

## 有機薄膜太陽電池への応用に向けた低バンドギャップダイアドの合成

伊澤誠一郎、但馬敬介、橋本和仁

薄膜中のナノ構造を分子設計によって制御することは有機薄膜太陽電池の効率を向上させるための重要なコンセプトである。ダイアド分子、つまり電子ドナーとアクセプターが共有結合で連結された分子は、ドナーとアクセプターの近接性によって、より効率的な電荷分離が可能になる。当研究室ではこれまでに、OPV ダイアドを用いて、光電変換効率 1.28 % を達成している。ダイアド分子を基にした太陽電池の効率をさらに向上させるためには、太陽光スペクトルの長波長側に吸収域を持つ低バンドギャップドナー分子を導入し、より多くの光子を利用することが有望な戦略である。本研究では、DPP を核とした、チオフェン環の数・アルキル側鎖の異なる一連の新規低バンドギャップダイアド分子を合成した。蛍光スペクトルの検討したところ、ダイアド分子内での電荷分離を示す結果が得られた。さらに、そのダイアド分子を用いて薄膜太陽電池デバイスを作成した。その結果、光電流の発生が 800 nm 近くまで確認された。これは単一成分系の有機薄膜太陽電池で長波長の応答を示す初めての例である。今後、薄膜中のナノ構造を制御することにより更なる効率の向上が期待できる。

## 薄膜転写法による有機薄膜太陽電池の接合界面制御

多田亜喜良、但馬敬介、衛慶碩、橋本和仁

有機物の電氣的接合界面の性質を理解し、それを精密に制御することは、高性能の有機太陽電池を作製する上で基礎的に非常に重要である。有機層間の界面を制御するには、有機層積層技術が必要であるが、現在製膜には主に溶液プロセスであるスピコート法が用いられているため、積層は容易ではない。当研究室では、薄膜転写法と呼ばれる積層法を用いた高性能有機薄膜トランジスタの作製に成功しており、この方法を用いることで P3HT と PCBM を用いた二層型有機太陽電池を作製することができた。この方法は常温・常圧下で行えるため、制御された平滑な界面が実現できる上に、2つの有機層を積層前に表面分析および修飾することが可能である。したがって、有機接合界面を制御可能な有機太陽電池の作製に成功したと言える。さらにこのデバイス作成時に、フッ化アルキル鎖由来の低表面エネルギーを有するフラーレン誘導体 (FCn) を PCBM 溶液に混合し、スピコート時に自発的に表面偏析させて電気双極子層を作製し、その後 P3HT 層を積層することで、有機接合界面に電気双極子層を挿入した。この電気双極子層によってデバイスの VOC の値を連続的に制御することに成功し、ポリマー太陽電池においてこのような例は今までになく、性能向上への重要な知見が得られたと言える。

## LUMO 準位の調整可能な D-A 型ポリマーの合成と太陽電池への応用

佐藤滋芳、但馬敬介、橋本和仁

有機薄膜太陽電池は大面積でフレキシブルな素子を安価に生産できる可能性があり、近年注目されている。素子の光電変換効率を向上させるためには、素子中の半導体ポリマーの LUMO 準位の制御が鍵となる。しかし、ポリマーの主鎖構造を変えることなく LUMO 準位のみを変化させるというのは、今まで困難であった。そこで本研究では、簡単な方法で LUMO 準位を制御する方法を開発した。さらに、LUMO 準位を変えることにより、素子中の電荷分離効率がどのように変化するかを調べた。

## 有機無機ハイブリッド太陽電池への応用に向けた新規有機材料の探索

山川晋平、 但馬敬介、橋本和仁

有機薄膜太陽電池 (OPV) の高効率化には、吸収波長の広域化が不可欠である。現在、光吸収材料として広く用いられている Poly(3-hexylthiophene) (P3HT) は波長が 650 nm までの光しか吸収することができず、十分に太陽光を活用出来ていない。本研究では、この問題を解決するため、D-A 型ポリマーと呼ばれる、バンドギャップの小さなコポリマーを光吸収材料として用いた。D-A 型ポリマーは電子供与性が高いモノマーと低いモノマーをコポリマーにしたもので、それぞれの LUMO、HOMO 軌道が混成することでバンドギャップが小さくなる。さらに、D-A 型ポリマーと P3HT の吸収帯を重ね合わせるために、MoO<sub>3</sub> を中間層として用いて、2 つのセルを重ねた接合型 OPV を作製した。これにより吸収波長の広域化が達成され、光電変換効率は P3HT 単層セル 3.3% に対し、D-A 型ポリマー単層セルで 4.1%、接合型デバイスで 4.4% と改善された。

