

目次

<u>温度応答性吸湿ポリマーの設計と合成</u>	堺順子、但馬敬介、橋本和仁
<u>Perylene and Naphthalene Diimide-Based n-Type Semiconducting Foldamers</u>	Mingxiu Zhao, Keisuke Tajima, Kazuhito Hashimoto
<u>ポロール骨格を持ったオリゴマーの合成と有機薄膜太陽電池への応用</u>	林崎匡宏、橋本和仁、但馬敬介
<u>有機薄膜太陽電池におけるヘテロ接合界面の精密制御</u>	多田亜喜良、橋本和仁、但馬敬介
<u>Efficient Charge Generation and Collection in Organic Solar Cells Based on Low Band Gap Dyad Molecules</u>	S. Izawa, K. Tajima and K. Hashimoto
<u>無機ナノ粒子と自己組織化する機能性半導体ポリマーの合成</u>	樋口荘祐、宮西将史、但馬敬介、橋本和仁
<u>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</u>	宮西将史、張悦、但馬敬介、橋本和仁
<u>Design and synthesis of promising photovoltaic polymers</u>	Erjun zhou
<u>鉄酸化細菌を電極触媒として用いたCO₂固定システムの構築</u>	茂木岳人、石居拓己、中村龍平、橋本和仁
<u>マンガン酸素発生触媒の性能向上に向けたカルシウムイオンドープの効果</u>	犬塚理子、高嶋敏宏、中村龍平、橋本和仁
<u>ニッケル硫化物をガス拡散電極触媒として用いたCO₂還元に関する研究</u>	山口晃、中村龍平、橋本和仁
<u>光合成細菌 Rhodospseudomonas の遺伝子発現パターンの電気化学制御</u>	魯玥
<u>ポリヒドロキシ酪酸合成に関する微生物代謝の電気化学的制御</u>	木元裕紀、西尾晃一、橋本和仁
<u>生体親和性を有する細胞膜透過型電子メディエーターの構築</u>	西尾晃一
<u>電流生成微生物代謝の電気化学的制御</u>	松田翔一、Huan Liu、橋本和仁
<u>微生物—電極界面に関する分光電気化学的研究</u>	河合智之、劉歆、松田翔一、橋本和仁
<u>Efficient iron-/cobalt-/nitrogen- doped carbon complex electrocatalyst for oxygen reduction reaction</u>	Yong Zhao

[電流生産能力が向上した *Shewanella oneidensis* 変異株の単離と解析](#)

高妻 篤史, 渡邊一哉, 橋本和仁

[人工光合成材料としての黄鉄鉱 \(FeS₂\) の光電気化学特性及びその制御](#)

林徹, 神谷和秀, 橋本和仁

[炭素ベース材料を用いた新規高効率電極触媒の開発](#)

神谷和秀, 橋本和仁

[光触媒シートを利用した VOC 汚染土壌の浄化方法の検討](#)

桐谷久恵, 砂田香矢乃, 横山邦雄, 橋本和仁

研究現況

温度応答性吸湿ポリマーの設計と合成

堺順子, 但馬敬介, 橋本和仁

温度応答性ポリマーは水中で下部臨界完溶温度を有するポリマーであり、特定の温度以下では水中に可溶となるが、特定の温度以上では不溶となるような相転移現象が可逆的に生じることが知られている。この相転移現象は水溶液中や高分子ゲルにおいて報告されており、水とポリマーの相互作用の変化によるものであると考えられている。本研究ではポリマーと水蒸気による吸脱着機構を示差熱重量測定装置および湿度発生装置 (TG-DTA/HUM-1) を用いて熱変化および重量変化の測定を行った。この結果、吸湿性が知られているメソポーラスシリカ等の無機系材料や下部臨界完溶温度を有さないポリマーとは異なる挙動が観測され、水蒸気吸脱着における温度応答性が示唆された。

[top](#)

