

## 研究成果報告書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB		太陽光エネルギーを利用した一重項酸素生成とその電極反応の研究			
研究テーマ (欧文) AZ		Studies on Solar Light-Induced Singlet Oxygen Generation and Its Electrode Reaction			
研究氏 代表名 者	カナ CC	姓)イシイ	名)カズユキ	研究期間 B	2010 ~ 2012 年
	漢字 CB	石井	和之	報告年度 YR	2012 年
	ローマ字 CZ	Ishii	Kazuyuki	研究機関名	東京大学
研究代表者 CD 所属機関・職名		東京大学生産技術研究所・准教授			
<p>概要 EA (600字~800字程度にまとめてください。)</p> <p>本研究では、燃料電池において重要な反応である酸素還元反応へ、Pt 触媒の代わりに錯体・光励起、一重項酸素などを適用することで、エネルギー問題・希少金属問題の解決に貢献することを目的とした。主な研究成果を以下に示す。</p> <p>(1) Wöhrlé、金子らは、ポルフィリン錯体を電極に付与し、酸素の還元反応が可視光により促進されることを報告している (<i>J. Phys. Chem.</i> 95, 1748 (1991))。この際、Znフタロシアニン (ZnPc) 錯体の薄膜が、最大の酸素還元光電流を示していた。ZnPcへ軸配位子 (トリフェニルフォスフィン、PPh<sub>3</sub>) を添加した薄膜 (ZnPc-PPh<sub>3</sub>) において、ZnPcのみの薄膜より高い酸素還元光電流を達成することに成功した。</p> <p>(2) 嵩高いPPh<sub>3</sub>軸配位子を有するZnPc-PPh<sub>3</sub>薄膜では、ZnPc間の強い<math>\pi-\pi</math>相互作用が抑制されるので、単分子-光化学の知識が利用できる。①薄膜の一重項酸素生成能、②電極表面の一重項酸素発光、③中心金属、周辺置換基によるPc還元電位の制御などを検討することにより、光励起三重項Pcが電極によってPcアニオンに還元され、Pcアニオンが酸素を還元するというメカニズムが初めて明らかとなった。なお、エバネッセント波を用いた電極表面の一重項酸素発光は初めての観測例である。</p> <p>(3) 一重項酸素ガス発生装置を開発した。ろ紙上のテトラセンを一重項酸素ガスにより退色させることに初めて成功した。</p> <p>(1)~(2)の研究成果により、酸素還元反応の光触媒を設計するための指針を提案した。これより、今後、酸素の光還元を可能とする電極が創製できると期待される。また、一重項酸素ガス発生装置の開発にも成功したので、今後、空気極との組み合わせを最適化することで、一重項酸素ガスを用いた酸素還元を達成したいと考えている。</p>					
キーワード FA	酸素還元	光エネルギー変換	フタロシアニン	一重項酸素	

(以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA								
研究機関番号 AC					シート番号								

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）									
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>	Functional singlet oxygen generators based on phthalocyanines							
	著者名 <sup>GA</sup>	K. Ishii	雑誌名 <sup>GC</sup>	Coordination Chemistry Reviews					
	ページ <sup>GF</sup>	1556~1568	発行年 <sup>GE</sup>	2	0	1	2	巻号 <sup>GD</sup>	256
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>								
	著者名 <sup>GA</sup>		雑誌名 <sup>GC</sup>						
	ページ <sup>GF</sup>	~	発行年 <sup>GE</sup>					巻号 <sup>GD</sup>	
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>								
	著者名 <sup>GA</sup>		雑誌名 <sup>GC</sup>						
	ページ <sup>GF</sup>	~	発行年 <sup>GE</sup>					巻号 <sup>GD</sup>	
図書	著者名 <sup>HA</sup>								
	書名 <sup>HC</sup>								
	出版者 <sup>HB</sup>		発行年 <sup>HD</sup>					総ページ <sup>HE</sup>	
図書	著者名 <sup>HA</sup>								
	書名 <sup>HC</sup>								
	出版者 <sup>HB</sup>		発行年 <sup>HD</sup>					総ページ <sup>HE</sup>	

#### 欧文概要 EZ

The objective of this study is to contribute to solving some problems related to energy and rare metals by achieving the efficient electrochemical O<sub>2</sub> reduction reaction, which is an extremely important reaction for the cathodic reactions of fuel cells, on the basis of the use of photoexcitation of metallocomplexes and singlet oxygen instead of high-cost platinum catalysts. Main results are as follows.

- (1) Wöhrle and Kaneko *et al.* reported that the cathodic current resulting from O<sub>2</sub> reduction increased dramatically when a thin film of a porphyrin derivative was coated on the electrode surface and irradiated with visible light (*J. Phys. Chem.* 95, 1748 (1991)). Here, the thin film of Zn phthalocyanine (ZnPc) showed the maximum cathodic current. By the addition of triphenylphosphine (PPh<sub>3</sub>) working as an axial ligand, we found that the photocurrent resulting from O<sub>2</sub> reduction is higher for a thin film of ZnPc-PPh<sub>3</sub> than for a thin film of ZnPc.
- (2) In the case of the thin film of ZnPc-PPh<sub>3</sub>, since the bulky PPh<sub>3</sub> ligand weakens the  $\pi$ - $\pi$  interactions, the knowledge of photochemistry of monomeric porphyrins can be employed for elucidating the photoelectrochemical O<sub>2</sub> reduction mechanism. On the basis of singlet oxygen yields of the thin films, singlet oxygen luminescence at the electrode surface, and reduction potential dependence of the photocurrent, the electrochemical reduction of the excited triplet Pc, followed by electron transfer from the anion of Pc to O<sub>2</sub>, is shown to make the main contribution to the origin of the photocurrent resulting from O<sub>2</sub> reduction. In addition, this is the first observation of singlet oxygen luminescence at the electrode surface using the evanescent wave excitation.
- (3) We developed a singlet oxygen gas generator. By using the singlet oxygen gas, we succeeded in degradation of tetracene on a filter.

Thus, we proposed a novel concept for molecular photocatalysts to reduce O<sub>2</sub>, and therefore, novel molecular photocatalysts will be developed on the basis of our results. In future, we plan to investigate the electrochemical reduction of singlet oxygen in the gas phase, because singlet oxygen has a long lifetime in the gas phase.