## Synthesis of Poly(3-alkylthiophene-*alt*-3-semifluoroalkylthiophene)s and Their Application for Organic Electronics

Yanfang Geng Keisuke Tajima, Kazuhito Hashimoto

I have synthesized a kind of region-regular polymer FP3OT which can assemble into a highly ordered structure on the surface of analogous polymer P3OT film. UV-vis spectrum, XPS, UPS, hole mobility and its application in homojunction have been measured. From these results, we can say that: (1) This polymer shows Pi-Pi stacked structure; (2) All fluorocarbon chains segregated on the surface; (3) IP increase with concentration of F-P3OT in blend solution, and there is a suppressing larger shift about

0.94 eV; (4) The result of homojunction application is not different with homojunction without interface layer; (5) Hole mobility is much smaller than polymer without fluorocarbon chain that is strange. We guess the poor film is main reason for the bad result because of bad solubility of FP3OT in chlorobenzene even if at high temperature.

### **Surface segregated monolayer of perylene diimide molecules used in Organic Solar Cells**

Luozheng Zhang

The interfacial properties of electrode and organic semiconducting materials have a significant influence on the charge transfer across the interface. Perylene diimide (PDI) molecule with fluorocarbon chain showing a lower surface energy, thus expected to form a surface segregated monolayer (SSM), was used to modify the interface of organic solar cell. This is also the first work that ultrathin organic film was prepared from a semiconductive material. Our results show that with PDI, the performance of solar cell was drastically decreased. According to XPS measurement, PDI molecules could not only segregate onto the surface of the active layer film, but also be able to migrate to the interface between film and substrate. To solve this problem, a modification on the molecule itself should take effect.

The typical donor material used in organic solar cell is P3HT, and up to now the highest PCE based on it is ca. 4.4%. Although P3HT shows very high solubility and hole mobility, the absorption edge of ca. 650 nm limits its further improvement. To conquer this problem, a special D/A type polymer, which is made of oligo-3-hexylthiophene (O3HT) and an acceptor unit alternately, was designed. This molecular structure can lower the band-gap, resulting in a red shift of the absorption edge, and maintain the advantages of P3HT mentioned previously. The acceptor we tried first was diketopyrrolopyrrole (DPP), and the absorption edges were shifted to over 700 nm for the solution and over 800 nm for the film. Meanwhile, there was also an absorption peak in the short-wave region, which is very similar to that of P3HT, demonstrating our strategy to be an effective way to broaden the absorption without introducing considerable change on the structure of donor material.

## フラーレン連結半導体ブロックコポリマーの合成と有機薄膜太陽電池への応用

宮西将史、張悦、但馬敬介、橋本和仁

有機薄膜太陽電池は、ドナーとアクセプターの混合構造をナノスケールで制御することが効率的な電荷分離、電荷輸送の達成に重要である事がわかっている。現在ドナーとアクセプターを物理混合した系を用いて構造制御を行う手法が広く用いられているが、両者の相分離構造をナノスケールで適切に制御するのは容易ではない。また得られた膜の相分離構造は熱力学的に安定ではなく、熱によって構造が変化してしまう。そこで本研究では分子設計によって、制御され、かつ熱的にも安定なドナーとアクセプターのナノスケールの相分離構造を自発的に得ることを考え、フラーレン連結導電性ブロックコポリマーを設計・合成し、有機薄膜太陽電池への応用を試みた。この分子ではフラーレンの連結したポリマー部位と連結していないポリマー部位がマイクロ相分離構造を形成し、ドナーとアクセプターのナノスケールの相分離構造が自発的に構築できると期待される。

