科研費

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 20 日現在

機関番号: 22604

研究種目: 基盤研究(B)(一般)

研究期間: 2012~2016

課題番号: 24350100

研究課題名(和文)粘土鉱物をホスト材料とした人工光捕集系の開発

研究課題名(英文) Investigation on the artificial light harvesting systems based on clay minerals

as host materials

研究代表者

高木 慎介 (TAKAGI, Shinsuke)

首都大学東京・都市環境科学研究科・教授

研究者番号:40281240

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 13,200,000円

研究成果の概要(和文): 本研究では、太陽光を有効に吸収する人工光捕集系の構築を行った。人工光捕集系の構築には、高密度に集約された色素構造が必要であるが、本研究では粘土鉱物ナノシートをホスト材料とした高密度無会合集合構造を用いた検討を行った。それぞれ吸収波長の異なる2種、または、3種の色素を混在させることにより、効率の良いフェルスター型エネルギー移動に基づく人工光捕集系の構築に成功した。また、これまで人工光捕集系の標準的性能評価方法が存在しなかったが、論文中でその評価方法の提案も行った。以上の成果より、物質変換系と組み合わせるべき人工光捕集系の構築に対し大きな足がかりを得たと言える。

研究成果の概要(英文): In this study, artificial light harvesting systems to absorb sunlight efficiently was investigated. Nanosheet such as clay minerals and functional materials such as porphyrin were used as host materials and guest dye molecules. Saponite was used as typical synthetic clay minerals. By combing more than two dyes, efficient light harvesting systems were successfully constructed. In addition, new methodology to evaluate light harvesting performance was proposed. Like these, the clue to construct artificial photosynthesis was obtained.

研究分野:光化学、界面化学、超分子化学

キーワード: 人工光合成 人工光捕集系 ポルフィリン 粘土鉱物 ナノシート エネルギー移動 発光増強

1.研究開始当初の背景

近年、自己組織化をはじめとする分子配列 技術がさかんに研究されている。一方、申請 者は全く異なるアプローチにより分子の配 列技術を開拓してきた。自ら水熱法により合 成した粘土鉱物をホスト材料として用い、機 能性色素との複合化について検討してきた。 これまでに、粘土鉱物上におけるポルフィリ ン分子の吸着配列制御を達成した (Langmuir(2011)など)。この複合体において はポルフィリン分子が高密度に吸着しなが ら、一定の分子間距離(2.4 nm)を保ち配列す る(図1)。これらの複合体において、色素分 子間での光エネルギー移動反応が可能であ ることを見い出した(J. Am. Chem. Soc. (2011) など)。この特異な高密度無会合複合 体形成挙動の原理を明らかとしており、粘土 鉱物粒子上の負電荷間距離と、ポルフィリン 分子内正電荷間距離の一致が重要である事 を見い出した。この原理を "Size-Matching Rule (サイズマッチング則)" と名付け、広 く提唱している。この原理を用いる事で、 様々な色素の高密度な分子配列制御が可能 であることから、本研究課題である "新規 な人工光捕集システムの構築"の着想に至 った。

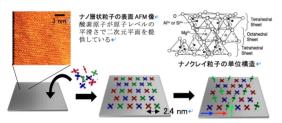


図 1. 分子レベルで構造が制御された"ナノクレイ-カチオン性ポルフィリン複合体"

2 . 研究の目的

本研究では、申請者がこれまでに見い出してきた独自の分子配列技術を基に、粘土鉱物をホスト材料として用いた新規な人工光措集システムを構築する。異なる吸収波長をフロシアニン誘導体など)を同じ、からで、広と連結し得る人工光捕集系の構築を同る人工光捕集が表示とで、色素増感型太陽である。とで、色素増感し、環境問題、エネルギー問題に可能となる。具体的には以下の目的を定めた。

(1)高効率人工光捕集システムの確立

これまでに、特定の電荷密度を有するナノクレイ粒子上でのポルフィリン分子の配列挙動、および光エネルギー移動について検討してきた。これまでに得られているエネルギー移動効率は十分ではなかったが、最近の研究よりほぼ 100%の効率でエネルギー移動が可能であることが解ってきた。研究期間前半では、異なる複数の種類の色素を混在させた

系におけるエネルギー移動反応について検討し、太陽光波長分布の大半を利用できる "従来に無い人工光捕集システム"を構築する。この時、短波長域を吸収する色素 A、中波長域を吸収する色素 B、長波長域を吸収する色素 C、近赤外域を吸収する色素 D など、3~5種類の色素を含む複合体を作成する。このことにより、サイズマッチング則を駆使した、太陽光波長分布の大半を利用できる従来に無い人工光捕集システムを構築する。(2)色素増感型太陽電池など、他の太陽光利用技術との連結

本人工光捕集システムは、堅牢なホスト材料の上に極めて安定な色素配列構造が形成されるので、他の系との連結を容易に検討することが出来る。得られた人工光捕集システムを太陽エネルギー変換系と連結し、そのエネルギー変換系としては、申請者らが開発した人工光合成型物質変換反応(J. Am. Chem. Soc.等)や、昨今の重要な研究対象となっている色素増感型太陽電池系を想定した。

3.研究の方法

本研究課題は、(1)高効率人工光捕集システムの確立、(2)人工光合成型物質変換反応などの太陽光利用技術との連結、の2段階にわけて実施した。研究期間前半は、(1)に集中的に取り組み、3種類程度の色素の組み込みに成功した後に、応用展開として(2)に取り組んだ。具体的には以下のとおりである。

