

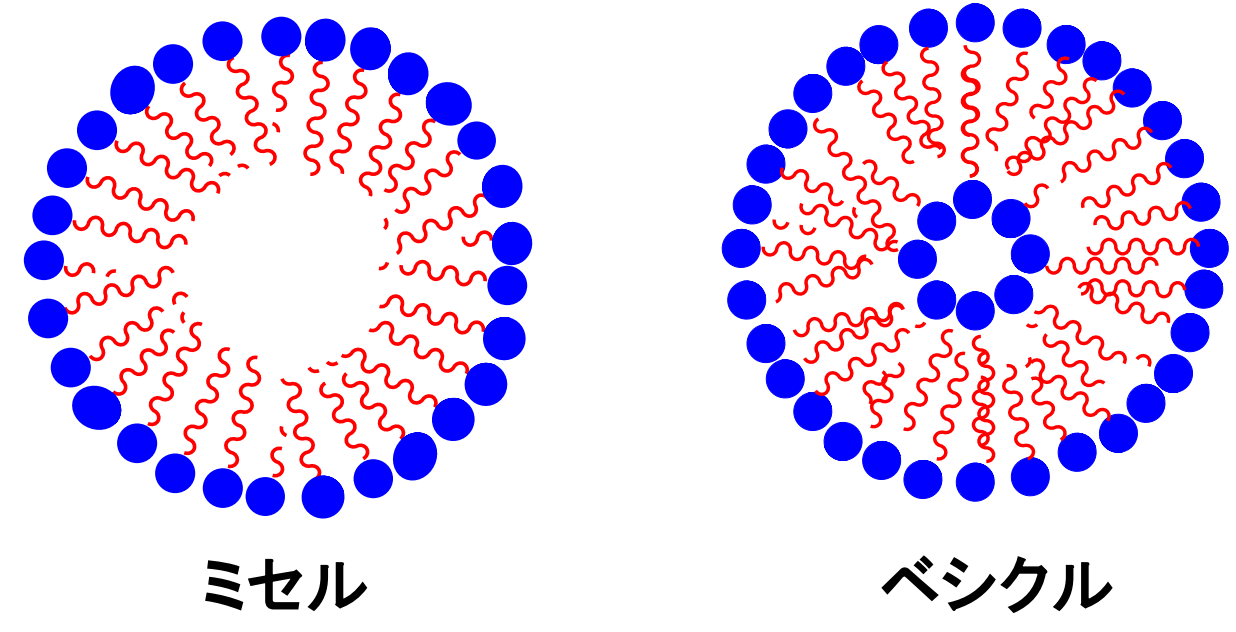
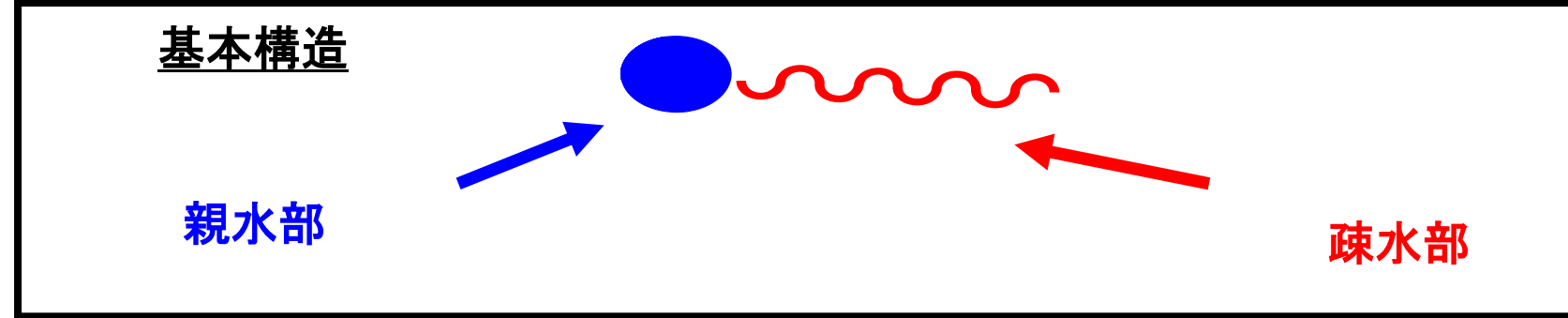
ミセルなどの分子凝集体による、光化学反応を利用した水溶液からの水素発生と二酸化炭素還元(固定化)システムの構築(1)

システム工学部：坂本 英文・大須賀 秀次

Introduction

両親媒性分子

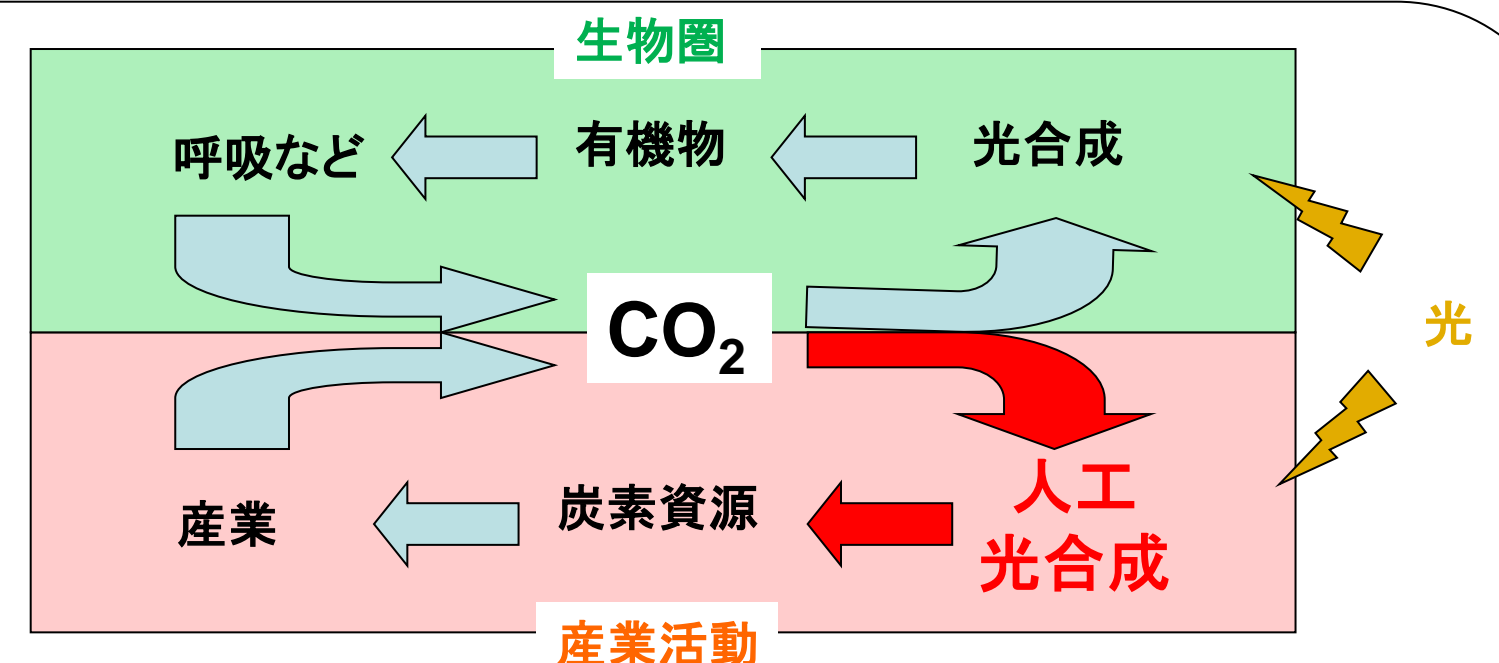
分子内に親水性部位と疎水性部位を持つ分子の総称で、溶液中で乳化・分散・起泡などの現象を生じる。