## 有機薄膜太陽電池への応用に向けたブロックコポリマーの設計と合成

張悦、但馬敬介、橋本和仁

高効率な有機光電変換素子を設計する上で、ポリマーと PCBM のナノ相分離構造を制御し、効率的な電荷分離と電荷輸送を達成することは重要だと考えられる。そこで本研究では、結晶性と非晶性の両方を併せ持ち、マイクロ相分離構造の形成により効率的な電荷分離と電荷輸送が期待できるジブロックコポリマーを合成し、その光電変換素子への応用を試みた。

擬りビング重合を用いて、結晶性の P3HT と非晶性の P3EHT とを併せ持つジブロックコポリマーを合成することができた。また、モノマーの比率を変えてブロック比の異なるポリマーの合成にも成功した。これらの薄膜試料を高温で熱処理することにより、自発的にマイクロ相分離構造を形成することがわかった。これはマイクロ相分離構造が熱力学的に安定な構造であるためと考えられる。興味深いことに、非晶性の P3EHT を導入したジブロックコポリマーは、高分子の結晶性部分(P3HT 部分)が減少しているにもかかわらず、紫外可視分光スペクトルでは P3HT の分子鎖間相互作用が促進されたことがわかった。これは非晶性部分の P3EHT によりポリマーの流動性が上がった結果、結晶性部分の P3HT の結晶化を促進したものと考えられる。

## **Study on Electrical Instability of Polymer Thin-Film Transistors Using Contact Film Transfer Methods**

Qingshuo Wei, Keisuke Tajima, Kazuhito Hashimoto

The effect of molecular packing on electrical instability in poly(3-hexylthiophene) thin film transistors is investigated by comparing two interfacial structures of the polymer formed at air/solution and solution/dielectric interfaces during spin-coating. The devices prepared by a contact film transfer method, which utilize the structure formed at the air/solution interface, exhibits better performance, the absence of hysteresis and excellent electrical stability under prolonged continuous bias stress compared to those prepared at the solution/dielectric interfaces by conventional spin-coating. Since the same polymer solutions and dielectric layers are used in the device fabrication, and no thermal or solvent annealing is applied to control the molecule packing, these results clearly indicate that the highly ordered molecular packing formed at the air/solution interface could simultaneously contribute to the enhanced electrical stability. To our knowledge, this is the first study in which the dielectric and charge transport layers are separately prepared, resulting in clear evidence that better molecular packing could contribute to the enhanced electrical stability. These results demonstrate that the contact film transfer method could be an easy and effective approach to fabricate electrically stable and high performance polymer transistors. This method could also provide a useful tool to further understand the relationship between dielectric materials on the electric instability of OTFTs.

## **LLC CPs Based Solar Cell**

Pawel Rowinski

Lyotropic liquid crystalline cubic phases (LLC CPs) are thermodynamically stable, well ordered, isotropic and transparent 3-dimensional structures spontaneously formed by amphiphilic molecules in aqueous solutions. LLC CP provides a two-phase system with continuous amphiphile and aqueous domains. In this project, an amphiphile part of LLC CP is used to dissolve, in high concentration, and spatially organize a dye, while an aqueous part hosts redox couple capable of reducing a dye.

Preliminary experiments involving investigation of the solubility of different dyes in binary phytantriol/water system led to conclusion that loading of lipophilic dyes (e.g., Nile Red, Sudan III, equal to around 0.3 mol%) and amphiphilic dyes (e.g.,

chlorophyll a, crocetin, equal to around 1.3 mol%) are too low to obtain a photocurrent. Next, I have used ternary system of didodecyldimethylammonium bromide (DDAB)/water/organic solvent. High boiling o-xylene used as an organic solvent significantly increased loading of lipophilic dyes (up to 15 mol% for 9-fluorenone), while positively charged DDAB headgroups enhanced loading of amphiphilic dyes (up to 4.5 mol% for retinoic acid). To improve observed photocurrents, I have combined, in a single LLC CP, a fluorescent amphiphilic dye and lipophilic dye with matching absorption/emission spectra. Such two-dye systems allowed to obtain a photocurrent ( $I_{sc}$ ) up to 0.1 mA/cm<sup>2</sup>. At present, I am studying properties of different amphiphilic and lipophilic dyes to further enhance their loading in LLC and to improve electron transfer between aqueous and amphiphile domains of LLC CP based solar cell.

