

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月14日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009 ～ 2011

課題番号：21550190

研究課題名（和文） TiO₂表面の可視光励起キャリアーによる反応素過程の ESR 追跡研究課題名（英文） An ESR study of reaction processes of charge carriers on nanocrystalline TiO₂ surface induced by sub-band gap illumination

研究代表者

駒口 健治 (KOMAGUCHI KENJI)

広島大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：80291483

研究成果の概要（和文）：二酸化チタン(TiO₂)ナノ粒子表面での可視光誘起電子移動反応に関する ESR 研究を行った。部分的に還元した系では、表面に生成した O₂⁻と Ti³⁺との間で可視光誘起電子移動反応が可逆的に起こることを明らかにした。また、光増感色素のモデル化合物として 1-ナフトールを吸着させたスラリー系では、可視光照射により捕捉電子(Ti³⁺)が生成し、特異的な光応答を示すことを見いだした。さらに、増感剤分子間距離や分散剤共吸着の光電変換特性に及ぼす影響を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Electron transfer reactions on the surface of TiO₂ nanocrystalline particles under visible light illumination have been studied by ESR technique. In the partially reduced TiO₂, it was found that photoinduced electron-transfer reactions between O₂⁻ and Ti³⁺ proceed reversibly on the surface. In slurry systems, on the other hand, where 1-naphthol adsorbed on the nanocrystalline TiO₂ surface in 2-Propanol, Ti³⁺ was formed on the surface under sub-band gap illumination, accompanied by specific photoresponses. Furthermore, the influence of the intermolecular distance of dyes and co-adsorbed dispersants on TiO₂ photoanodes on dye-sensitized photovoltaic performances was elucidated.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 2009年度 | 2,100,000 | 630,000 | 2,730,000 |
| 2010年度 | 900,000 | 270,000 | 1,170,000 |
| 2011年度 | 700,000 | 210,000 | 910,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,700,000 | 1,110,000 | 4,810,000 |

研究分野：物理化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：二酸化チタン・可視光誘起電子移動反応・電子スピン共鳴法・捕捉電子

1. 研究開始当初の背景

二酸化チタン(TiO₂)の光誘起反応に関する基礎的研究の多くは、紫外光照射による電荷分離機構と光生成した電子・正孔による酸化還元反応に集中しており、光生成後に TiO₂ に捕捉された電子および正孔の可視光応答性に関

する報告はほとんどない。(例えば, T.L. Thompson, J.T. Yates, Jr., *Chem. Rev.*, 2006, 106, 4428). これは、紫外光照射によるバンドギャップ励起によって TiO₂ の光触媒反応が開始し、反応を定常的に進行させるには紫外光の連続照射を必要とするため、可視光照射効果

はほとんど注目されなかったためである。しかし、多くの場合、TiO₂光触媒の実際の使用は、太陽光照射下である。太陽光に多量に含まれる可視光は、光生成した電子および正孔に作用して、更なる反応を引き起こすと考えられる。TiO₂表面での捕捉電子および捕捉ホール可視光励起反応を明らかにすることは、未だ不明な点が多い光触媒の反応機構解明だけでなく、色素増感太陽電池の動作効率や動作寿命の向上にも有益である。

2. 研究の目的

本研究では、化学処理または光増感したTiO₂への可視光照射でTiO₂表面に生成した捕捉電子および捕捉正孔の可視光励起とそれに続いて起こる電子移動反応を電子スピン共鳴(ESR)法で追跡観測することを目的としている。光触媒TiO₂の表面反応において、これまであまり注目されていなかった捕捉キャリア(捕捉電子および捕捉正孔)の励起とそれに伴う準安定な吸着種(例えばO₂⁻, CO₂⁻など)との化学反応が、可視光照射下で極めて容易に起こることを実証する。また、TiO₂表面での電荷移動錯体の生成とその可視光励起電子移動反応、色素増感TiO₂光アノード電極上の吸着色素量および色素分子間距離と光電変換効率との関係を明らかにする。

