

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 3 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23656606

研究課題名(和文)水分解用色素修飾光触媒のためのアンテナ色素を模倣した色素複合体の創製

研究課題名(英文)Creation of bio-inspired dye mixture for water splitting photocatalysts

研究代表者

萩原 英久(Hagiwara, Hidehisa)

九州大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：30574793

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円、(間接経費) 840,000円

研究成果の概要(和文)：従来の研究で、GaN:ZnOをポルフィリン系色素で修飾すると、光触媒活性が向上することを見出した。本研究では、修飾色素を複合することで水の光分解活性の向上効果を検討した。従来の研究で高い修飾効果を示したCr-TPPClとコロネンを複合すると、水の光分解活性が向上した。これは、コロネンの励起エネルギーがCr-TPPClへと伝搬することで照射光の利用効率が向上し、光触媒の反応サイトまで到達できる光励起電荷の数が増えたことに起因している。本研究より、色素間の励起エネルギーの伝搬が起こりやすい色素を用いることで、無機半導体の光触媒活性を向上させられる可能性があることが出来ることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：In our previous study, it was found that the photocatalytic activity of GaN:ZnO was improved by modification with porphyrin dyes. In this study, the dye mixing effect on the photocatalytic water splitting activity was investigated. The mixture of Cr-TPPCl and coronen showed the most positive effect on the water splitting activity of GaN:ZnO photocatalyst. The mixing effect was attributed to the excitation energy transfer from coronen to Cr-TPPCl, because photo-excited charges which can reach to the reaction sites of dye-modified GaN:ZnO photocatalyst, was much increased by mixing modification dyes. This study revealed that the mixing modification dyes has a potential for the improvement of the photocatalytic activity of inorganic semiconductor photocatalysts.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学

キーワード：水の光分解反応 色素修飾 ポルフィリン 電荷移動

1. 研究開始当初の背景

近年、化石燃料の枯渇や環境問題を解決するため、太陽光等の再生可能エネルギーの利用拡大が求められている。光触媒による水分解は、エネルギー損失が少なく、将来的に実用化が期待される水素製造プロセスである。水分解用光触媒はこれまでに多くの系が検討されているが、太陽光のエネルギー変換効率が太陽電池等、他のデバイスより低いことが実用化への大きな障害となっている。従来の研究において、無機酸化物の表面を金属錯体色素で修飾すると、水の光分解活性が大きく向上することを見出した。具体的には、酸化物に Zr 添加 KTaO₃ を、色素にポルフィリン類を用い、KTa(Zr)O₃ に紫外光、色素に可視光を吸収させることで、H₂ 及び O₂ の生成速度は約 1000 倍向上する。これは KTaO₃ の光励起電子が色素へ遷移することで生じる長期の電荷分離状態に起因しており、植物の光合成の明反応と同様の電荷移動機構での水分解である。この系において、異なる二種類のポルフィリン色素を複合すると、活性がさらに向上することを見出した。これは色素を複合して捕集可能な可視光の波長域を広げること、無機半導体光触媒の水の光分解活性が向上する可能性を示している。

2. 研究の目的

本課題は広範囲の波長の可視光を捕集する色素と、光誘起電子移動により助触媒や電極にエネルギーを伝達する役割を担う色素を組み合わせて無機半導体光触媒の修飾に用い、可視域の光エネルギーを高効率に変換可能な複合色素-無機半導体光触媒の開発を目的とする。具体的には、無機半導体に窒化ガリウムと酸化亜鉛の固溶体 (GaN:ZnO) を用い、エネルギー伝達色素にポルフィリン系色素の Cr テトラフェニルポルフィリンクロリド (Cr-TPPCL) を用いて、様々な色素との複合効果を検討する。また、複合色素内のエネルギー伝搬機構を調べ、無機半導体光触媒の水の光分解活性を向上させるのに重要な因子を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 光触媒の調製

GaN:ZnO 固溶体は、Ga₂O₃ と ZnO を混合したのち、200 ml/min の NH₃ 気流中で 850 °C、20 h 窒化处理を行うことで調製した。得られた GaN:ZnO に Na₂IrCl₆ · 6H₂O 水溶液を用いて蒸発乾固し、400 °C、1h 空気中で焼成して IrO₂ を担持した。その後、ピリジンを溶媒とする含浸法で、Cr-TPPCL と様々な色素を同時に表面に修飾した。さらに、Rh₂O₃ と NiO を Na₃RhCl₆ · nH₂O 水溶液と Ni(NO₃)₂ · 6H₂O 水溶液の蒸発乾固によって担持し、200 °C で 30 分熱処理を加えて光触媒とした。