Perylene and Naphthalene Diimide-Based n-Type Semiconducting Foldamers

Mingxiu Zhao, Keisuke Tajima, Kazuhito Hashimoto

The well-defined secondary structure of foldamers could lead to unique properties, which makes them potentially new functional materials. In addition, charge transport properties in foldamers could be a very interesting topic because it is possible to control the intramolecular charge hopping by the precise molecular designs. This could be particularly important for organic photovoltaic devices in which the charge transport in the binary polymer blend films is required. In this research, we proposed a new design concept of the semiconducting foldamers in which semiconducting molecular segments are connected by a short, flexible linker that enable the neighboring segments to closely interact with each other through π - π interaction. Perylene diimide (PDI) and naphthalene diimide (NDI) derivatives are widely used for organic FET and photovoltaics as n-type materials for their high electron mobility. Conjugated planar segments of PDI and NDI are connected with dimethylsilane linkers with Stille coupling reaction to yield soluble PDI and NDI polymers, respectively. Comparing with their monomeric model compounds, bathochromic shift of the absorbance and large fluorescence quenching were observed in UV-vis and fluorescence measurements in the solutions, respectively, indicating a possibility of π - π stacked structure of the polymers in solution. Reversible folding-unfolding process was observed in the polymers solution either by heating (unfolding) or adding a poor solvent (folding). DSC and XRD measurements of the polymer films indicated poorer crystallinity of PPDI2H-T2, which could be attributed to a twist of PDI molecule due to bay-substitution. Electron mobility of PNDI2H-T2 was $0.002\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$

measured in FET devices, which is comparable with that of PCBM.

[top](#)

ポロール骨格を持ったオリゴマーの合成と有機薄膜太陽電池への応用

林崎匡宏、橋本和仁、但馬敬介

有機薄膜太陽電池は製造コストの低さや軽量化の可能性から注目を集めている。しかし、その発電変換効率が低いという欠点がある。効率向上のために、電子ドナーとして、電子受容性部位と電子供与性部位を交互に組み合わせた低バンドギャップドナーアクセプター型のポリマーを用いる手法がある。本研究では、電子受容性部位に三配位ホウ素を持つポロールを用いることを考えた。ポロールモノマーを合成し、ポリマー化への知見を得るためにポロールオリゴマーを合成した。そしてオリゴマーを用いてポロール分子を用いた初めての有機薄膜太陽電池を作成した。

[top](#)

有機薄膜太陽電池におけるヘテロ接合界面の精密制御

多田亜喜良、橋本和仁、但馬敬介

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、高性能の有機薄膜太陽電池を作製する上で基礎的に非常に重要である。しかし、接合界面は膜内部に存在しており、その分析が難しいため、この界面についての詳細な知見は得られていない。本研究では有機ヘテロ接合界面を調べるために、近年当研究室で開発された、接触転写法と呼ばれる有機膜転写法を用いることで、二層型有機太陽電池の界面に絶縁層を導入し、界面での分子間距離を制御して開放電圧 (V_{oc}) との関係調べた。その結果、 V_{oc} の値は、分子間距離に対して極大点を持つことが分かった。光電子分光法の結果から、この V_{oc} の変化は軌道エネルギー準位のシフトには由来していないことが分かった。これらのデバイスの暗電流測定を行ったところ、分子間距離が増加するにつれ、電流値の立ち上がり位置が正電圧側にシフトしていることが分かり、これは、ヘテロ接合界面でのキャリアの熱的な励起が抑制されていることが分かった。等価回路モデルによって、暗電流の温度依存性を解析したところ、界面絶縁層によりその熱励起の活性化エネルギーおよび軌道間の相互作用が変化していることが分かった。さらにこのモデルから計算された V_{oc} の値は実験値と良い一致を示した。これらの結果は、界面での分子間距離がキャリア再結合確率に影響し、その結果 V_{oc} の値が変化したことを示していると言える。

[top](#)

Efficient Charge Generation and Collection in Organic Solar Cells Based on Low Band Gap Dyad Molecules