### **Shewanella oneidensis MR-1 を用いた微生物燃料電池の高効率化**

石居拓己、渡邊一哉、橋本和仁

微生物燃料電池は、生きた微生物を用いた新しいタイプの燃料電池である。生きた微生物を用いることで、自己修復・自己増殖能力のあるデバイスを作成することができる。しかし微生物燃料電池を実用化するためには、さらなる出力向上の向上が必要と考えられる。

本研究では、微生物燃料電池の詳細な解析とデバイスの作成を通じて、出力向上の方法について検討した。我々はまず、微生物と電極の間の電子移動を促進されているメディエーター化合物の効果について、電気化学的な解析を行った。実験には鉄還元細菌である *Shewanella oneidensis* MR-1 を用い、メディエーター選択における標準酸化還元電位の重要性を明らかにした。また、リアクター体積当りの電極表面積が大きく、高い体積効率が期待される薄型リアクターを作成し、その出力特性を解析した。電極間のセパレーターを工夫することで運転時に起こる電圧低下の問題を解決し、従来のリアクターの5倍以上の出力を得た。

### ***Shewanella oneidensis* MR-1 株における電流生産に関与する遺伝子の探索**

但馬望、高妻篤史、渡邊一哉、橋本和仁

*Shewanella oneidensis* MR-1 株は、細胞表面に局在する電子伝達タンパク質などを介した細胞外電子伝達により、金属酸化物や微生物燃料電池の電極などを電子受容体として利用することができる。この特性により、MR-1 株は微生物による電流生産機構解明研究のモデル生物として注目を集めている。本研究では、MR-1 株において電流生産に影響を与える

未知の因子を探索することを目的に、遺伝子破壊変異株の作製及び解析を行った。トランスポゾン (Tn) 挿入変異株ライブラリーを作成し、電極を電子受容体として数ヶ月間培養することで、電極呼吸に秀でた変異株の集積を試みた (電気化学集積)。その中から数種類の変異株を単離して表現型を調べた結果、野生株に比べて増殖速度や鉄還元能が向上している変異株が得られた。これらの変異株や破壊された遺伝子を詳細に検討することで、微生物燃料電池の性能の向上が期待される。

### モデル微生物の共培養による微生物太陽電池の構築

西尾晃一、渡邊一哉、橋本和仁

微生物太陽電池は、光合成微生物を用いて光エネルギーを電気エネルギーへと変換するデバイスである。過去の研究では、光合成微生物の細胞内に入り込む低分子化合物の電子メディエーターを添加して電流を生成していた。一方最近の我々の研究では、自然環境水中の微生物群集由来の光合成微生物と電流生成能を有する微生物からなるバイオフィルムを負極上に形成させることにより、メディエーターフリー型微生物太陽電池を構築することに成功した。しかし、その光電変換効率は低く、また未知の微生物が多数存在することからエネルギー変換機構の詳細を解析することは困難と考えられた。そこで本研究では、モデル微生物の二者培養系を用いた微生物太陽電池の構築を試みた。本研究では、光合成微生物として *Chlamydomonas*、細胞外電子伝達能をもつ鉄還元細菌として *Geobacter* を用いた。これらの微生物を空気正極とグラファイトフェルト負極を備えたリアクターに導入すると光照射に応じて電流が発生し、その時の変換効率は自然微生物群集に比べ 6 倍程度に上昇した。今後、これら微生物のゲノム情報なども利用して、発電メカニズムの解析を行っていく予定である。