水中では、疎水相互作用により凝集し疎水基を内部に取り込んだミセルやベシクルなどの会合体が形成される。

人工光合成

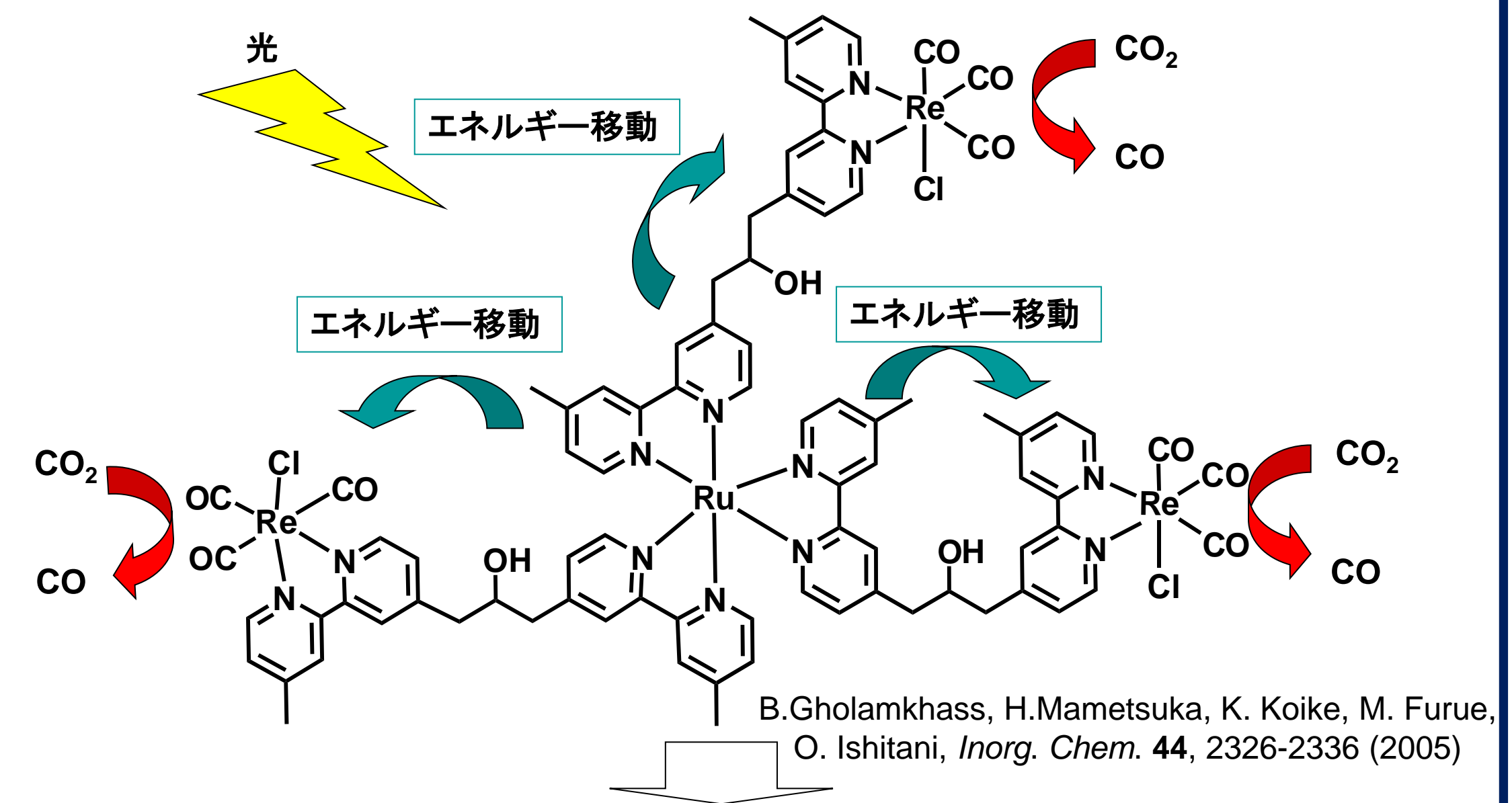
光触媒などを用いて、植物に頼らず人工的に光合成を再現しようとする試み。



地球温暖化の原因でもあるCO₂の資源化について現在盛んに研究されている。

- 光増感剤と触媒の役割を兼ね備える特異な光触媒であるRe錯体が研究されている。
- Re錯体は短波長域にしか吸収を示さないの、可視領域に強い吸収を有するRu錯体が光増感剤としてよく用いられる。