S. Izawa, K. Tajima and K. Hashimoto

Organic solar cells (OSC) have recently drawn much attention, and using dyad molecules are promising strategy for controlling the nanostructures to improve efficiency. In the current contribution, low band gap dyad molecules, in which the donor parts consist of diketopyrrolopyrrole (DPP) and oligothiophenes and the acceptor part of fullerene, were synthesized. They showed good matching of the absorption spectra with the solar spectrum, and construction of efficient charge transport pathway. The power conversion efficiency of the devices was over 1 % with the highest J_{sc} of 4.79 mA cm^{-2} in the dyad-based organic solar cells to date, and a moderate FF of 0.46. This study demonstrates the high potential of donor-acceptor dyads as photovoltaic materials.

[top](#)

無機ナノ粒子と自己組織化する機能性半導体ポリマーの合成

樋口 荘祐、宮西 将史、但馬 敬介、橋本 和仁

有機/無機ハイブリッド太陽電池の混合バルクヘテロ接合デバイスでは無機材料の凝集や孤立の起こりやすさから薄膜中での構造を制御することが困難であり、無機材料の電子移動度の高さから予想されるほどの光電変換効率が得られていない。そこで、本研究ではポリアルキルチオフェン骨格の一部の側鎖末端に無機半導体との相互作用を有するチオール基を持つブロックコポリマーを合成し、この相互作用により薄膜中の自発的なナノ構造の制御を試みた。得られたポリマーと無機ナノ粒子との混合溶液では大きな蛍光の消光が見られ、混合薄膜の AFM 測定から薄膜中でのナノパターンの形成が見られた。以上のことから、合成したチオール基を有するジブロックコポリマーは溶液中、薄膜中の両方で無機ナノ材料と相互作用することが確認された。このようなナノパターンの形成により、太陽電池デバイスの電荷分離、電荷輸送の効率が向上すると考えられ、今後得られたポリマーを電子ドナーとして用いることにより、ハイブリッド太陽電池の変換効率の向上が期待される。

[top](#)

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を数十ナノメートルのスケールで規則的に相分離させることが効率的な電荷分離・電荷輸送を達成するのに重要である。ドナーとアクセプターの物理混合に頼らずに、分子設計により合理的にこのような構造を構築するために、ドナーとアクセプターが連結されたダイアド分子がこれまでに研究されている。しかし、このような分子は薄膜中でランダム構造を形成しやすく、ドナーとアクセプターがドメインを形成しにくいという問題や、ドメイン内の分子配列や結晶性が低下する結果、電荷輸送効率が低く、太陽電池の光電変換効率が物理混合でうまくいっている系と比較して著しく低いのが現状である。

本研究では結晶性の半導体ポリマーブロックと、アクセプターであるフラーレンが高密度に連結されたポリマーブロックからなるドナー/アクセプター連結ブロックコポリマーを合成し、ブロックコポリマーの自己組織化によりドナーとアクセプターが自発的にナノスケールで相分離した構造を構築することに成功した。その結果、薄膜中の電荷輸送の効率が著しく向上し、この分子のみを用いた太陽電池では、P3HT/PCBM物理混合の系と同等の高いフィルファクターと外部量子効率を得ることに成功した。

[top](#)

Design and synthesis of promising photovoltaic polymers

Erjun zhou

Part 1: We synthesized three kinds of novel donor-acceptor (D-A) copolymers based on 1,3-dithien-2-yl-thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione (DTTPD) in combination with fluorene (PF-DTTPD), carbazole (PC-DTTPD), and dithienopyrrole (PDTP-DTTPD). By changing the donor segment from fluorene, carbazole to dithienopyrrole, the band gap and energy levels of the resulting polymers were tuned in a wide range, which is very important for the design of photovoltaic polymers

The effect of solvents and additives in the coating solutions were investigated for bulk heterojunction polymer solar cells based on mixtures of the copolymers and PC₇₀BM. Atomic force microscopy (AFM) images showed a clear relationship between the film morphology and the photovoltaic performance. The highest power conversion efficiencies reached 3.41% for PC-DTTPD, and the optical-current response extends above 750 nm for PDTP-DTTPD.