3. 研究の方法

O₂/TiO₂系 TiO₂粉末(堺化学工業, ルチル型(STR-60C))を扁平型ESR試料管に入れ、空气中573Kで1時間熱処理し、さらに773Kで1時間脱気処理、同温度で水素(200 Torr)を導入し1時間保持後、水素を脱気除去した。続いて、室温で酸素(30 Torr)を5分間導入し、同温度で脱気・封管し、ESR測定用試料とした。光照射に伴う試料温度の上昇を抑えるため、試料管にはHeガス(200 Torr)を封入した。

NaphOH /TiO₂系 1-ナフトール(NaphOH)を2-プロパノールに溶解させ、Ar雰囲気下でアナタース型TiO₂(テイカ(株)製, AMT-100, 平均粒径6 nm)と混合し、12時間攪拌後に遠心分離操作により未吸着のNaphOHを除去した。これをESR試料管に移し、脱気・封管した(以下吸着試料)。77Kで光照射を行い、Ti³⁺およびNaphOH由来のESRスペクトルを観測し、その解析を行った。

色素増感TiO₂系 安定なニトロキシドラジカルを有するナフトオキサゾール系色素(Dye-T, 図1)を所定の手順により合成した。Dye-T吸着TiO₂電極は、アナタース型TiO₂粉末(テイカ(株)製 AMT-100, 平均粒子径: 6 nm)を焼成して得られたDSSC用薄膜電極をDye-TのTHF溶液(0.01 mM~0.8 mM)に一晩浸漬して作成した。また、分散剤としてケノデオキシコール酸(CDCA)を1 x 10⁻⁴~10⁻¹ M添加した溶液(Dye-T濃度: 3.6 x 10⁻⁴ M, 一定)を用いて、Dye-T吸着TiO₂薄膜電極を作成した。これらの電極を同時に

2枚作成し、一方をESR測定に用い、残り一方をDSSC光電変換特性の測定に用いた。

ESR測定用の電極は、軽く粉砕し、少量のTHFと共に脱気・封管し、77Kでスペクトルを測定した。

なお、常磁性種の定量評価はESR法で行い、DPPH/ベンゼン(10⁻⁴ M)試料を二次標準に用いた。光照射にはキセノンランプ

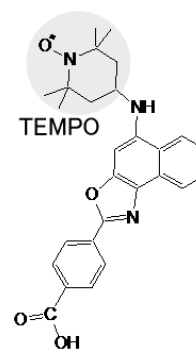


図1. Dye-Tの分子構造

(USHIO UXL-500SX 又は朝日分光MAX-302(本課題で購入))を光源に用いた。照射光の波長および強度は、必要に応じてシャープカットフィルターおよびNDフィルターを用いて調整した。分光感度特性の測定には、半値幅10~12 nmのバンドパスフィルター(本課題で購入)を用いた。

4. 研究成果

O₂/TiO₂系 所定の方法で調製したTiO₂試料では、 $g=2.01$ 付近の3軸異方性 g 値に特徴的な線形(O₂⁻に帰属)と $g \approx 1.96$ の線幅約3 mTの1本線(Ti³⁺に帰属)を観測できた。さらに、O₂⁻ラジカルのスペクトルは、 g_z が異なる2種類のO₂⁻ラジカル(O₂⁻(A): $g_z=2.023$, およびO₂⁻(B): $g_z=2.020$)からなることがわかった。この試料に可視光($\lambda=500\sim 800$ nm)を照射すると、O₂⁻(B)およびTi³⁺の信号強度は増加し、照射を止めるとゆるやかに減衰した。この可視光照射のON-OFFに伴い変化したO₂⁻(B)とTi³⁺のスピン量(スペクトルの二重積分から評価)は同じであった。さらに、照射後、室温まで昇温し再び77Kで測定すると、スペクトルの線形と強度は照射前と同一となり、変化は可逆的であることがわかった。一方、観測された2種類のO₂⁻種のうち、O₂⁻(A)($g_z=2.023$)は光応答を示さなかった。部分的に水素還元されたTiO₂表面には、表面水酸基が脱離した5配位Ti³⁺と2つのTiに架橋した酸素(形式電荷:-2)が脱離した酸素欠陥サイトの2種類があると考えられる。5配位Tiサイトに生成したO₂⁻は、比較的安定であり、可視光照射による反応は起こらない。ところが、酸素欠陥サイトでは、隣接Ti³⁺の各々にO₂⁻が生成するには窮屈なので、2電子還元された酸素分子種(O₂²⁻)が架橋型に生成すると考えられる。可視光照射に伴うエネルギー移動により、O₂²⁻からTi⁴⁺に電子が1個移動すると同時に1つのTi-O結合が解裂する。こうして生成したO₂⁻(B)は不安定であり、逆電子移動反応により、容易に元のO₂²⁻に戻る。このように仮定すれば、観測結果を満