(2) 水の光分解反応

水の光分解反応は閉鎖循環系反応装置を用

い、Ar ガスをキャリアーガスとして循環させた。純水 30ml に光触媒 (50 mg) を懸濁後、マグネチックスターラーで攪拌し、pH が 11 となるように KOH を添加した後、300W Xe ランプを外部より照射した。生成した気体は TCD ガスクロマトグラフを用いて分析した。

(3) 各種分光測定

吸収スペクトル測定には、紫外可視吸光度計 (HITACHI, U-3310) を、蛍光スペクトル測定には蛍光光度計 (Shimadzu Corp., RF-5300PC) を用いた。蛍光寿命は蛍光寿命測定装置 (HORIBA Ltd., TemPro) を用い、光源には LED (295 nm) のパルス光を用いた。表面吸着酸素の影響を考慮し、測定は N₂ 中で行った。

4. 研究成果

(1) 光触媒活性に与える色素の複合効果

修飾色素を複合させた GaN:ZnO 光触媒を用いて水の光分解反応を行った際の、気体生成速度を Table 1 に示した。GaN:ZnO の伝導帯準

Table 1. Dye mixing effect on the water splitting activity of dye-modified GaN:ZnO photocatalysts.

Dye	Formation rate /mmol h ⁻¹		
	H ₂	O ₂	
Cr-TPPCL	Coronen	42.8	15.9
Cr-TPPCL	Capsanthin	39.4	15.2
Cr-TPPCL	Cyanocobalamin	38.8	14.2
Cr-TPPCL	-	33.4	11.7
Cr-TPPCL	Hemin	26.1	7.8
None		19.6	5.7

^aCatalyst: Rh₂O₃ (0.1 wt%), NiO (0.1 wt%) /Cr-TPPCL (0.25 wt%) + Dye (0.25 wt%) /IrO₂ (0.1 wt%) - GaN:ZnO, 50 mg; Light source: 300 W Xe lamp without cut off filter; pH: 11.

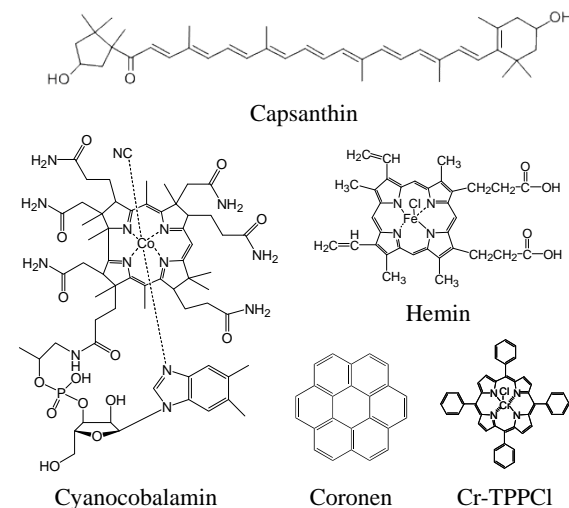


Fig. 1 Molecular structure of modification dyes in this study.

位は水素の発生準位よりも 0.8 V 負であり、バンドギャップは約 2.5eV であることから、水素及び酸素の発生電位をはさんだ、水を光分解することが可能なバンド構造を有している。そのため、修飾色素を用いない Rh-NiO/IrO₂-GaN:ZnO 光触媒のみでも水の光分解反応が進行した。一方、GaN:ZnO 光触媒を複合色素で表面修飾することで、全ての色素の組み合わせで水分解活性が向上した。Table 1 に示すように、Cr-TPPCI と Cyanocobalamin や Capsanthin を複合させると、Cr-TPPCI を単独で用いた場合よりも H₂ 及び O₂ の生成速度は向上し、特に Cr-TPPCI と Coronen を複合することで、気体生成速度は大きく向上した。同じ Cr-TPPCI でも、組み合わせる色素によって GaN:ZnO の光触媒能は大きく変化することから、色素の電子状態が光完全分解能と関係すると推定される。このように、複合色素で修飾した GaN:ZnO は全光照射下で優れた水の光完全分解活性を有する触媒であることがわかった。