Part 2:

A new alternating copolymer of fluorene and naphthalene diimide, PF-NDI, was synthesized and characterized by ¹H NMR, absorption spectra and cyclic voltammetry. All-polymer solar cells based

on PF-NDI as acceptor materials and two polythiophene derivatives (P3HT or PT1) as donor materials were investigated systematically. Strong correlation was observed between the device performance and the mixing morphology in the films by atomic force microscopy. The highest power conversion efficiency of all-PSCs based on P3HT:PF-NDI reached 1.63% with a relatively high fill factor of 0.66 by using 1,8-diiodooctane as a solvent additive to optimize the mixed morphology.

[top](#)

鉄酸化細菌を電極触媒として用いた CO₂ 固定システムの構築

茂木岳人、石居拓己、中村龍平、橋本和仁

太陽光の届かない深海底において、地球内部から湧き出る還元物質(H₂S, Fe²⁺, CH₄, H₂など)が生物学的 CO₂ 固定のエネルギー源となっており、深海バイオマス生産の約 50 %を Fe²⁺が担っていると考えられている。鉄酸化細菌 *Mariprofundus ferrooxydans* PV-1 (*M. ferrooxydans*) はそのような環境から単離された菌であり、Fe²⁺を電子源として CO₂ 固定を行う。ここで、電子源として用いられる鉄イオンの標準酸化還元電位(Fe³⁺/Fe²⁺)は+0.77 V である。すなわち、CO₂ 固定に必要な還元力である NADH を生産するために、*M. ferrooxydans* は体内において 1 eV 程度の電子の昇圧を行っていることが予測される。そこで本研究では、*M. ferrooxydans* の持つ高い CO₂ 固定能と昇圧機構に着目し、生きた微生物を電極触媒として用いた低電圧 CO₂ 固定システムについて検討を行った。電気化学測定の結果から、*M. ferrooxydans* は Fe²⁺と O₂の酸化還元反応によって得られる 190 mV の電位差を用いてプロトン駆動力を作り出し、体内で電子を 0.97 eV 昇圧することによって CO₂ 固定によるバイオポリマー生成を行うことが明らかとなった。この結果は、*M. ferrooxydans* の昇圧機構に着目することで、水を電子源とした連続的な CO₂ 還元反応が 200 mV 程度の外部電圧によって進行可能であることを示している。

[top](#)

マンガン酸素発生触媒の性能向上に向けたカルシウムイオンドープの効果

犬塚理子、高嶋敏宏、中村龍平、橋本和仁

人工光合成に向けた反応の中でも酸素発生反応は最も困難と言われており、活性の高い触媒が求められている。当研究室では自然界に豊富に存在し、PSII の酸素発生中心にも用いられている元素であるマンガン系触媒について検討を行ったが、その酸素発生には大きな過電圧を必要とした。そこで本研究では、PSII の酸素発生中心のマンガングラスタに含まれるカルシウムイオンに注目した。このカルシウムイオンの役割はまだわかっていないが、PSII の酸素発生の活性や構造的安定性に不可欠であることが知られている。そのため、人工のマンガン系触媒にカルシウムイオンを導入すれば、その性能を向上できる可能性がある。よって本研究では、カルシウムイオンを含む種々のマンガン系触媒を合成し、その活性について検討を行っている。特に、当研究室の最近の検討によりマンガン系触媒による酸素発生の活性を支配する中間体は Mn³⁺であることが明らかになっており、Mn³⁺の生成におけるカルシウムイオンの効果について検討を行っている。

[top](#)

