



色素構造修飾による有機・無機複合材料作成と光触媒

九州大学 渡邊源規

有機材料は、炭素を主要元素とし水素、炭素、窒素、および酸素原子などで構成される物質の総称である。有機材料は分子レベルからの設計が可能で、分子構造や電子状態といった化学的な視点からエネルギー準位や発色団を制御可能である。筆者は無限に近い分子設計が可能な有機材料化学に魅力を感じ、有機合成・有機デバイス研究を進めてきた。

このような中、縁があり現在の大学で光触媒の研究に関わる機会を頂いた。所属する研究所ではエネルギー利用・水素利用について研究が進められていた。筆者は一貫して有機材料と有機デバイスについて研究してきたので、何が光触媒分野で貢献できるだろう？と悩んだが、まずは自身が進めてきた有機材料化学の知見をもとに研究を進めることにした。色素増感型光触媒は水分解反応における還元側の反応で利用できる。光励起によって有機色素から生じる電荷（電子）が無機光触媒へ受け渡され、効率的な電荷分離が生じる。このようにして生じた電子は最終的に助触媒（白金など）に到達することができる。電子を受け取った助触媒は、水溶液中でプロトンと反応し、水素を製造する ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$)。この反応では、電子をいかに効率よく、かつ長寿命にわたり反応サイトへ伝達できるかが重要である。有機金属錯体を担持した光触媒反応は可視光照射下色素-光触媒間で金属配位子-電荷移動 (MLCT) 型の電荷注入が生じ、色素増感型の光触媒反応が効率よく起きる。一方で、金属フリーの有機色素は希土類有機金属錯体よりコストの削減が期待できるが、短い電荷注入時間から色素増感による光触媒効率が低下する。色素増感型太陽電池も色素の励起状態の電子が無機半導体へ

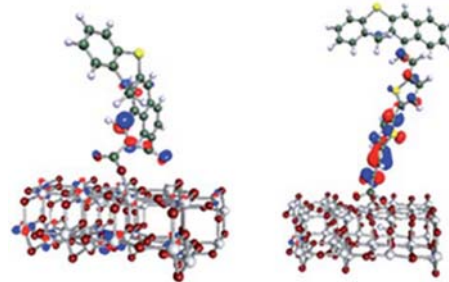


図1. 色素担持した酸化チタンクラスター ((TiO₂)₈₂) の構造。(左) スペーサー無。(右) スペーサー有。

注入され、外部回路に移動することで作用する。著者は色素増感型太陽電池分野で金属フリー色素増感について研究をしていた。色素増感太陽電池において、色素-無機半導体界面で効率よく電子を注入するためには、光アンテナ部位と無機半導体に適度なスペーサーを導入し、電荷分離寿命を増大することが可能である。

この背景をもとに、分子設計を行い色素増感型光触媒に展開した。犠牲剤存在下、スペーサー部位を組み込んだ色素は 420nm における見かけの量子効率がスペーサー無し色素に比べて大幅に向上した。過渡吸収測定ではスペーサーがないと色素より注入された電子が殆ど水素生産に利用されず電荷再結合することが示唆され、理論計算より、スペーサーがあると電荷が色素-無機半導体界面で電荷分離することが分かった (図1)。この研究を出発点に、構造の修飾を行い、金属フリー色素で近赤外増感可能な系や高安定動作光触媒系などへ展開している。有機-無機複合光触媒は有機材料・無機材料のそれぞれの利点を組み合わせることが可能である。無機材料の特性を引き出す色素分子設計が光触媒性能向上への課題であるが、これからも新規な有機材料の開発を楽しみ、人工光合成の発展に貢献できるように研究を進めたい。

- [1] M. Watanabe et al., *J. Mater. Chem. A*, **2014**, *2*, 12952-12961.
- [2] M. Watanabe et al., *ACS Applied Energy Materials*, **2018**, *1*, 6072-6081.
- [3] X.F. Shen et al., *Catalysts*, **2020**, *10*, 535.