(2) 光吸収・発光特性の変化

色素の複合効果が発現する機構の解明を目的として、比較的高い活性が得られた Cr-TPPCI と Coronen の組み合わせについてさらに検討した。Fig. 2 には、Cr-TPPCI と Coronen、Cr-TPPCI と Coronen の複合膜の UV-vis 拡散反射スペクトルを示した。Fig. 2

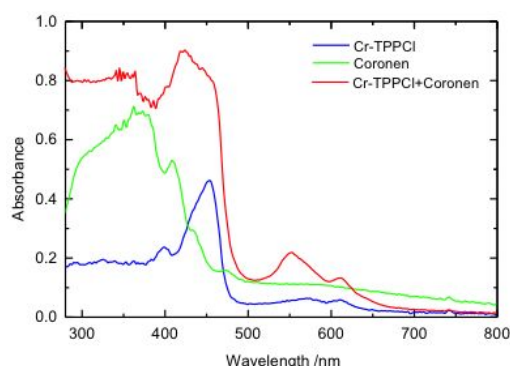


Fig. 2 UV-vis spectra of Cr-TPPCI, coronen, and CrTPPCI-coronen blend film.

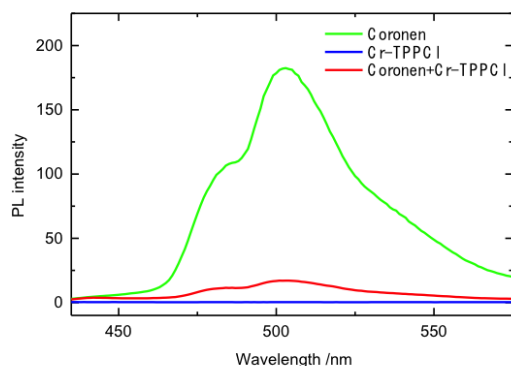


Fig. 3 Fluorescence spectra of Cr-TPPCI, coronen, and CrTPPCI-coronen. Excitation wavelength: 295 nm.

Table 2. Fluorescence lifetime of modification dyes.

Dye	τ_1 /ns	τ_2 /ns
Coronen	2.9 (12.0%)	23.5 (88.0%)
Coronen+Cr-TPPCI	1.5 (46.4%)	18.7 (53.6%)
Cr-TPPCI	-	-
Coronen*	18.6 (100%)	-

Ex: 295 nm pulse laser, Em: 500 nm. *Pyridine solution.

に示すように、Coronen は 450nm 以下の可視から紫外域の光を主に吸収する。また、Cr-TPPCI の吸収スペクトルからは、ポルフィリン系色素に特有の Soret 帯吸収 (450 nm 付近) と Q 帯吸収 (550~650 nm) の各吸収帯が観測された。一方、二つの色素を複合すると、ポルフィリンの Q 帯吸収のピーク位置が大きくブルーシフトすることがわかる。これは、Coronen と組み合わせることで、Cr-TPPCI の凝集状態に変化が生じたことを示唆している。

可視域の光吸収が増大していないにも関わらず、Cr-TPPCI と Coronen を複合することで GaN:ZnO の光触媒活性は大きく向上したことから、複合色素中の励起エネルギーの授受について調べるために蛍光スペクトルを測定した。Fig. 3 には、励起光に 295 nm の紫外光を用いた際の Coronen と Cr-TPPCI、複合色素の蛍光スペクトルを示した。Coronen に由来する 500 nm 付近の蛍光強度は、Cr-TPPCI と複合することで大きく減少した。Fig.2 に示すように、Cr-TPPCI は 500 nm の光をあまり吸収しないことから、この結果は Coronen から Cr-TPPCI へ励起エネルギーが移動したことを示すと考えられる。一方、励起光に 295 nm の紫外光を用いた際の複合色素のスペクトルからは、Cr-TPPCI 由来の 650 nm 付近の蛍光は観測されなかった。さらに触媒中の励起エネルギー伝搬について検討するために、蛍光寿命測定を行った。Table 2 にその結果を示す。励起光に 295 nm の紫外光を用いた場合、Cr-TPPCI からは蛍光が観測されなかった。一方、Coronen からは数 ns オーダーと数十 ns オーダーの二種類の減衰成分が観測された。溶液中の Coronen の蛍光寿命は数十 ns オーダーの単一減衰成分であったことから、数 ns の蛍光寿命は Coronen 分子間の励起エネルギー伝搬に起因する蛍光寿命成分と推測される。さらに Coronen と Cr-TPPCI を複合することで、数 ns オーダーの減衰成分の割合は大きく増大したことから、複合色素中では Coronen から Cr-TPPCI への励起エネルギーの伝搬が起きていると考えられる。以上の結果から、Coronen が吸収した励起エネルギーは、蛍光として放出されずに複合した Cr-TPPCI へと速やかに移動し、水分解反応に寄与していると考えられる。