### Microbial Fuel Cells with a Three-Dimensional Conductive Nanowires Networks for Extracellular Electron Transfer

Yong Zhao

Microbial fuel cells (MFCs), which exploit microbial activities to generate electricity from organic matters, have attracted broad interest from fundamental research to industrial applications, particularly with respect to wastewater treatment, renewable energy recovery, electrical power sources for space shuttles, and self-powered robots. However, due to relatively low power densities, practical application of MFCs still faces a number of challenges and requires extensive investigation. MFC anodes,

servicing to collect electrons released from electrochemically active microbes by various electron-transfer mechanisms (e.g., cell-surface proteins, excreted mediator compounds, and extracellular nanowires), are of crucial importance. In our study, a conductive polyaniline nanowire network (PANI-NN) with three-dimensional (3-D) nano-sized porous structures was developed on anodes, and its effect on performance was evaluated in both electrochemical cells (ECs) with a model bacterium and MFCs with self-organized microbial communities. Micrometer-scale network structures, such as graphite felts, provide suitable habitats for electricity-generating microbes. However, there have been few studies focusing on the nanostructure of MFC anodes. Herein, we describe the substantial improvements (10 to 100 fold) in current and power densities achieved using a hierarchical porous structure comprised of graphite felt (microstructure) and PANI-NN (nanostructure) in microbial-community MFCs fueled with a model organic waste. An order of magnitude increase in power output through the use of PANI-NN represents a promising future for the application of MFCs towards energy recovery coupled to waste treatment.

#### 微生物と（半）導体酸化鉄との電気化学的相互作用

加藤創一郎、中村龍平、渡邊一哉、橋本和仁

異種微生物間電子伝達 (interspecies electron transfer, IET) は嫌気環境下において非常に重要な微生物代謝反応の一つである。これまでに知られている IET はすべて酸化還元種の拡散に依存したものであった。本研究では、鉄還元細菌 *Geobacter sulfurreducens* と鉄酸化細菌 *Thiobacillus denitrificans* の共培養系を用い、導電性鉱物 (マグネタイトなど) を流れる電流により IET 反応が可能になることを示した。今回示した新規 IET 反応は、従来の酸化還元種の拡散に依存した系と比較して、その反応速度および反応電位の可変性という観点から優位である。鉱物を代謝に利用する微生物および導電性鉱物は自然界に普遍的に存在していることから、今回示した IET 反応が自然界における物質・エネルギー循環に多大な貢献をしていることが予想される。

#### 細胞外電子伝達能が向上した *Shewanella oneidensis* 変異株の単離と解析

高妻 篤史、渡邊一哉、橋本和仁

*Shewanella* 等の異化的金属還元菌において細胞の表面構造は固体の電子受容体との相互作用に密接に関連していると考えられるが、その構造が電子伝達効率に与える影響は不明で



あった。本研究では微生物燃料電池 (MFC) において電流生産能が上昇した変異株を MFC 内で培養した後の *S. oneidensis* MR-1 株トランスポゾンライブラリーより単離し、その詳細な解析により細胞表層の多糖 (莢膜多糖) の欠損が電流生産能および金属還元能を上昇させることを明らかにした。

### シアノバクテリア太陽電池の研究

渡邊一哉

微生物太陽電池は、光合成微生物を利用して光エネルギーを電気エネルギーに変換する装置である。光合成微生物の一種であるシアノバクテリアを用いた微生物太陽電池を構築したところ、発生する電流に概日周期があることを発見した。さらなる検討において、周期的発電はシアノバクテリアの全培養に依存し、全培養を明暗の周期で行うと一定光量下でも発電に周期が生まれることを見出した。シアノバクテリアにおける概日周期を生み出す分子として KaiABC の 3 蛋白質が知られている。そこで、これらの蛋白の遺伝子を破壊した変異株を用いた発電を行ったところ、この変異株による発電にも概日周期はあることが判明した。この結果は、シアノバクテリアに従来知られていない自律的振動メカニズムがあることを示唆している。

### 光合成酸素発生の機構解明に向けたマンガン自己触媒反応系の構築

河合智之、中西周次、橋本和仁

自然界にある代表的な光エネルギー変換反応である光合成酸素発生は、高効率な多電子移動反応であると同時に、非線形ダイナミクスの観点からも研究が進められている。光合成酸素発生反応の活性中心においては、4 個のマンガン原子を含むクラスター構造が重要な役割を果たしていると考えられているが、なぜマンガンが使われているかについては数多く議論があるものの未だ結論には至っていない。本研究では自己触媒反応の観点から光合成酸素発生反応をとらえ直し、それに基づいたマンガンを含む自己触媒反応系の構築を目指して光化学や電気化学をツールに検討を行っている。