ニッケル硫化物をガス拡散電極触媒として用いた CO₂ 還元に関する研究

山口晃、中村龍平、橋本和仁

太陽光の当たらない海底では、金属硫化物が豊富に存在し、これらは海底における生態系を支えていると考えられている。当研究室では熱水噴出孔付近に存在している鉄-銅硫化物が高い電気伝導度ならびに触媒活性を有することを見出し、これにより、還元性の熱水から硫化物中を通して酸化性の海水へと電子が流れ、これにより生じたエネルギーによって生態系が支えられているという海底電流生態説を提唱している。一方で、これらの鉄硫化物の一つである greigite(Fe₃S₄)が現在 CO₂ 還元を行っている酵素の活性中心の起源である、すなわち太古の海底においてはこの greigite が熱水中の水素を用いて CO₂

還元を行っているという仮説が Russell らによって提唱されている。本研究ではこのような反応が先に述べた電流によって電気化学的に進行していると予想し、greigite を合成、電極触媒として用いることでその検証を行った。その結果、純粋な greigite は電気化学的 CO₂ 還元に対してほとんど活性を有さないが、現在の酵素の活性中心にあるように、海底中に微量元素として存在している Ni イオンを導入することで活性を有するようになり、さらにタンパク質に類似したポリマーで修飾することで活性の向上が見出された。以上の結果より、金属硫化物である greigite が、深海底において Ni やタンパク質等の修飾を得ることで、海底に存在する電流により CO₂ からの有機物生産を行っている可能性を実証した。これは、地球科学的な観点から物質循環を理解する一助となる成果である。

[top](#)

光合成細菌 Rhodospseudomonas の遺伝子発現パターンの電気化学制御

魯珺

光合成細菌は、自然界に広く分布し、太陽エネルギーを利用して CO₂ を還元・固定化し、地球の炭素循環に大きく貢献しています。近年、光合成微生物を利用した CO₂ からの有用物質生産に関する研究が盛んに行われています。その多くは、分子生物学的手法を用いた遺伝子変異株に立脚していますが、こうした手法は、安全性の確保や莫大なコストが掛かるという問題を抱えています。本研究では、微生物体内の電子伝達や酸化還元雰囲気は遺伝子発現に深く関わることに注目して、電気化学手法で光合成細菌の遺伝子発現パターンを制御し、ひいてはその光合成効率を分子生物学的手法に頼ることなく向上させることを目的にしました。本研究では、Rhodospseudomonas をモデル微生物とし、これを電気化学培養しました。その結果、この微生物のクロロフィル遺伝子の発現量を、外部電極電位で制御することに成功しました。

[top](#)

ポリヒドロキシ酪酸合成に関する微生物代謝の電気化学的制御

木元裕紀、西尾晃一、橋本和仁

ポリヒドロキシ酪酸 (PHB) は、微生物が生産するバイオプラスチック原料の一種として、脱化石燃料の観点から注目されている。しかし、従来の PHB の工業的生産法では、培地成分の調整や遺伝子操作された微生物の使用により、管理コストが増加するという問題がある。そこで本研究では、上記の操作が不要な新しい培養法として電気化学培養法を導入した。この方法では、培養液内に設置した電極の電位を制御する事で、微生物代謝を制御できる事が期待される。本研究では、この電気化学培養法により微生物の PHB 生産代謝の制御を試みた。その結果、正側の電極電位で PHB 生産がより活発になる事が示唆され、電気化学培養法で微生物の PHB 生産代謝を制御できる可能性が示された。今後は、電気化学培養条件における微生物の PHB 生産機構を電気化学的に解析し、PHB 生産速度を確実に制御する為の指針を得る事を目指す。

[top](#)

生体親和性を有する細胞膜透過型電子メディエーターの構築

西尾晃一

微生物代謝に対して、電極から細胞へ電子を注入する、あるいは抽出する微生物培養法である電気化学培養は、微生物代謝の促進あるいは制御に向けて期待される技術である。一般的に電気化学培養には微生物と電極間の電子伝達をシャトルする電子メディエーターが必須である。従来の電子メディエーターでは、細胞内の電子伝達体と電極間とで電子伝達を試みる場合、ビタミン K3 などの脂溶性分子が用いられてきた。しかし、それらの分子は細胞毒性を持つという欠点を持つため、高濃度下で細胞活性を維持することは困難であった。一方、モノマーとして MPC を含む両親媒性リン脂質ポリマーは細胞膜を単純拡散で透過し、また細胞毒性および細胞膜傷害性が低いという性質をもつ。そこで本研究では、MPC とビニルフェロセンのコポリマーを合成し、生体親和性と有する細胞膜透過型電子メディエータ

