



News letter

文部科学省科学研究費補助金 新学術領域研究
 領域略称「人工光合成」領域番号 2406
 人工光合成による太陽光エネルギーの物質変換：
 実用化に向けての異分野融合

班員から

「光水素発生」

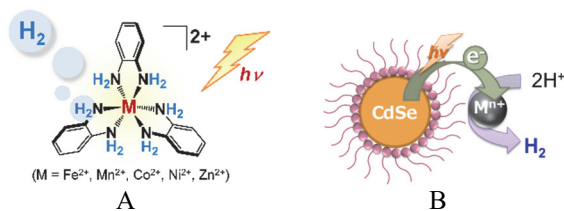
A03 班 加藤 昌子

今年のノーベル生理学・医学賞で東京工業大学の
 大隅先生の受賞が決まり、新聞・テレビなどのメディア
 においても、3年連続での日本人の快挙として大変盛
 り上がっている。報道の中で、「人がやらないことを
 やろうという思いから酵母の研究を始めた」、「研究者
 の好奇心に基づく基礎研究の重要性も認める社会に」
 といった大隅先生のコメントをお聞きすると、サイエ
 スに携わる一研究者としてうれしく共感するもの
 である。一方で、プロジェクト研究は、短期間に具体
 的な成果を出すことが必要であり、研究者はそれに追
 われることになる。特に応用研究には、具体的目標(値)
 を達成することが求められる。このような観点から、
 「人工光合成」は両方の要素を持った研究テーマであ
 るといえる。太陽光エネルギーを利用して、植物が光
 エネルギーを化学エネルギーに直接変換しているよう
 に、人工的に光エネルギー変換を達成する。目標は
 具体的で自明であるが、エネルギー問題解決という意
 味においての実現には、いくつもの山や谷があり、長
 い道のりを克服していく長期的な課題である。ちょう
 ど、光化学協会40周年記念として、本領域代表の井
 上先生がまとめられた一般向けの本、「人工光合成と
 は何か」(講談社ブルーバックス)を拝見して、夢か
 ら現実への世代を超えた継続的研究としての重要性
 を強調されておられるのが印象的であった。知的好奇
 心に基づくサイエンスは追求し続けたいと感じると
 ともに、本のサブタイトル“夢の新エネルギー”から
 早く夢が取れば、心もすっきりするのと思う次第
 である。

さて、本研究領域には A03 班の「水素発生光触媒
 機能を有する人工光合成システム」に公募研究として
 参加させていただいている。研究の多様性の観点から、
 人のあまりやっていない部分で貢献したいと思い、
 「元素活用型無機-有機ハイブリッド光水素発生系の
 構築」の課題のもと、新しい光水素発生系の探索に取
 り組んでいる。本領域の発足当初、ちょうど鉄錯体に
 よる光水素発生反応を見出し、これを土台に新たな水
 素発生系を構築できないだろうかと思いついた。¹⁾ α -
 フェニレンジアミンと鉄イオンが共存する反応液に
 紫外光を照射すると効果的に水素が発生する。ハイ
 ドロキノンを加えてプロトンと電子を供給すると、触
 媒的に水素が発生する。水素の貯蔵・運搬物質として有
 機ヒドライドが注目され、実用化を目指して試験プ
 ラントの実施なども進められていた。しかし、水素発

生反応には、高温と白金触媒が必要である。これが光
 で容易に進み、しかも光の ON-OFF で制御できればき
 わめて簡便で有効な手段となりうる。そこで、鉄イ
 オン以外にも貴金属でないマンガン、コバルト、亜鉛イ
 オン等を用いて光水素発生反応を調べた。その結果、
 3d 金属イオンの存在下で集積したアミン類を光励起
 することにより、水素発生反応が効果的に進むこと
 を見だしている(図A)。²⁾

A Variety of Photo-H₂-evolving Complexes



しかしながら、上記の系では、人工光合成のプロ
 ジェクトの三大要素(①「太陽光(可視光)」を用いる、
 ②「水」を用いる、③エネルギー蓄積反応を行う)を
 ことごとく満たさないで困った。これがなくては
 プロジェクト参加の意義がない。そこで、本課題研究
 ではもう一つのテーマにも取り組んだ。すなわち、上
 記の①~③のすべてを満たす光水素発生系の構築を
 目指し、量子ドットを光増感剤とする3d金属錯体光水
 素発生系の構築に取り組んだ(図B)。幸い、量子ド
 ット(CdSe)/3d金属イオン/アスコルビン酸の系で
 効果的な光水素発生が観測され、触媒活性種はチ
 オラート-3d金属錯体であることが示唆された。ま
 た、反応の追跡を進める中で、水素発生効率は量
 子ドットの保護配位子であるチオラートの種類に
 大きく依存することが見出されたので、その原因
 究明に注力することとした。種々検討の結果、
 白金ナノ粒子を触媒とした系において、チ
 オラート配位子の種類によって形成される凝
 集状態が変わることが見いだされ、効果的な
 光誘起電子移動には凝集体形成も主要な鍵とな
 っていることが明らかとなった。保護配位子で
 覆われた量子ドットはある意味、錯体である。
 ナノ材料も錯体化学の視点でとらえること
 により、本プロジェクトに貢献できるように、
 現在さらに検討を続けている。

【参考文献】

- 1) T. Matsumoto *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 8646–8654.
- 2) M. Yoshida *et al.*, *J. Photochem. Photobiol. A* **2015**, *313*, 99–106.

新学術領域「人工光合成」ニュースレター
 第4巻・第8号(通算第44号)平成28年11月1日発行
 発行責任者: 井上晴夫(首都大学東京 都市環境科学研究科)
 編集責任者: 八木政行(新潟大学 自然科学系)
<http://artificial-photosynthesis.net/>