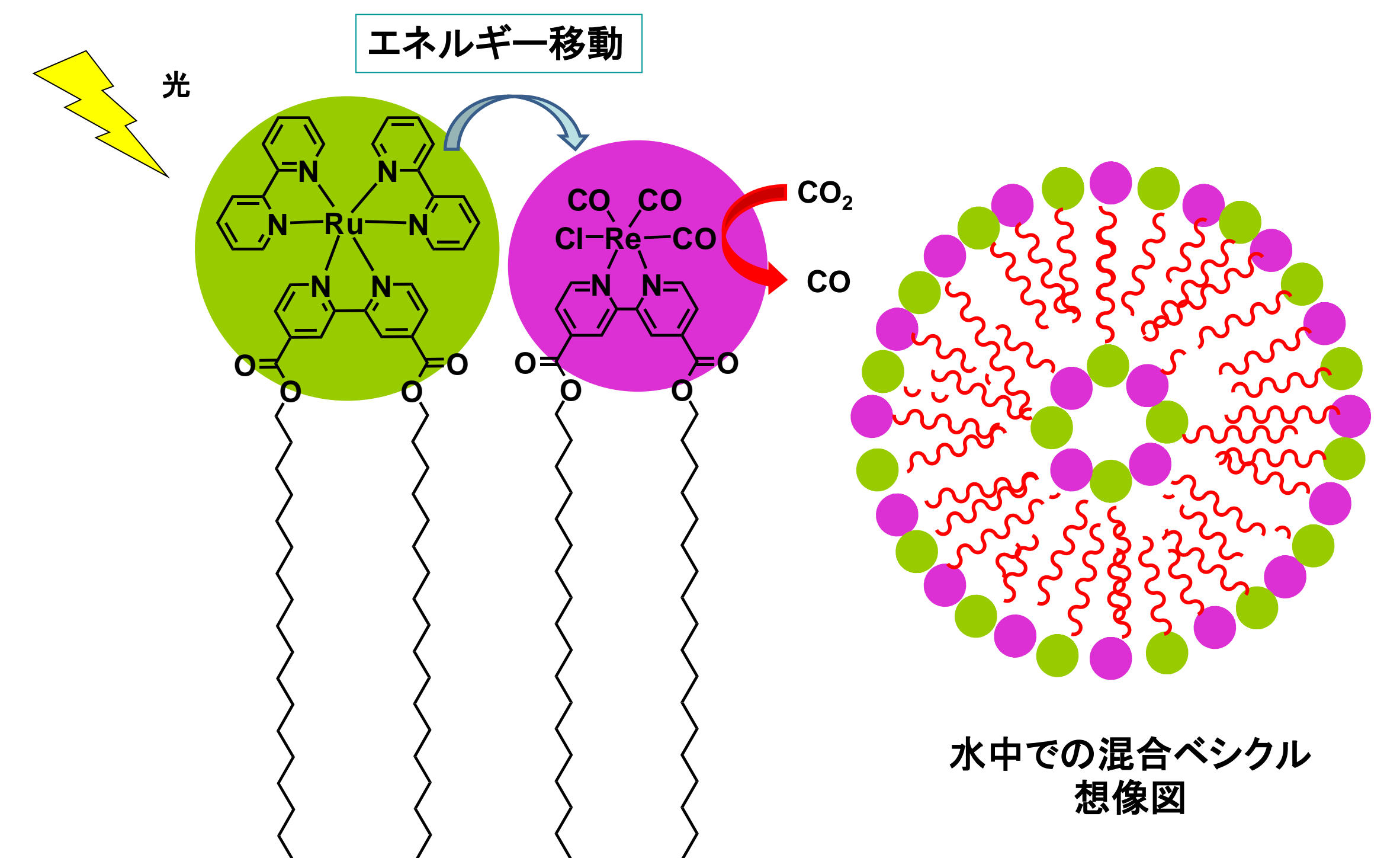
二酸化炭素還元光触媒の例



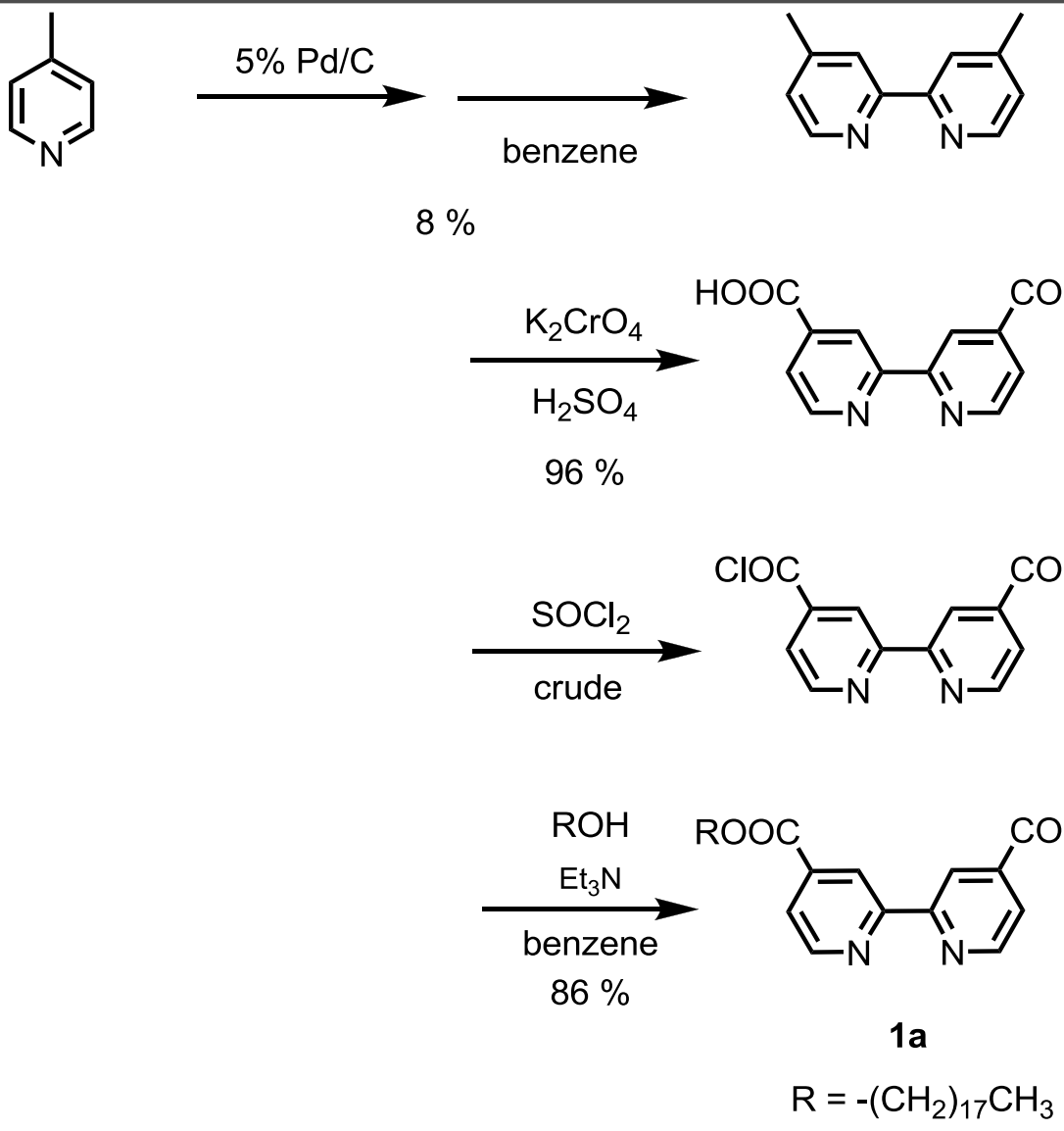
類似したシステムとして、集光部と触媒部が凝集したベシクルを作ることを目指した。

Molecular Design

