

研究テーマ 「多孔質基材のナノ空間で進行する光水素生産反応の顕微分光観察」

研究責任者 所属機関名 名古屋工業大学

官職又は役職 助教

氏 名 近藤 政晴 メールアドレス kondo.masaharu@nitech.ac.jp

共同研究者 なし

(平成 27 年度募集) 第 28 回 助成研究 完了報告書

1. 実施内容および成果ならびに今後予想される効果の概要

3.11 東日本大震災以降、太陽光、風力、波力などの再生可能なエネルギー資源の利用が求められている。なかでも、太陽光エネルギーを利用しクリーンな燃料(水素)生産を進める光化学反応は、最も注目されている研究課題の 1 つである。水素は他の化石燃料とは異なり酸素と反応し、エネルギーを放出しても、水を発生するだけであるため、温暖化ガスとされている二酸化炭素を放出しない。そのため、太陽光エネルギーを利用して水素を生産する反応系を構築することは、究極のエコロジーシステムへ直結する。以上の背景から、太陽光エネルギーを利用した水素生産システムを構築することは、長期的な視野におけるエネルギー問題の解決策となる。これまでに我々は、従来法では大気下で反応が進行しない光水素生産反応を反応に関連する触媒分子群 (光増感剤、電子媒体、水素生産触媒、犠牲還元試薬)を多孔質基材のナノ細孔内部に配置し反応場にすることで、水素生産反応を進行させることを発見した。しかしながら、上記の大気下での光水素生産反応が進行した要因に関しては、現象論でしか議論できず、科学的な解明が不十分であった。そこで本研究では、①多孔質基材のナノ細孔内部での酸素濃度の変化、②多孔質基材に吸着することによる光増感剤ルテニウム錯体の励起状態の寿命変化、③メチルビオロゲンの還元体の生成速度の 3 点を吸収スペクトル測定、定常蛍光スペクトル測定、蛍光顕微鏡を用いた蛍光寿命測定などの分光学的手法で検証した。実施項目②③で得られた結果では相関性が見られたが、実施項目①の結果とは異なる傾向がみられた。そのため、今回の結果から光水素生産反応に最適な多孔質基材の細孔径を決定することまでには至らなかったため、引き続き検討を行なう。今後は、水素生産触媒を含めた反応系での反応効率の最適化を進める。

2. 実施内容および成果の説明

これまで我々の研究グループでは、光水素生産反応に関連した触媒分子群（光増感剤、電子媒体、水素生産触媒；ヒドロゲナーゼ）を多孔質基材の内部に固定化し、還元的犠牲試薬を含む水溶液中に浸漬させて照射することで、大気下での水素生産を確認した。しかしながら、一般的に大気下では進行しない光水素生産反応が、効率よく進んだ要因としては、現象論でしか議論できなかった。そこで本研究では、光水素生産反応の初期段階で起こる光増感剤の光励起と、光励起された光増感剤から電子媒体への電子移動を分光学的手法により、多孔質基材内部で進行した反応メカニズムを調べた。

実施した項目は、①多孔質基材のナノ細孔内部での酸素濃度の変化、②多孔質基材に吸着することによる光増感剤ルテニウム錯体の励起状態の寿命変化、③メチルビオロゲン MV の還元体の生成速度、これらの3点を重点的に吸収スペクトル測定、定常蛍光スペクトル測定、蛍光寿命測定などの分光学的手法で検証した。

①多孔質基材のナノ細孔内部での酸素濃度の変化のモニタリング

20 nm, 50 nm, 75 nm と細孔径の異なる多孔質基材(Porous Glass Plate, PGP)内部に酸素濃度に応答して蛍光を発する酸素感受性の蛍光色素 Tris(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline) ruthenium(II) dichloride: Ru(Ph)を用いて、PGPの細孔径による酸素の流入速度について、蛍光分光光度計で評価した。図1に窒素ガス置換することで嫌気条件にした R(Ph)/PGP20、R(Ph)/PGP50、R(Ph)/PGP75 の定常蛍光スペクトルを示した。Ru(Ph) は酸素濃度が小さいほど蛍光強度が大きくなる性質を示すことが知られているが、この測定条件において強い蛍光発光を示した。また、原因は明らかにできていないが、PGP 細孔径の種類によって最大蛍光波長がわずかだが異なることが見て取れた。図2に窒素ガス雰囲気から測定セルを開放し、大気下にするることによる R(Ph)/PGP20、R(Ph)/PGP50、R(Ph)/PGP75 の蛍光強度の時間変化を示した。

