのギャップを埋めていくことが、人工光合成系の活性や耐久性を高める道だとすれば、従来系より複雑な光触媒系の構築に果敢に挑むことも必要であろう。



そんな背景から我々は、色素増感太陽電池における共増感機構や天然の光合成系における光アンテナを模倣（と表現するのもおこがましいくらい単純だが）して、水素発生触媒として機能する Pt 助触媒担持 TiO<sub>2</sub> ナノ粒子上に分子性 Ru(II)光増感剤を自己集散的に多層化させた光触媒系の構築を行ってきた。多電子移動が要求される水の分解反応を駆動するには、励起電子と正孔をそれぞれの触媒へ集約する必要があり、光増感剤の多層化によってカスケード的に電子移動させればそ

の一助になるかもしれないとの狙いもあった。



その結果は如何に？上図は Ru(II)光増感剤の総量一定条件下、アスコルビン酸を犠牲還元剤として用いた際の可視光照射による光水素発生反応の結果である[1]。興味深いことに Ru(II)増感剤を2層積み重ねたものは単層系よりも3倍も高活性であった一方、3層系では逆に単層系よりも活性が減少してしまった。アスコルビン酸濃度を減少させると、単層と2層の差が15倍程度まで拡大することも最近わかってきた[2]。では、この差を生じる原因は何か？光増感剤が光励起され、触媒へ電子を供与しつつ、犠牲剤により回復する一連の過程で様々なイベント（エネルギー&電子移動）が起き得るため、結論には至っていないが、TiO<sub>2</sub>への電子注入後の増感層内における正孔移動が律速であろうと考えている。系の複雑さ故にメカニズム解明もより一層困難になるが、そのおかげでやりがいのある研究になっていると思えば、複雑系の研究も悪くない?!

[1] S. Furugori *et al.*, *ACS Omega* **2017**, *2*, 3902.

[2] N. Yoshimura *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2019**, *in press* (DOI: 10.1246/bcsj.20190164).