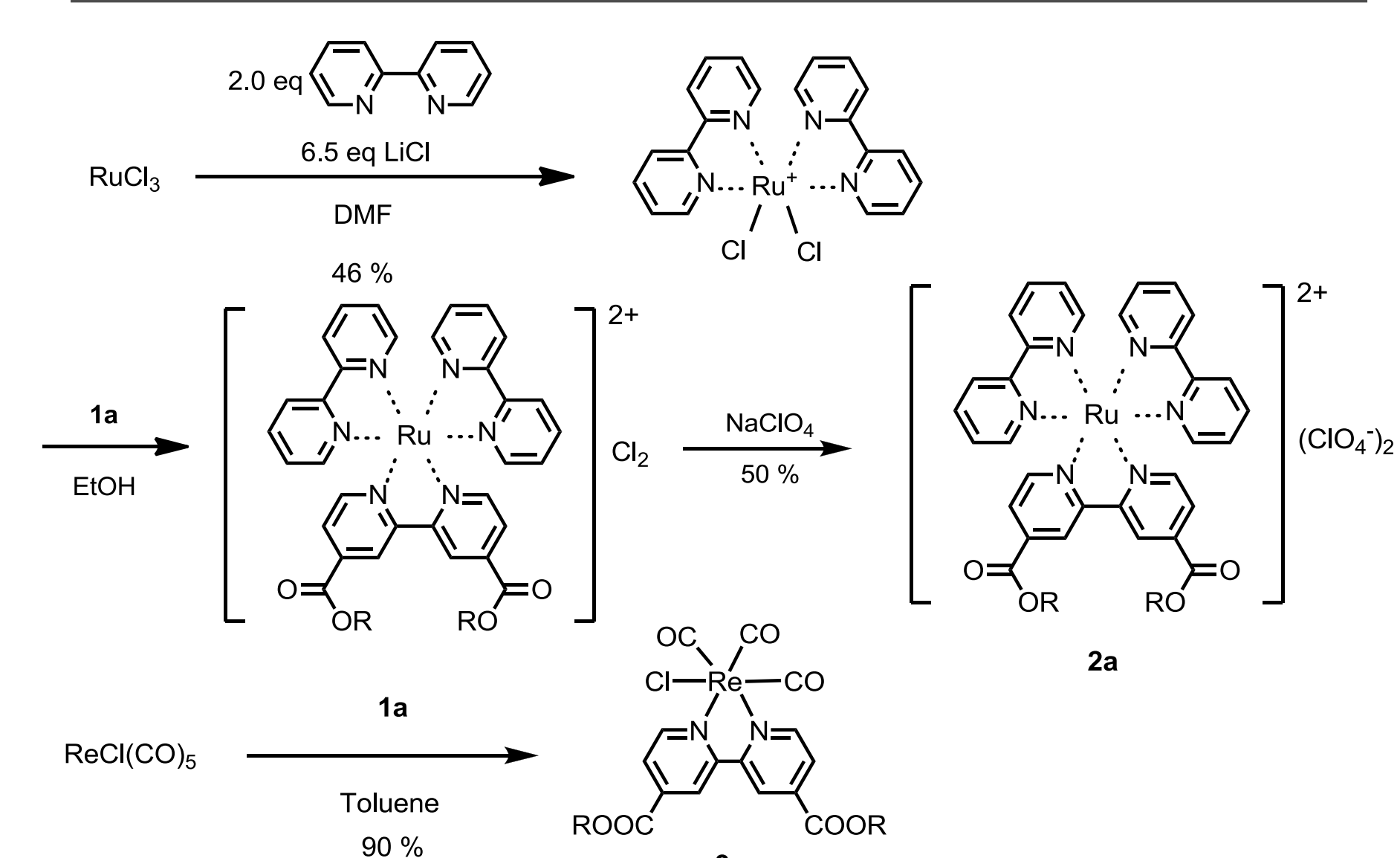
光増感剤 → 長鎖のアルキル基を備えた[Ru(bpy)₃]²⁺ (2a)
触媒 → 長鎖のアルキル基を備えたRe(bpy)(CO)₃Cl (3a)
還元剤 → 水 エネルギー → 光(hν)
ベシクル化
凝集させて、高効率化を図る。