足に説明できる。

ESR 強度変化の照射光波長依存性を測定した結果、450 nm 付近で量子収率が最大となった。さらに、ESR 測定用試料と全く同じ手順で試料を調製し、拡散反射 UV-vis-NIR スペクトルの測定を行った。その結果、光応答を示す試料には 450 nm 付近に吸収ピークがあることを見出した。以上の結果より、TiO₂ 中のカラーセンター (F-型色中心) が可視光吸収の原因であると結論した。本研究で ESR 観測した光応答反応は、バンドモデルを用いると図 2 のようになる。すなわち、カラーセンターは価電子帯に近い位置にサブバンドレベルを形成し、その電子は 450 nm 程度の光を吸収して伝導帯に励起する(図 2(a))。電子が 1 つ抜けたカラーセンターには、表面の O₂²⁻ から電子が 1 つ移動し O₂⁻ が生成する(図 2(b))。励起後、電子は表面 Ti に捕捉され Ti³⁺ となる(図 2(c))。一方、この状態は準安定であるため、室温暗所では O₂⁻ から Ti³⁺ に電子が 1 個移動する反応が起こり、元の状態が生成することになる(図 2(d))。

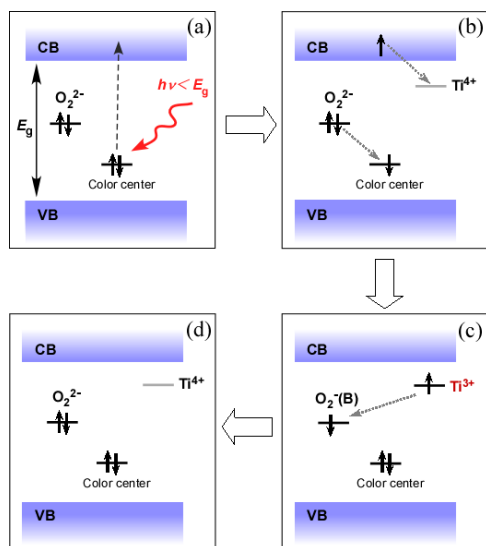


図 2. TiO₂ 表面での光誘起電子移動反応 (O₂⁻, Ti³⁺, および F-型色中心の相対的なエネルギーレベルを考慮して示した). 点線矢印は電子の移動先を示す。

NaphOH /TiO₂ 系 1-ナフトール(NaphOH)および TiO₂ はいずれも可視光領域に吸収がないが、NaphOH を TiO₂ ナノ粒子に吸着させると薄黄色に着色した。これは NaphOH が TiO₂ 表面と強く相互作用することで生成する電荷移動錯体に由来すると考えられる。この試料に青色光(400~500 nm)を照射する前後の ESR スペクトルとその差スペクトルを図 3 に示す。光照射後に見られる $g_{\perp}=1.991$, $g_{\parallel}=1.959$ のピークは TiO₂ 内部の Ti³⁺ (電子捕捉種) に帰属できた。また、差スペクトルに現れている $g=2.00$ 付近の 3 本線は $a_H=12$ G (1H) と $a_H=6.6$ G (1H) の超微細結合定数から成ると考えられ、ナフトキシルラジカル(NaphO[•])

に帰属できる。NaphO[•] は、NaphOH が TiO₂ 表面で脱プロトン化し、NaphO⁻ アニオンとして吸着したものがホールを捕捉することで生成したと考えられる。以上の結果より、NaphOH 吸着 TiO₂ 系では、NaphOH と表面 Ti との相互作用で生成した電荷移動錯体が光増感剤として働き、可視光照射により生成した電子およびホールの両方が TiO₂ 表面に捕捉された状態を区別して ESR 観測できることがわかった。