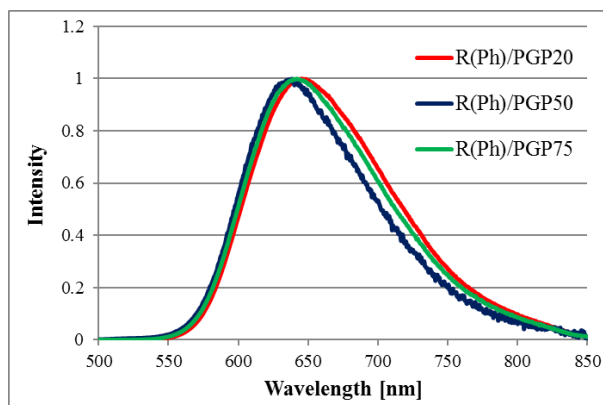


図1 定常蛍光スペクトル

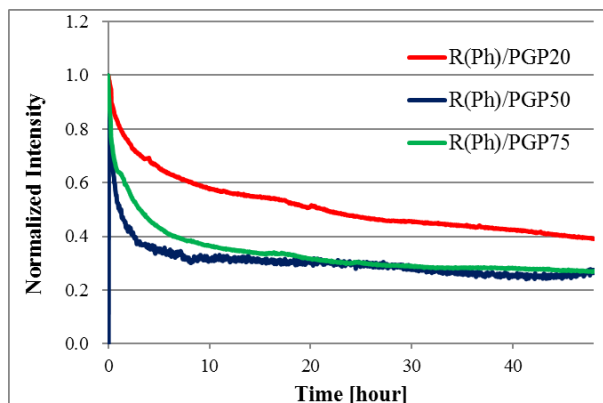


図2 蛍光強度の時間依存性

また、表 1 に図 2 における実験開始直後の最大の負の傾きを数値化しを示した。R(Ph)/PGP50、R(Ph)/PGP75、R(Ph)/PGP20 の順で細孔内に酸素が流入しやすい結果になった。また、最終的な蛍光強度から、PGP20 が最も酸素の流入が遅い傾向が見られた。この結果から、PGP を基材に利用することで、酸素の流入を抑えられる効果が、明らかになった。しかしながら、その効果は、単純に細孔径が小さいから酸素が入りにくくなる傾向ではなく、PGP50 と PGP75 とを比較すると細孔径が小さいから酸素が入りにくいというわけではないということが明らかとなった。

システム	減少速度 [Intensity/hour]
R(Ph)/PGP20	-0.11
R(Ph)/PGP50	-0.44
R(Ph)/PGP75	-0.25

②多孔質基材に吸着することによる光増感剤ルテニウム錯体の励起状態の寿命変化

20 nm, 50 nm, 75 nm と細孔径の異なる PGP 内部に光水素生産反応で光増感剤としてはたらく色素 Tris(bipyridine)ruthenium(II) chloride: Ru(bpy)₃²⁺を固定化し、Ru(bpy)₃²⁺の水溶液の分散系(水溶液系)と蛍光寿命を比較した。多孔質基材に固定化した Ru(bpy)₃²⁺は、多孔質基材内部に均一に分布したため、蛍光寿命測定は、多孔質基材(厚さ 1 mm)の中央部(0.5 mm の位置)で顕微分光測定を行なった。水溶液系、多孔質基材系、それぞれの蛍光寿命は 1 成分で解析された(図 3 上、表 2)。電子媒体メチルビオロゲン ; MV を含まない多孔質基材に固定化された Ru(bpy)₃²⁺の蛍光寿命は、水溶液系と比べて長くなった。その要因としては、Ru(bpy)₃²⁺が多孔質基材表面に固定化されることで、分子運動による熱失活などが抑えられたためだと予想された。また、MV を含む系では、光励起された Ru(bpy)₃²⁺から MV への電子移動が起こるため、すべての系で蛍光寿命は短く

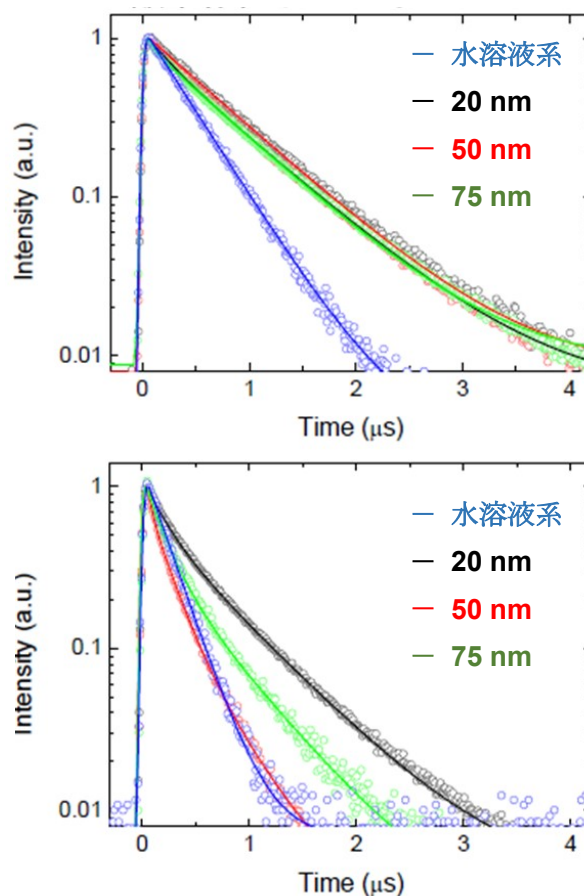


図 3 Ru(bpy)₃²⁺ 蛍光寿命測定 大気下水溶液中での計測 上図 MV 含まない 下図 MV 含む

システム	MV なし	MV 共存下
水溶液	0.41	0.22
細孔径 20 nm	0.64	0.43
細孔径 50 nm	0.72	0.17
細孔径 75 nm	0.52	0.29