**グラム陰性菌 *Shewanella* および *Geobacter* 呼吸活性の電気化学的制御**

松田翔一、Huan Liu、中西周次、橋本和仁

鉄還元性細菌 *Shewanella* および *Geobacter* は、細胞膜外膜シトクロムを介した電子伝達により、固体状の酸化鉄を電子アクセプターとして呼吸することができる。酸化鉄の代わりに電位の適切に制御された電極を用意すれば呼吸活性を電流として直接検出でき、さらに電子アクセプターの準位は電極電位の操作を介して自在に制御できることから、電気化学的手法はこれらの微生物の細胞外電子伝達機構を探る上で強力なツールである。本研究では、こうした電気化学的手法のもつ利点に着目して研究を進め、これらの微生物が外膜シトクロムの酸化還元状態を介して固体状電子アクセプターの電位を認識し、呼吸活性を変化させていることを見出した。

**Electrochemical study on a metal-reducing bacterium *Shewanella*: from single cell to cell-cell interaction**

Huan Liu, Shoichi Matsuda, Shuji Nakanishi, Kazuhito Hashimoto

Genus *Shewanella* is known to have the ability to use solid state metal-oxide as a terminal electron acceptor during respiration. Understanding the mechanism by which genus *Shewanella* proceed extracellular electron transfer is very important. So far, two different pathways have been proposed: mediated electron transfer by self-secreted flavin and direct electron transfer to solid surfaces via outer-membrane-cytochrome. However, how these two pathways work, competitively or cooperatively, how it response to the local environmental change, and how it can affect the current generation performance in the application of MFC are largely remain unknown. Here, we propose a bottom-up strategy to study such complex and dynamic system electrochemically. Starting from the single cell electrochemistry, the interaction between cells and how it can affect the interaction between cell and extracellular electron acceptor was thereafter studied. It is suggested that the microbe can sense the local environment and then making the relevant adjustment in respiration way, and consequently the behavior of electron flowing to the acceptor was changed.

### 人工光合成に向けた無機分子集積体による CO<sub>2</sub>還元

山口晃、高嶋敏宏、中村龍平、橋本和仁

本研究では光駆動 CO<sub>2</sub>還元材料として、光吸収により O → W の LMCT が誘起可能なポリオキソメタレートに、還元サイトとして Ni(II)を置換したクラスター(Ni-W クラスター)を合成した。ここでは、Ni(II)の持つ電位逆転特性により、光励起された電子と正孔の Ni-W クラスター中における効率的な分離の達成を期待している。この Ni-W クラスターが電気化学的に CO<sub>2</sub>を CO にまで還元可能であるということが確認された。現在は人工光合成系の構築に向け、Ni-W クラスターの光応答性の付加について研究を行っている。

### 人工分子を用いた微生物・電極間電子輸送

平川雄一郎、森重樹、中村龍平、石井和之、橋本和仁

*Shewanella* などの金属還元微生物は、細胞膜に高濃度で局在するシトクロム c を用いた電子移動によって、固体鉍物を還元する能力をもっている。この固体鉍物還元能を燃料電池のアノード反応に用いて電流を得るシステムが、微生物燃料電池である。我々は、これまでシトクロム c 活性中心の鉄ポルフィリンに着目し、微生物に対する金属ポルフィリンの効果を検討してきた。本研究では、酸化還元電位、酸化還元反応安定性や電荷に着目し、ポルフィリンおよび他の人工金属錯体について、微生物の電子伝達に及ぼす効果を検討している。

### 非光合成・鉄酸化細菌を用いた高効率炭酸ガス固定

中川広崇、中村龍平、橋本和仁

地球温暖化が懸念される中で二酸化炭素の削減が求められている。これまでにシアノバクテリアや藻類の光合成に関する研究が行われ、太陽光を利用した二酸化炭素の固定が注目されている。一方で、太陽光が全く当たらない地中や海底でも、二酸化炭素の固定が進行していることがよく知られ、二価鉄をエネルギー源とした微生物による炭酸ガス固定が海底におけるバイオマス生産の約 50%に相当していることが明らかになった。鉄酸化細菌は二価の鉄を唯一の電子源として用い、uphill 電子伝達経路によって高い還元力をもつ NADPH を作り出し、ケルビン回路によって炭素ガスを固定する。本研究では鉄酸化細菌の持つ二酸化炭素の固定能に着目し、物理化学と分子生物学の観点からその生物活性の向上を目指している。

