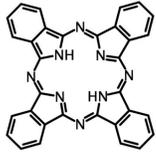


Introduction



Features

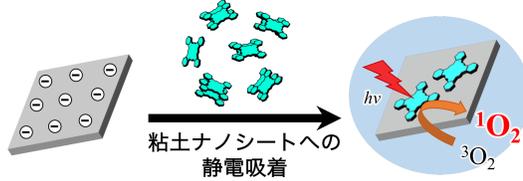
- $\lambda_{max} = 600 \sim 900 \text{ nm}$
- 高い吸光係数
- 比較的長い励起三重項寿命

フタロシアニン系色素(Pc) 一重項酸素($^1\text{O}_2$)生成能を有する

しかし、Pcは水中で容易に会合体を形成し、光機能が低下してしまう

粘土ナノシート上に吸着させることで水中での会合体形成を抑制し、 $^1\text{O}_2$ 生成効率向上^[1]

[1] T. Fujimura, et al., J. Photochem. Photobiol. A, 2020, 390, 112293.

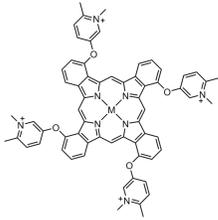


- Pcの吸着密度によって $^1\text{O}_2$ 生成能は変化?
- 重原子効果による更なる高効率化は可能?

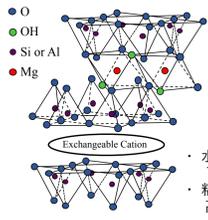
Objectives

粘土ナノシートに対するMPc⁴⁺の吸着密度およびMPc⁴⁺の中心金属種(Zn²⁺, Pd²⁺)が一重項酸素生成効率に与える影響の調査

Experiments

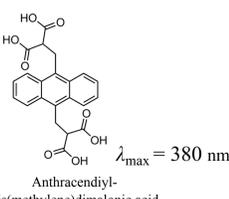


4価カチオン性金属フタロシアニン
MPc⁴⁺
(M = Zn²⁺, Pd²⁺)

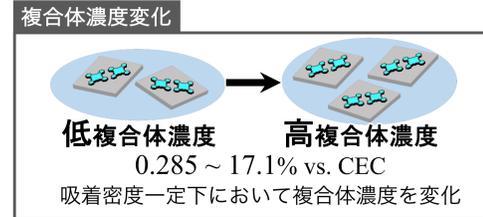
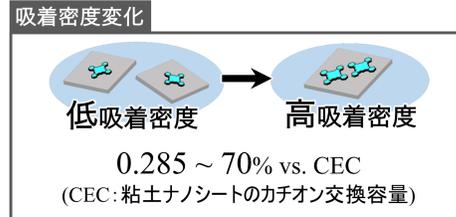
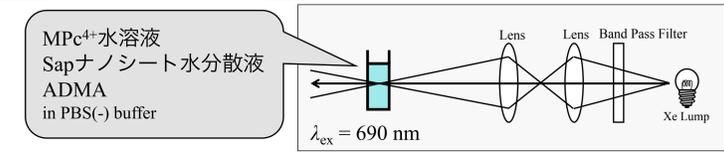


サポナイト
Sap
[(Si_{7.20}Al_{0.80})(Mg_{5.97}Al_{0.03})O₂₀(OH)₄]^{-0.77}(Na_{0.77})^{+0.77}
カチオン交換性粘土

一重項酸素検知試薬



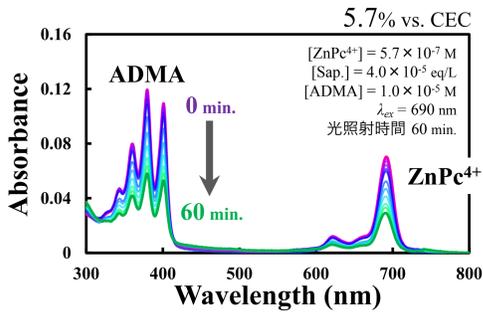
Anthracendiyil-bis(methylene)dimalonic acid
ADMA
 $\lambda_{max} = 380 \text{ nm}$
吸光度の減少から $^1\text{O}_2$ 生成量を見積もる