ーとして機能するかを評価した。その結果、合成したポリマーは微生物に対して細胞膜透過性、及び生体親和性が認められ、微生物細胞質内から電極への電子伝達をシャトルする機能をもつことが確認された。

[top](#)

電流生成微生物代謝の電気化学的制御

松田翔一、Huan Liu、橋本和仁

Shewanella や *Geobacter* などの電流生成菌は、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、電流生成菌の細胞外電子移動効率や代謝経路の切り替え、さらには遺伝子発現パターンが、電気化学的に制御可能であることを示した。より具体的には、*Shewanella* におけるクエン酸回路活性、*Geobacter* における呼吸鎖複合体・外膜シトクロムの遺伝子発現を、電極電位操作により外部から制御できることが、いままでに明らかになっている。

[top](#)

微生物—電極界面に関する分光電気化学的研究

河合智之、劉歆、松田翔一、橋本和仁

鉄還元細菌 *Shewanella* は細胞外膜に発現した酸化還元タンパク質複合体を介して、酸化鉄などの固体を呼吸の電子アクセプターとして利用できるという特性を持つ。この固体状アクセプターへの細胞外電子伝達および外膜の酸化還元タンパク質複合体の電気化学特性は、電子アクセプターとして電位の適切に制御された電極を用いることで、電気化学的にその場追跡することができる。

本研究では、電流生成菌の微生物—電極界面を分析するためのラマン分光法において、共焦点蛍光顕微鏡システムとの組み合わせの最適化および装置の光学系の改良に向けた検討を行った。

また、微生物の界面吸着特性が電流生成条件下で電極電位に対してどのように依存するかの検討を引き続き行った。最近、電極界面において電気化学的に検出可能な化学種がタンパク質とフラビン類の複合体であることが明らかになりつつある。これを踏まえ、電極電位に依存した界面吸着特性が何に起因するものであるかの検討を行い、電極電位に依存した電気化学的特性と界面吸着特性の関連を考察した。

なお、電流生成菌に関して得られた知見を活かした新規電気エネルギー獲得システムの可能性に関する情報収集および検討も行った。

[top](#)

Efficient iron-/cobalt-/nitrogen- doped carbon complex electrocatalyst for oxygen reduction reaction

Yong Zhao

Electrocatalysts for oxygen reduction reaction (ORR) are essential in a variety of clean-energy devices, such as fuel cells and zinc-air batteries. To date, noble-metal (e.g., platinum [Pt]) catalysts have been used as the most active catalysts for ORR, while the cost and scarcity of Pt are the major obstacle for this class of catalysts to be utilized in large-scale applications. Some new materials, Fe/Co/C/N complex and poly(bis-2,6-diaminopyridinesulphoxide), are synthesized as the ORR catalysts. They show good ORR activity in various kinds of pH solution during electrochemical experiments, and their application as cathode materials in microbial fuel cells are also checked.

[top](#)

電流生産能力が向上した *Shewanella oneidensis* 変異株の単離と解析

高妻 篤史, 渡邊一哉, 橋本和仁

微生物燃料電池において通常よりも高い電流を生産する *Shewanella oneidensis* MR-1 株の育種をネオモルガン研究所 (株) との共同研究により実施した。DNA 複製時の校正機能を欠損した変異型 DNA ポリメラーゼ遺伝子を MR-1 株に導入して育種することにより、野生株よりも高い anthraquinone-2,6-disulfonate (AQDS) 還元能および電流生産能力を有する変異株を取得した。変異株の遺伝子発現パターンを DNA マイクロアレイにより解析した結果、本変異株は野生株と比較して TCA サイクルなどの基礎エネルギー代謝に関与する遺伝子を過剰に発現していることが明らかとなった。また変異株の突然変異導入部位をゲノムシーケンスにより解析した結果、本変異株にはレギュレーター遺伝子などを含む 252 箇所にて点変異が導入されていることが明らかになった。変異導入による生理的機能の変化と高電流生産能力との関連について現在解析を行っている。