Synthesis

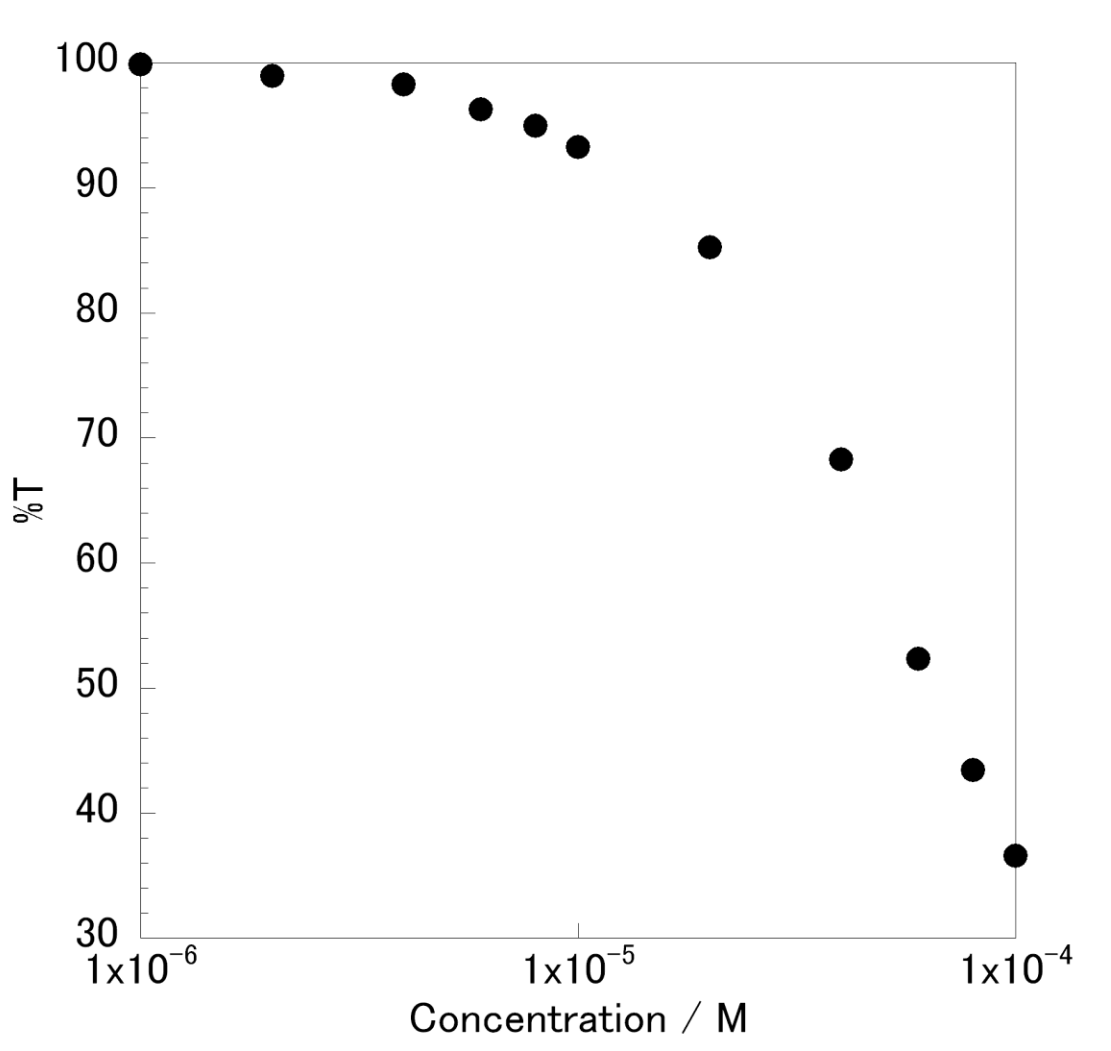


Synthesis of Complex