GaN:ZnO 光触媒の水分解活性に与える修飾色素の複合効果について検討した。Cr-TPPCI と Coronen を複合することで、GaN:ZnO 光触媒の水分解活性は約 2.2 倍向上した。この系では色素複合によって光吸収域が増大していなくても、水分解活性の向上効果が得られており、蛍光測定の結果から、Coronen の励起エネルギーが Cr-TPPCI へと伝搬することで、失活を抑制して効率よく水分解に利用されるようになることが明らかとなった。修飾色素の複合によって励起エネルギーの利用効率が向上したことで、水分解反応に使われる光励起電荷が増加し、光触媒活性が向上したと考えられる。以上より、色素間の励起エネルギーの授受が起こりやすい色素を複合して修飾することで、無機半導体の光触媒活性に正の効果をもたらすことがわかった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 5 件)

萩原英久、長友真聖、瀬戸千尋、伊田進太郎、石原達己、GaN:ZnO 光触媒の水分解活性に対する色素修飾効果、Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry、査読有、272 巻、2013、41-48
DOI: 10.1016/j.jphotochem.2013.08.022

萩原英久、井上高教、伊田進太郎、石原達己、水分解用ポルフィリン/KTa(Zr)O₃ 光触媒における長期電荷分離、Physical Chemistry Chemical Physics、査読有、40 巻、2011、18031-18037
DOI: 10.1039/C1CP22425E

長友真聖、萩原英久、伊田進太郎、石原達己、Zr 添加 KTaO₃ に対する有機色素修飾による水の光分解活性の向上効果、Electrochemistry、査読有、79 巻、2011、779-782
DOI: 10.5796/electrochemistry.79.779

〔学会発表〕(計 10 件)

萩原英久、瀬戸千尋、酒井孝明、伊田進太郎、石原達己、色素で修飾した GaN:ZnO 固溶体光触媒による水の光完全分解(5) 色素の中心金属の効果、第 112 回触媒討論会、2013 年 9 月 18 日～20 日、秋田大学手形キャンパス

萩原英久、瀬戸千尋、伊田進太郎、石原達己、Photocatalytic Water Splitting on GaN:ZnO Modified With Expanded Porphyrin for Solar Energy Harvesting、246th American Chemical Society National Meeting & Exposition、2013 年 9 月 8 日～12 日、Indianapolis、The United States of America

萩原英久、井上高教、長友真聖、伊田進太郎、石原達己、Modification Effect on

Photocatalytic Activity of GaN:ZnO Solid Solution for Water Splitting、European Materials Research Society (E-MRS)、2013 年 5 月 27 日～31 日、Strasbourg、France

萩原英久、瀬戸千尋、伊田進太郎、石原達己、色素で修飾した GaN:ZnO 固溶体光触媒による水の光完全分解(4) 色素錯体の効果、第 110 回触媒討論会、2012 年 9 月 24 日～26 日、九州大学伊都キャンパス

長友真聖、萩原英久、伊田進太郎、石原達己、色素で修飾した GaN:ZnO 固溶体光触媒による水の光完全分解、第 108 回触媒討論会、2011 年 9 月 20 日～22 日、北見工業大学

〔その他〕
ホームページ等

<http://www.cstf.kyushu-u.ac.jp/~ishihara-lab/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

萩原 英久 (HAGIWARA, Hidehisa)
九州大学・大学院工学研究院・助教
研究者番号：30574793