なった(図 3 下、表 2)。細孔径 50 nm を用いた際のみ、蛍光寿命が水溶液系と同様の寿命まで短くなり、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ から MV への電子移動が起こりやすい環境にあると予想された。また、MV を共存させることで、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ の蛍光寿命の減少率で多孔質基材系を比較すると、PGP50、PGP75、PGP20 の順で $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ から MV への電子移動が起こりやすい環境にあると考えられた。

③ $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ の光誘起による MV 還元体の生成速度

疑似太陽光(定常光)により $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ を励起し、MV 還元体の生成速度を比較した(図 4)。また、大気下と窒素ガス置換した嫌気条件を比較することで酸素による影響を議論する。MV の還元体は、600 nm に吸収極大を示すため、光照射時の 600 nm 吸光度変化から、MV の還元体の生成を評価した。図 4 中のグラフの傾きが最も大きい部分を受光面積当たりの MV の還元体の生成速度として表 3 に数値をまとめた。水溶液系、ならびに PGP 系においても MV の還元体が生成されていることがわかる。また、溶液系、PGP20、PGP50、PGP75 で蓄積量を比較すると PGP50 の嫌気条件下で最も生成されている。各系の好気条件と嫌気条件を比較すると最終的な生成量はあまり変わらない。しかしながら、実験開始直後の傾き(生成速度)を比較すると嫌気条件で値が大きい傾向にある。溶液系においては、好気条件と嫌気条件で傾きにほとんど差がないように見られる。以下に実際の数値を表 3 示した。水溶液系、細孔径 50 nm の多孔質基材系が同様の光還元速度を示した。他の多孔質基材系では、75 nm、20 nm の順で遅くなった。この MV 還元体の生成速度の違いは、MV 共存下の $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ の蛍光寿命の短寿命化した要因と良く一致した。溶液系、細孔径 50 nm の多孔質基材系が同様の

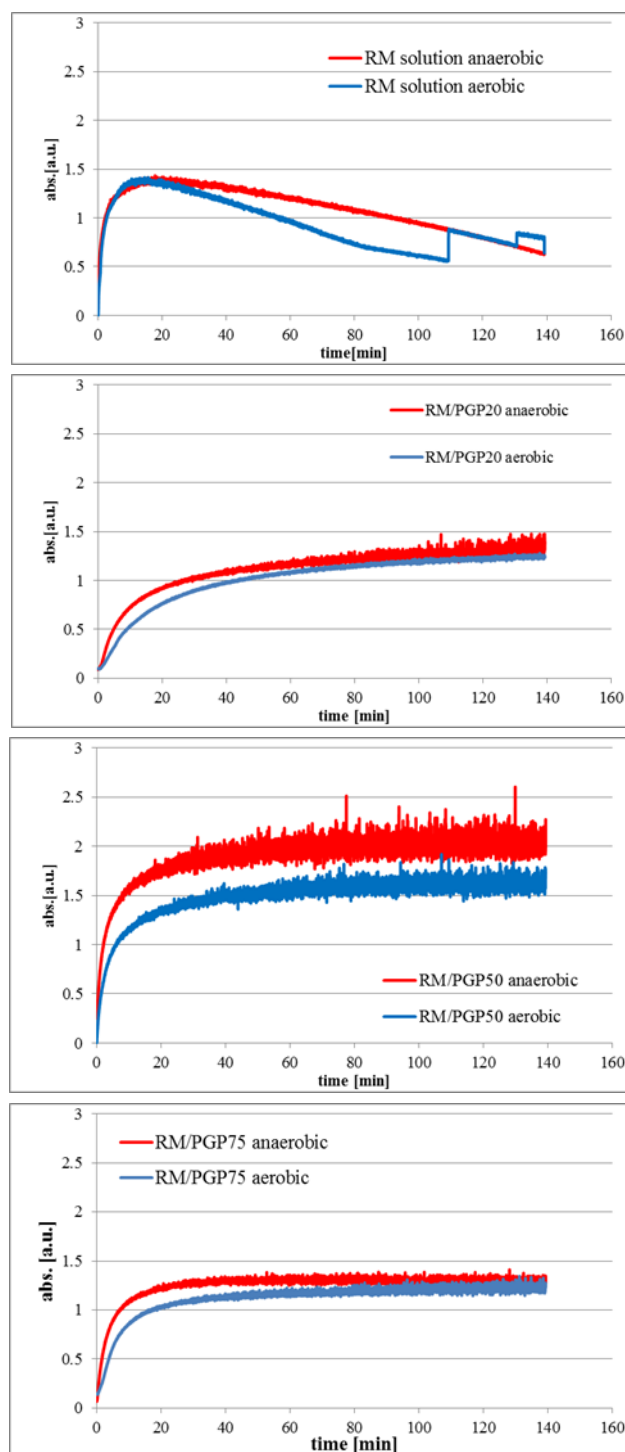


図 4 MV の光還元生成時間依存性
大気下、嫌気条件