### 鉄還元細菌/半導体ネットワーク構造における長距離電子伝達

甲斐文祥、中村龍平、橋本和仁

我々は半導体特性を持つ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ナノコロイドと *Shewanella* 細胞を混合し、*Shewanella* が生息する酸化鉄が豊富な深海と類似の環境を電気化学セル中に作り出すことにより、細胞からの電流生成が 50 倍以上に飛躍的に増大することを見出した。この増大は微生物とコロイドがネットワーク構造を自己組織化的に形成し、その結果、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  半導体特性によって長距離電子伝達が可能になったためだと考えられる。この発見は微生物燃料電池の性能を向上させる新しい手法であるとともに、集団としての微生物が自然界において半導体ナノ鉱物を、生存のためにどのように利用しているのかを理解する上でも興味深い。しかし、長距離電子伝達における半導体特性の役割や、実際の電子伝達経路の構造は明らかにされていない。そこで本研究では、異なるエネルギーバンド構造(結晶構造)を持つ酸化鉄ナノコロイドを用いて、半導体特性が長距離電子伝達に及ぼす影響を光・電気化学的手法、タンパク変性実験ならびに遺伝子破壊株の電気化学測定によって検討した。その結果、微生物が OMC と半導体ナノコロイドを介した電子ホッピングを利用し、電気伝導ネットワークを形成することを明らかにした。

### CO 配位シトクロムの光化学を用いた生体内電子伝達ダイナミクスの直接観測

柴沼俊彦、石井和之、中村龍平、橋本和仁

生体内エネルギー生産において、シトクロム c などのたんぱく質を介した電子伝達反応は重要な反応であるが、複数の生体分子が動的に相互作用しているため、生きている細胞の中で電子伝達ダイナミクスを直接的に評価する必要があると考えられる。本研究では鉄還元細菌 *Shewanella* の呼吸代謝を光化学的手法で制御し、生体内電子伝達反応のダイナミクスを直接観測することを目的とした。生細胞の呼吸代謝を電気化学、および分光的手法を用いて観測することにより、生きている細胞の中で電子伝達速度を見積もることに成功した。

### 酸素発生反応の光駆動に向けた Mn/Ce/W 三種金属系光反応場の構築

高嶋敏宏、中村龍平、橋本和仁

人工光合成材料の開発に向けては多電子移動反応の光駆動ならびに反応中心と光吸収中心間の電子移動の制御を同時に実現した光反応場の構築が必要である。本研究では近年我々の見出した Ce イオンと W 酸化物クラスター(ポリオキソタングステート)からなる多核錯体が、酸素発生触媒の活性化に広く利用される  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  を光生成することを踏まえ、光合成

酸素発生中心の中心金属である Mn と Ce/W の三種類の金属イオンを Mn/Ce/W の順序で整理した光駆動型酸素発生中心の開発を行っている。我々はこれまでに三種類の金属イオン間の親和性を利用することによりこれらの空間的配置を無機分子のみで制御可能であることを示唆する結果を得るのに成功しており、現在は作成した集積体の光活性化および Mn の酸化還元特性の制御に基づく酸素発生効率の向上に向けて検討を行っている。

### **Design of novel visible light-driven Cu(II)-Sr(Ti<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> photocatalysts based on the conduction band control and surface ion modification**

Xiaoqing Qiu

SrTiO<sub>3</sub> is a one of the most promising photocatalysts. The electronic structure of SrTiO<sub>3</sub> resembles that of TiO<sub>2</sub>. SrTiO<sub>3</sub> has a perovskite cubic structure with space group *pm3m-O<sub>h</sub>*. The general formula for a perovskite is ABO<sub>3</sub> where A and B are cations. It provides the flexibility to vary the composition of A and B sites to form substituted nonstoichiometric pervorskite and tune the electronic structure. Based on the calculations of electronic density of states (DOS), we design the conduction band controlled SrTiO<sub>3</sub> by doping. We found that Mo<sup>6+</sup> is an optimum dopant for lowering the conduction band level. And then we modified Cu(II) ions onto the Mo<sup>6+</sup>-doped SrTiO<sub>3</sub> with to achieve the good photocatalytic activity under visible light irradiation.