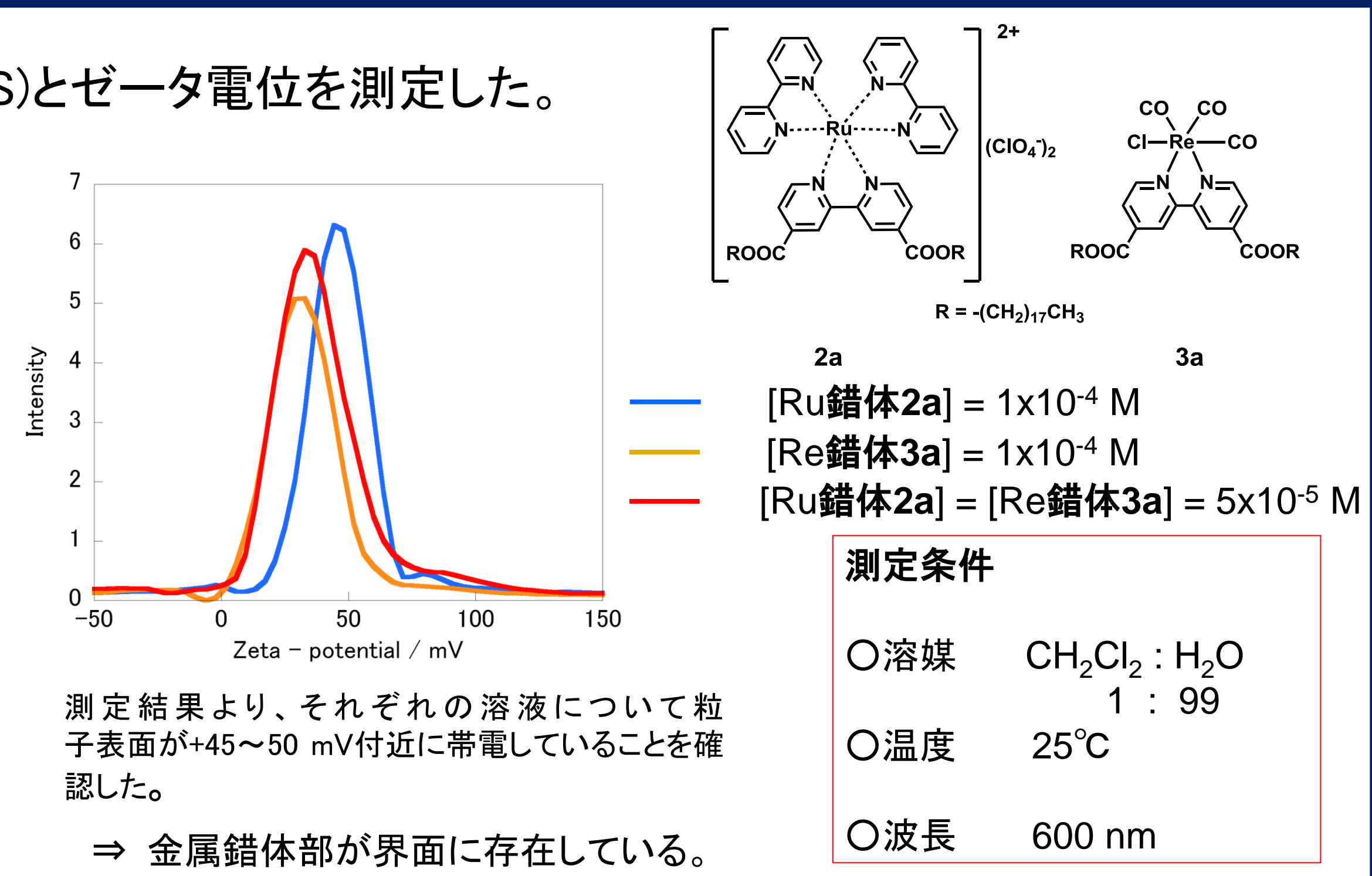
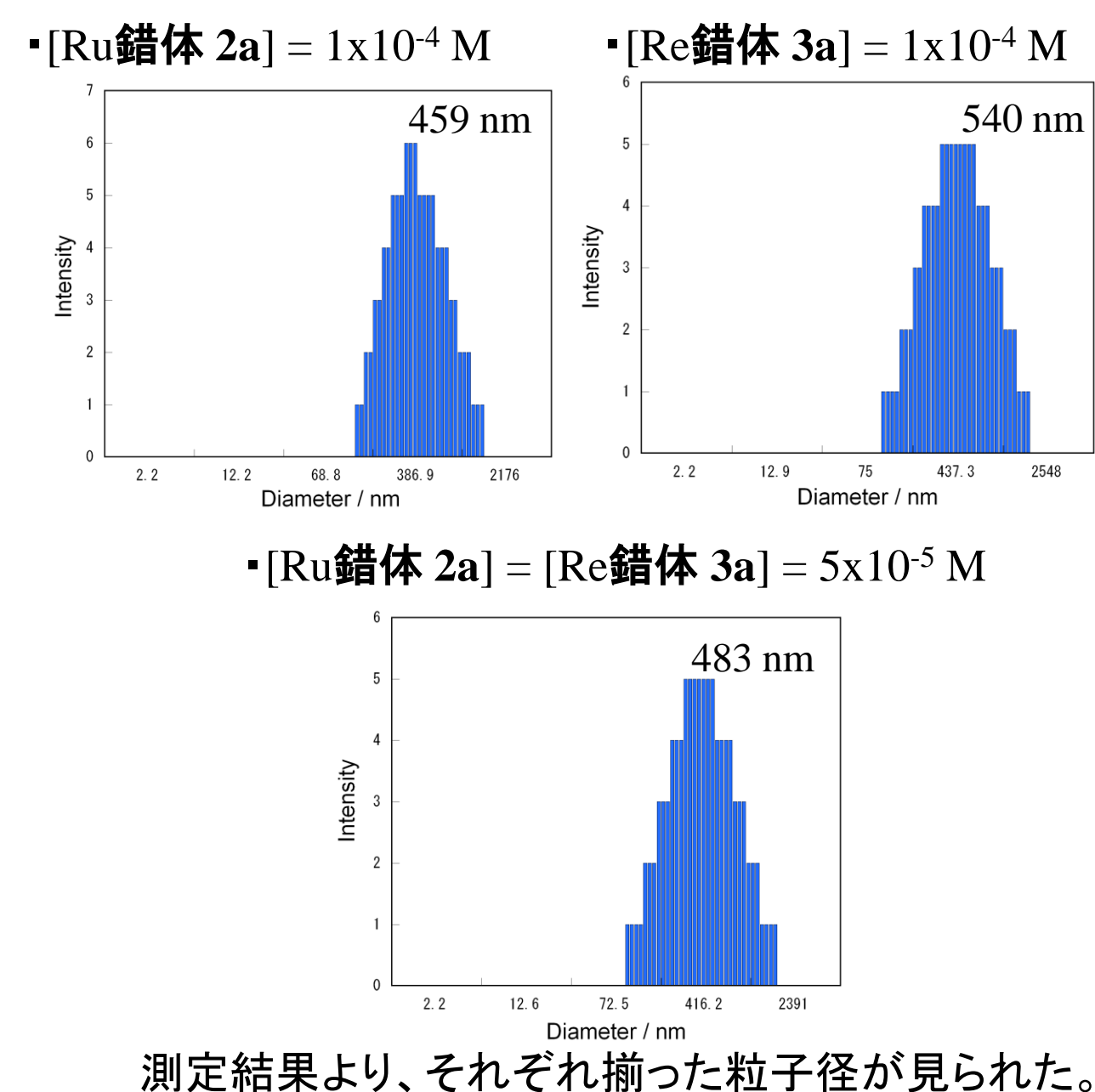
Measurement