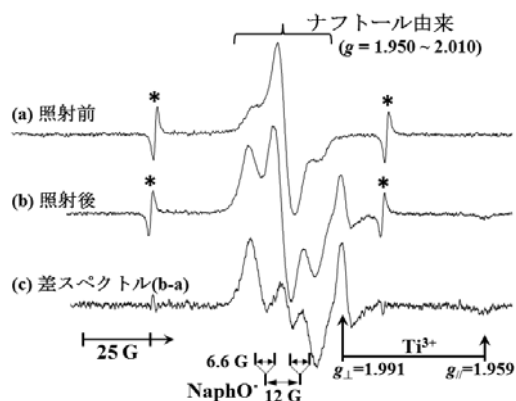


図 3. NaphOH /TiO₂ ナノ粒子 (2-プロパノール懸濁液) への青色光(400~500 nm) 照射前後の ESR スペクトル. *: Mg²⁺/MgO.

これら捕捉電子および捕捉ホールの TiO₂ 表面での光誘起電子移動反応を詳細に調べるため、可視光照射後にさらに青色光(400 nm~500 nm)と赤色光(>600 nm)の単独および同時照射を繰り返し行い、ESR スペクトル変化を観測した。同時照射を行うと、青色光単独照射の場合に比べて Naph[•] と表面 Ti³⁺ の生成量が増加した。また、青色光照射後の両化学種が生成している系に、赤外光を照射すると、Naph[•] と表面 Ti³⁺ が共に増加した。この光応答は、可視光照射により NaphO⁻ アニオンは Naph[•] となるが、同時に一部は Ti⁴⁺ と弱く相互作用する準安定種に転移すると仮定すれば説明可能である。すなわち、この準安定種が、赤外光により、Naph[•] と表面 Ti³⁺ に転換すると考えられる。以上の観測結果は、さらに詳細な検討を行う必要はあるが、本来赤色光領域に吸収を示さない増感剤を使って、赤色光を光電変換に利用できる可能性を示唆するものであり、極めて興味深い。

色素増感 TiO₂ 系 TiO₂ 薄膜電極に吸着した Dye-T の分子間距離は次の手順により評価した。まず、モデル系として、三次元に無秩序分布している濃度既知(1 x 10⁻³ M~2.45 x 10⁻¹ M)の TEMPO 固相溶液中の分子間距離として、確率密度を適用して最近接 TEMPO 分子間平均距離を求めた。次に、各 TEMPO 溶液の 77 K ESR スペクトルから、ピーク強度比(d_{\parallel}/d)を求めた(I. Petre et al., *J.Phys.Chem.B* **2005**, *109*, 3734)。こうして得られた TEMPO の

最近接分子間距離と d_1/d 値との関係を用いて、実際に TiO_2 上に吸着した Dye-T の ESR スペクトルから最近接スピン間平均距離 (x_{ESR}/nm) を算出した。また、吸着処理前後の Dye-T 溶液の吸収スペクトルの強度差から、Dye-T の吸着量を評価し、その磁化率を考慮することで、常磁性 Dye-T 分子の吸着量を求めた。次に、これら実測値から常磁性 Dye-T 分子が TiO_2 平面上に無秩序に並んだモデルを仮定し、二次元の確率密度を考慮して最近接ラジカル間平均距離 (x_{cal}/nm) を求めた。このようにして、同一の Dye-T 吸着 TiO_2 電極に対して 2 つの異なる方法で得た最近接スピン間平均距離を x 軸および y 軸に相互プロットした (図 4)。Dye-T 単独吸着のとき、プロットの傾きは 1 よりも小さくなったが、CDCA 共吸着のときプロットは傾き 1 の直線に乗った。このことから、Dye-T は TiO_2 上に凝集して吸着し、CDCA 共吸着により凝集が緩和されることがわかった。