[top](#)

人工光合成材料としての黄鉄鉱(FeS_2)の光電気化学特性及びその制御

林徹、神谷和秀、橋本和仁

n 型半導体は人工光合成系における光誘起酸素発生材料として研究されているが、十分な可視光吸収と高い量子効率を同時に達成できる安価な材料は限られているのが現状である。こうした背景を鑑み、本研究では黄鉄鉱 (FeS_2) に着目した。黄鉄鉱は世界各地に極めて豊富に存在するとともに、光エネルギー変換に適したバンドギャップ値 (0.95 eV) を持つ。さらに、適切な正孔捕捉剤の存在下では 90% 以上の量子効率と高密度な光電流生成が報告されている。正孔捕捉剤が存在しない場合は光腐食が優先するが、光励起正孔の水への移動が可能となれば高効率に水の光酸化が進行すると期待される。我々は電荷移動経路を変化させるべく、表面酸化層の導入による表面準位の除去を試みた。その結果、光電流の立ち上がり電位が負にシフトした。これは光起電力の増加とともに、界面電子状態がフェルミ準位拘束状態からバンド端準位拘束状態に変化したことを意味する。この界面電子状態の変化は表面準位の減少を意味することから、水の酸化に優先する表面準位への正孔の緩和が抑制されたと考えられる。表面への更なる化学修飾により水の高効率な光酸化を達成すべく、研究を進めている。

[top](#)

炭素ベース材料を用いた新規高効率電極触媒の開発

神谷和秀、橋本和仁

電極触媒は燃料電池や人工光合成系などに用いられ、エネルギーおよび環境といった人類が直面している問題の解決に際して重要となる技術である。しかし、酸素還元や水素発生に用いられる白金に代表されるように、現在の技術では高効率な電極触媒とされている材料は高価格で埋蔵量の少ないレアメタルがほとんどである。これらの代替材料の探索は人類の持続的発展のために不可欠であるといえる。

本研究では、炭素を基盤元素とし、それにありふれた元素のみを導入することで高効率な酸素還元電極触媒の開発に成功した。これは従来の炭素材料と比較して高効率であるだけでなく、構造解析が容易であると考えられ、さらなる活性の向上につながると期待される。

[top](#)

光触媒シートを利用した VOC 汚染土壌の浄化方法の検討

桐谷久恵、砂田香矢乃、横山邦雄、橋本和仁

営業中のクリーニング店等において、光触媒シートを利用した地下汚染土壌の浄化方法についての検討を行った。これは、ガス吸引井戸を施工し、光触媒シートを組み込んだ簡易な吸着装置を用いて地下の VOC ガスを吸引・吸着するものである。光触媒シートに吸着した VOC ガスは、シートを天日干しすることで分解・無害化し、シートは繰り返し使用できる。

西東京市内のクリーニング店では、2005年以前の東京都による調査では、最も高濃度であった地点はPCE20vppm、溶出量0.013mg/L(-6.1m)であった。2005年3月から吸引を開始し、2012年1月の調査ではPCE1.5vppm、溶出量<0.001mg/L(環境基準0.01mg/L)と改善が確認された。

港区内のクリーニング店では、開始時2008年2月で最も高濃度だったのはPCE200vppmで、2012年2月で最も高濃度であったのはPCE11vppmでこちらも改善が確認された。

また、光触媒シートは天日干しをして繰り返し使用できることが確認された。時間はかかるが、VOC汚染土壌の浄化方法として有効であることがわかった。

[top](#)