混合溶液について、透過率の変化を測定した。

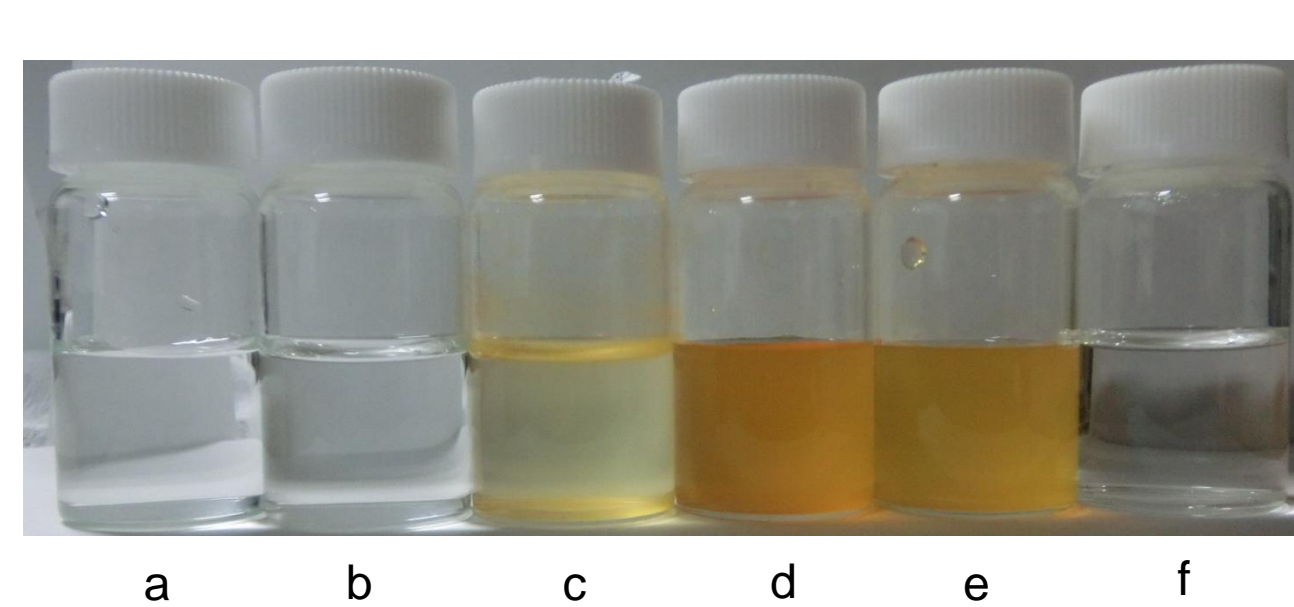


臨界ミセル濃度(CMC)は1×10⁻⁵ M付近に存在する。

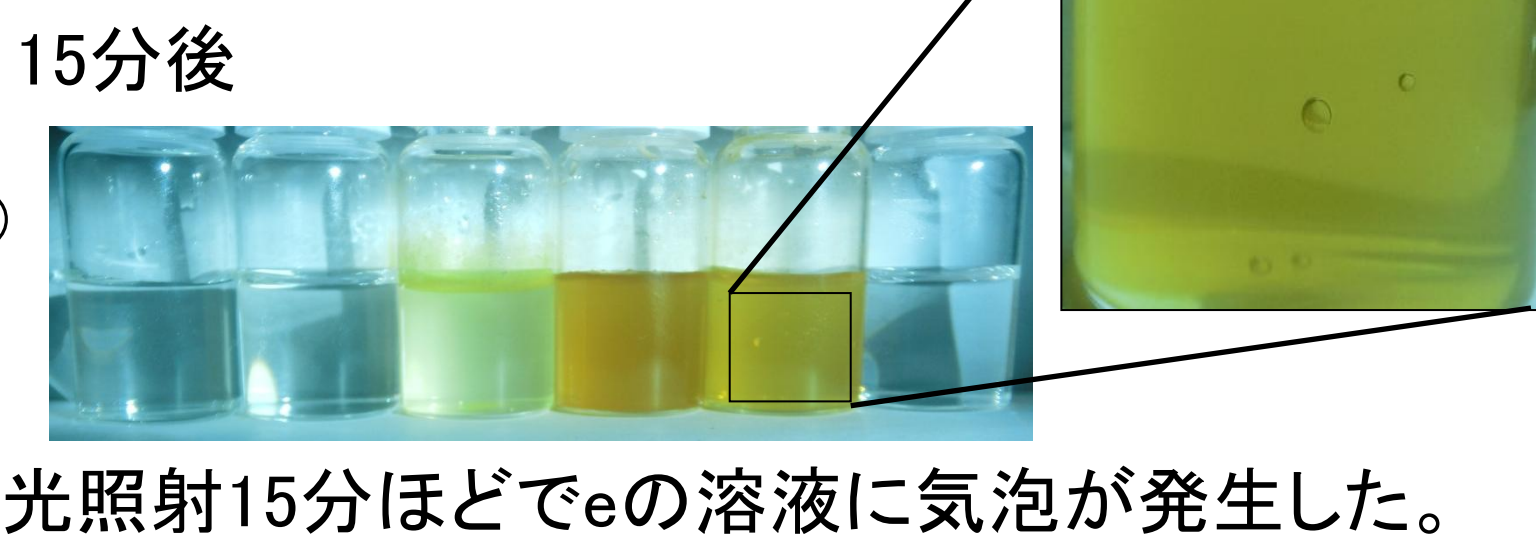
それぞれの錯体の溶液について、動的分散(DLS)とゼータ電位を測定した。



Experiment of Light Irradiation

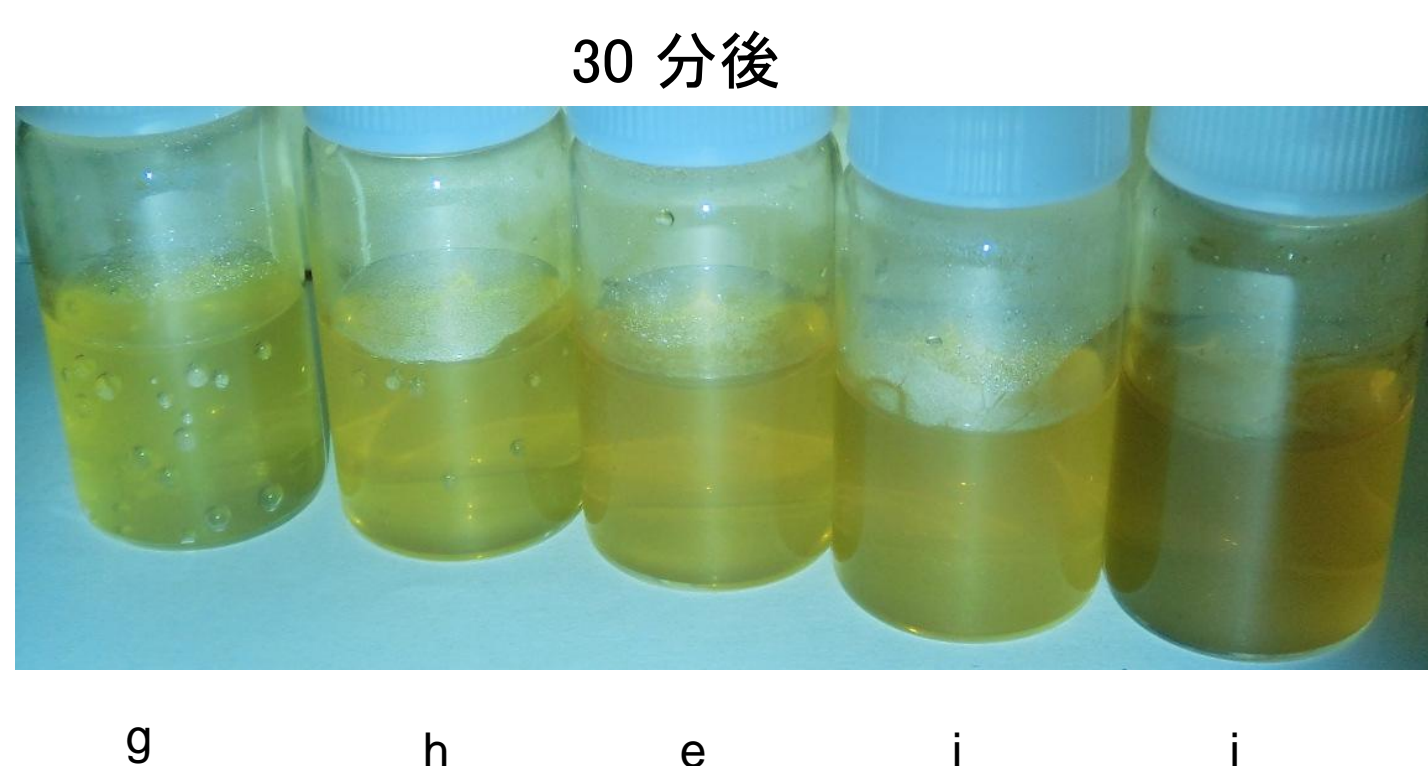


溶液を調製後、キセノン光源(300~600 nm)を用いて光を照射した。



光照射1時間後、eの溶液で顕著に気泡が発生した。

Ru錯体 2aとRe錯体 3aのモル比を変化させた混合溶液を調製後、同様にキセノン光源(300 ~ 600 nm)を用いて光を照射した。



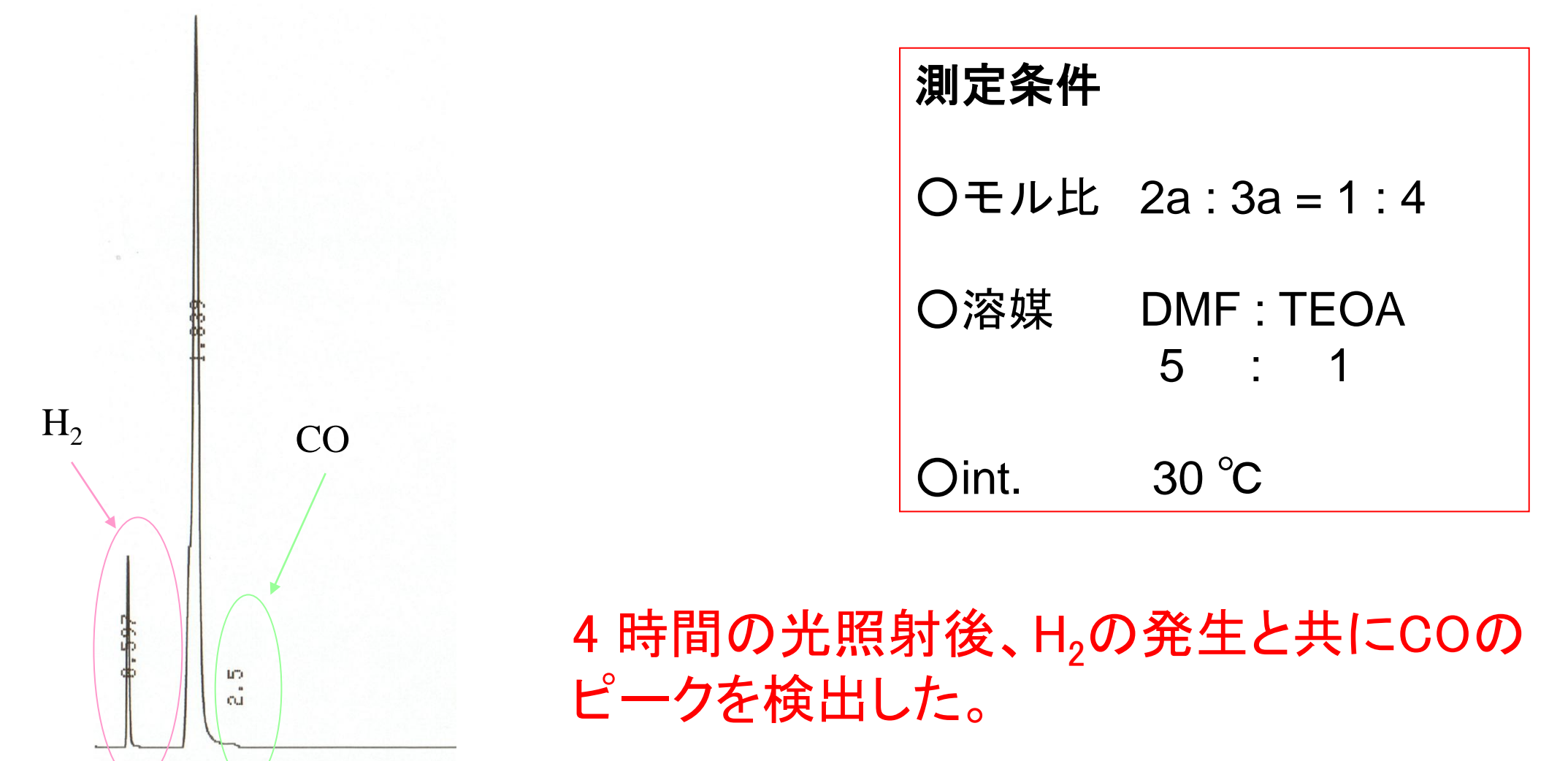
錯体	溶媒	CO ₂	
e	2a : 3a = 1 : 1	CH ₂ Cl ₂ : H ₂ O = 1 : 99	○
g	2a : 3a = 1 : 4	CH ₂ Cl ₂ : H ₂ O = 1 : 99	○
h	2a : 3a = 2 : 3	CH ₂ Cl ₂ : H ₂ O = 1 : 99	○
i	2a : 3a = 3 : 2	CH ₂ Cl ₂ : H ₂ O = 1 : 99	○
j	2a : 3a = 4 : 1	CH ₂ Cl ₂ : H ₂ O = 1 : 99	○

気泡発生量 : g > h > e > i > j

Re錯体3aの割合が多いgの溶液から最も多くの気泡が発生した。

Gas Chromatography

CO₂を飽和させた混合溶液に、キセノン光源を用いて光照射を行い、その後気相部分をGCにより分析した。



Conclusion

- 2aと3aの錯体とそれらの混合溶液で、会合体の形成を確認した。
- キセノン光源を用いた光照射により、2aと3aの錯体の混合溶液で気体が発生した。
- CO₂を飽和させた、[Ru錯体 2a] = 0.2 mM, [Re錯体 3a] = 0.8 mMを含むDMF-TEOA(5 : 1)溶液から少量のCOの発生を認めた。

Future plan

- CO₂を含む水溶液に2aと3aを共存させた条件下で光照射を行い、発生した気体を分析、定量する。
- 水溶液中でH₂、またはCOを発生する光反応の最適化を目指す。