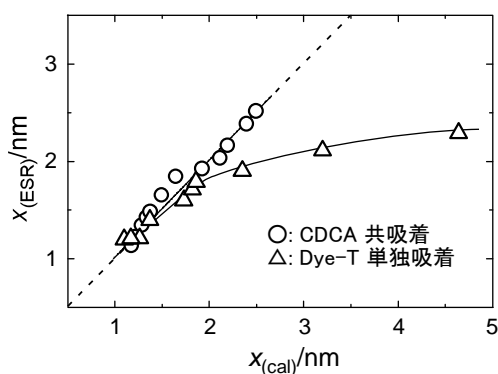


図 4. ESR 法および吸着量(均一分散を仮定)から評価した Dye-T の最近接スピン間平均距離の相互プロット, x_{ESR} vs. x_{cal} .

ESR 測定に使用した電極と同じ方法で作成した Dye-T 吸着 TiO_2 薄膜電極を使って色素増感太陽電池(DSSC)を組み立て、光電変換特性を測定した。Dye-T 単独吸着および CDCA 共吸着のときのエネルギー変換効率のスピンド距離依存性を図 4 に示す。短絡電流は、単独吸着のとき $x_{\text{ESR}} = 1.3 \text{ nm}$ 付近で最大値を示し、CDCA 共吸着では $x_{\text{ESR}} = 1.5 \text{ nm}$ で最大値を示した。一方、開放電圧は、コール酸なしの場合、約 450 mV で色素濃度に対する顕著な依存性はなかったが、CDCA 共吸着では添加量に伴い増加した。その結果、 $x_{\text{ESR}} = 1.65 \text{ nm}$ のときエネルギー変換効率は最大となることがわかった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

1. Kenji Komaguchi, Takanori Maruoka,

Haruka Nakano, Ichiro Imae, Yousuke Ooyama, Yutaka Harima, "Electron-Transfer Reaction of Oxygen Species on TiO_2 Nanoparticles Induced by Sub-band-gap Illumination", J. Phys. Chem. C, 114 巻, 査読有, 2010, 1240–1245.

[学会発表] (計 6 件)

1. 駒口健治・串本弘平・井上将吾・狩野勇太・木下雄介・大山陽介・今榮一郎・播磨裕, "スピンプローブ ESR 法による TiO_2 電極上の色素の凝集評価と光電変換特性", 日本化学会第 92 春季年会, 2012 年 3 月 25 日, 横浜市.
2. 森達也, 三浦聡史, 駒口健治, 大山陽介, 今榮一郎, 播磨裕, "1-ナフトール/ TiO_2 系における光誘起電子移動反応の ESR 研究", 2011 年日本化学会西日本大会, 2011 年 11 月 12 日, 徳島市.
3. 串本弘平・井上将吾・駒口健治・大山陽介・今榮一郎・播磨裕, "色素増感太陽電池 TiO_2 電極上の TEMPO 導入色素の凝集挙動と光電変換特性", 日本化学会第 91 春季年会, 2011 年 3 月 28 日, 横浜市.
4. 駒口健治・串本弘平・井上将吾・大山陽介・今榮一郎・播磨裕, "色素増感太陽電池 TiO_2 電極上の TEMPO 導入色素の凝集挙動と光電変換特性", 第 49 回電子スピンスイエン学会年会(SEST2010), 2010 年 11 月 12 日, 名古屋市.
5. 駒口健治・串本弘平・井上将吾・大山陽介・今榮一郎・播磨裕, "酸化チタン微粒子に吸着した TEMPO 導入色素の凝集挙動" 第 48 回電子スピンスイエン学会年会(SEST2009), 2009 年 11 月 11 日, 神戸市.
6. 串本弘平・大山陽介・駒口健治・今榮一郎・播磨裕, "スピンプローブ ESR 法による TiO_2 上に吸着した TEMPO ラジカル導入ナフトオキサゾール系色素の凝集評価", 2009 年日本化学会西日本大会, 2009 年 11 月 7 日, 愛媛市.

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

駒口 健治 (KOMAGUCHI KENJI)

広島大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：80291483

(2) 研究分担者

無

(3) 連携研究者

無