Results and discussion

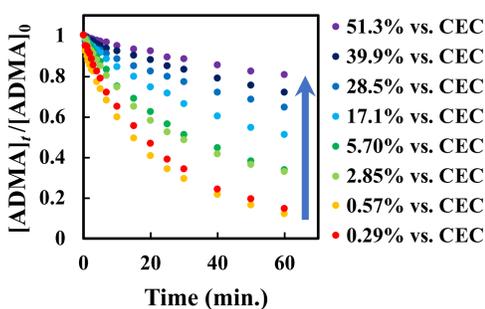
ZnPc⁴⁺/Sap複合体

光照射によるUV-Vis吸収スペクトル変化



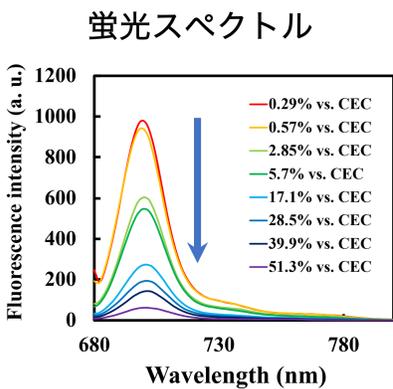
ADMAの吸光度が減少 → 一重項酸素生成

各吸着密度における[ADMA]の時間変化率



吸着密度上昇に伴い反応速度は低下

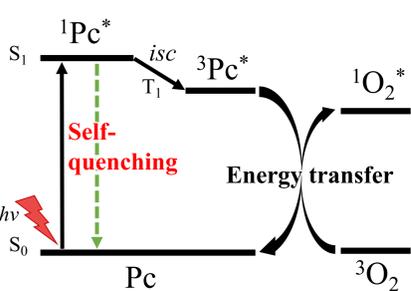
吸着密度に対するADMAの分解量子収率(ϕ_r), 蛍光強度



蛍光強度 → 吸着密度上昇に伴い減少

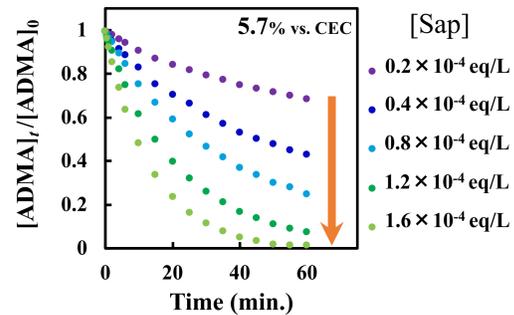
自己消光反応

ϕ_r → 吸着密度上昇に伴い減少



吸着密度上昇に伴い自己消光反応が促進され $^1\text{O}_2$ 生成効率が低下

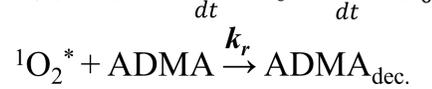
各複合体濃度における[ADMA]の時間変化率



複合体濃度上昇に伴い反応速度は上昇

速度論的考察

$$\text{定常状態近似 } \frac{d[{}^3\text{O}_2]}{dt} = 0 \quad \frac{d[{}^1\text{O}_2^*]}{dt} = 0$$



$$-\ln \frac{[\text{ADMA}]_t}{[\text{ADMA}]_0} = k_r [{}^1\text{O}_2^*] t$$

プロットは直線性を有し、定常状態近似が妥当であることが示された。さらに複合体濃度の上昇とともにプロットの傾き($k_r [{}^1\text{O}_2^*]$)が上昇した。

傾き($k_r [{}^1\text{O}_2^*]$)の増加 → 複合体濃度上昇に伴う $^1\text{O}_2$ 生成量の増加

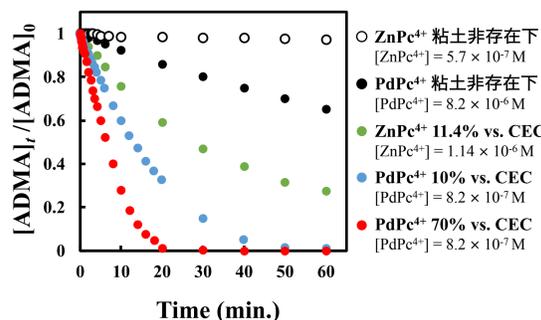
$${}^1\text{O}_2 \text{ 生成量} \propto \alpha I_n t \times \phi_p$$

$\alpha I_n t$: 吸収光量 (J)
 α : 光吸収率 (1-10^{-Abs})
 I_n : 照射光量 (W)
 t : 時間 (s)
 ϕ_p : $^1\text{O}_2$ 生成量子収率

吸収光量の増加と $^1\text{O}_2$ 生成量の増加はほぼ1:1の関係であることが明らかとなった。他の吸着密度についても同様の結果が得られた。

複合体濃度を上昇させても $^1\text{O}_2$ 生成効率はおおよそ一定

PdPc⁴⁺/Sap複合体



PdPc⁴⁺においても粘土存在下において $^1\text{O}_2$ 生成効率の向上を確認

ZnPc⁴⁺に比べ非常に高い $^1\text{O}_2$ 生成能 → 重原子効果による k_{isc} の上昇

Loading Lv. (% vs. CEC)	ZnPc ⁴⁺		PdPc ⁴⁺	
	粘土非存在下	粘土存在下	粘土非存在下	粘土存在下
	11.4	10	10	70
ϕ_r (%)	0.006	0.023	0.147	0.561

Conclusions

- ZnPc⁴⁺/Sap複合体のZnPc⁴⁺の吸着密度を上昇させると自己消光反応により $^1\text{O}_2$ 生成効率は低下した。
- ZnPc⁴⁺/Sap複合体の吸着密度一定下において複合体濃度を上昇させると $^1\text{O}_2$ 生成量子収率は変化しなかった。
- PdPc⁴⁺は粘土ナノシート表面に吸着させることで $^1\text{O}_2$ 生成量子収率が向上した。
- PdPc⁴⁺/Sap複合体の吸着密度を上昇させると $^1\text{O}_2$ 生成量子収率が向上した。

Acknowledgements

本研究の一部は
 ・ 科研費 若手研究(19K15522)
 ・ 「物質・デバイス領域共同研究拠点」の共同研究プログラム (課題番号: 20211152) の助成を受けたものです。