Firstly, I prepared a serial of doped SrTiO<sub>3</sub> with different Mo<sup>6+</sup> contents via hydrothermal method by using amorphous TiO<sub>2</sub>, Sr(OH)<sub>2</sub>, and Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> as starting materials. The samples were characterized with X-ray diffraction, scanning electron microscopy, Barrett-Emmett-Teller (BET) technique, and UV-visible spectroscopy. It is found that the perovskite structure, shape and size of the particles are not disturbed by the addition of small amount of Mo<sup>6+</sup> during the sample preparation procedure. The absorption range of Sr(Ti<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> samples was successfully extended to the visible light region. The band gap values are determined to be approximately 3.10, 2.52, 2.45, and 2.38 eV for Sr(Ti<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> samples at  $x = 0$ , 0.25%, 0.9%, and 2.1%, respectively. After surface modification with Cu(II), Cu(II)-Sr(Ti<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> exhibited excellent photocatalytic activity for decomposition of gaseous isopropanol under visible light irradiation. The highest activity was obtained over Cu(II)-Sr(Ti<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> at  $x = 2.1\%$ . The maximum CO<sub>2</sub> generation rate can reach 0.148  $\mu\text{mol/h}$ , and QE is calculated to be 14.5%.

**Development of highly efficient visible-light sensitive Fe(III)/TiO<sub>2</sub> (rutile)  
photocatalysts**

Huogen Yu

Last year, I have prepared the highly efficient visible-light sensitive Fe(III)-grafted TiO<sub>2</sub> photocatalyst which exhibited a large CO<sub>2</sub> generation rate (K) of 0.23 μmol/h and a high quantum efficiency (QE) of 22%. Based on the present Fe(III)/TiO<sub>2</sub> system, I attempted to further improve its visible-light performance by the modification of TiO<sub>2</sub> surface and enhancement of its specific surface area as the surface property and specific surface area are of key importance for the improvement of activity of photocatalysts.

By optimization of the calcination time and surface modification of TiO<sub>2</sub>, the K and QE of the presently prepared Fe(III)/TiO<sub>2</sub> were capable of 0.44 μmol/h and 62%, respectively, which was obviously larger than that of previous Fe(III)/TiO<sub>2</sub>. It should be mentioned that the present Fe(III)/TiO<sub>2</sub> showed a comparable CO<sub>2</sub> generation rate to the commercial Cu(II)/WO<sub>3</sub> which exhibited a very high photocatalytic activity under visible light irradiation.

**光触媒シートを利用した汚染土壌浄化方法の検討と脱臭用光触媒シート**

桐谷久恵、砂田香矢乃、磯和俊男、横山邦雄、橋本和仁

光触媒シートを用いた、VOC による汚染土壌の浄化方法を検討している。本研究の特長は、比較的low濃度の汚染を対象として原位置かつ低コストで浄化が実現できることである。また、光触媒反応により汚染物質を分解・無害化するためのエネルギー源は、自然エネルギーである太陽光を利用する。

2007 年度から継続して試験、観察をしている都内クリーニング店において、浄化効果が表れていることを確認した。ガス吸引は小さなファンで行っているが、地下に滞留している VOC ガスを刺激するには十分であると考えられる。また、本現場では汚染物質が揮発しやすい夏季は 2 週間、冬季は 4 週間間隔で光触媒シートの交換を行っており、天日干しをしながら「くり返し使用」ができることも確認した。

冷蔵庫やシューズボックスなど主に家庭内での使用を目的とした光触媒脱臭シートも、広く認知されている。公的試験機関による消臭試験を依頼し、公にも脱臭効果が証明された。東大コミュニケーションセンターではすっかり「定番商品」の地位を確立した。エコが流行となり、環境意識の高い人たちだけでなく、一般の人たちへも関心が広がっている。