高効率な人工光捕集システムを確立するた めの光捕集用色素を5~7種類程度、設計、 合成した。これまでに、2~3種類のポルフ ィリン色素において極めて高効率なエネル ギー移動が可能なことを見い出している。ポ ルフィリン分子内正電荷間距離がナノクレ イ上の負電荷間距離と一致していることが 重要であるという指針を得ている。このよう な指針のもと、短波長吸収用色素として、ピ レン、ペリレン誘導体を、長波長吸収用色素 として、フタロシアニン、シアニン色素誘導 体などを設計し、合成した。吸収波長と同時 に、それらの酸化還元電位にも留意して色素 を選択、設計する。得られた色素とナノクレ イを複合化し、可視域、近赤外域全域で効率 よく光吸収する複合体を作成した。ピレン誘 導体は、鈴木カップリングにより合成し、フ タロシアニン誘導体はフタロニトリルの縮 合により合成した。これらの色素を個別に粘 土鉱物と複合化することにより、その吸収波 長、励起寿命等のキャラクタリゼーションを 行った。検討を試みた色素の中から、光捕集 系に好適な色素を選択し、それらを同時に粘 土鉱物上に複合化した人工光捕集システム の構築を試みた。さらに続いては、得られた 複合体における光エネルギー移動について 詳細に検討する。複合体の調製条件として以 下の項目に着目する。①ナノクレイと色素の 混合方法、②各種色素の組み合わせ方、③各色素の吸着密度、 各色素の存在比、などの条件を調整し、エネルギー移動反応に対して最適な構造を有するナノクレイ複合体の作成を行う。エネルギー移動反応の解析は、労光光度計による定常光測定、レーザーを光分光光度計による定常光測定、レーザーを用いた時間分解蛍光測定により行う。必要に応じて、更に数種類の光捕集系色素の設計・ノクレイ型人工光捕集システムを確立する。

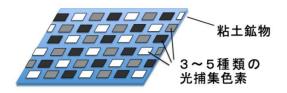


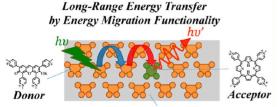
図2 粘土-色素複合体のイメージ図

ひきつづき、研究前半により得られた人工 光捕集システムと光物質変換系の連結につ いて検討するために、ナノシート上における 光物質変換反応について検討を行った。

4. 研究成果

(1)フルオロン誘導体を用いた高効率エネ ルギー移動系の構築

ナノシート上におけるカチオン性キサン テン誘導体とカチオン性ポルフィリンの間 のエネルギー移動反応について検討した。そ の際に、キサンテン誘導体分子間でのエネル ギーマイグレーションが起きうるようにキ サンテン誘導体の分子設計を行った。すなわ ち、キサンテン誘導体の吸収と蛍光のストー クスシフトを小さくなるようにした。その結 果、エネルギーアクセプターであるポルフィ リン誘導体の存在比が非常に低い場合にお いても高効率なエネルギー移動が進行し、本 系が人工光捕集系として優れていることが 明らかとなった。また、エネルギー移動のメ カニズムについても蛍光異方性の検討など から詳細に検討し、実際にエネルギーマイグ レーションが起きていることを見い出した。



Inorganic Nanosheet

図 3 エネルギーマイグレーション機能を有する高効率エネルギー移動系

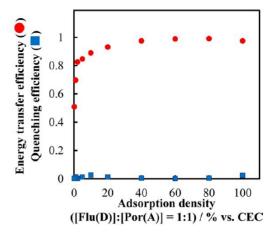


図4 吸着密度とエネルギー移動効率の関係

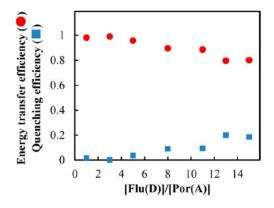
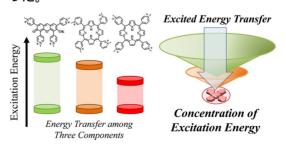


図 5 ドナー-アクセプター比とエネルギー 移動効率の関係

(2)三種混合型エネルギー移動系の構築

ナノシート上に三種の色素が混在したエ ネルギー移動系について検討した。三種の色 p-2,4,5,7-tetrakis (N-methylpyridinium-4-yl)-6-potassium-o xy-3-fluorone (Fluorone), meso-tetra(Nmethyl-3-pyridyl) porphine (m-TMPyP), meso-tetra(N-methyl-4-pyridyl)porphine (p-TMPyP)を用いた。三種の色素を同時に用 いることで、太陽光の幅広い波長域を吸収可 能となる。その吸収効率を評価する指標とし て本研究では、the enhancement ratio of the excitation frequency (380-780 nm)とい う指標を定義、提案した。その結果、光捕集 系の効果によってエネルギー受容体のレイ キ頻度は、2.4 にも達することが明らかとな った。



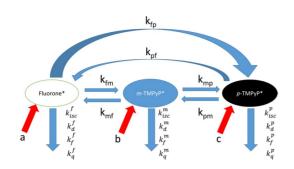


図6 三成分系光捕集システム

(3) 光捕集-物質変換連結系の検討

人工光合成系は、光捕集系と実際の光物質 変換系とから構成される。本研究では、人工 光合成モデルとして、両者が連結した系につ いて検討を行った。具体的には、ナノシート 上に、光捕集系と設計・合成した Gallium(III) porphyrin を共存させた系の光 反応について検討した。Gallium(III) porphyrin 単独の場合には著しい分解が起き、 生成物はほとんど得られなかった。一方、ナ ノシート上ではその分解が抑制され、反応効 率が上がるという興味深い現象が観察され た。実際に、光捕集系と混在させたところ、 Gallium(III) porphyrin が吸収を持たない波 長の光照射によっても生成物が得られ、光捕 集系と光物質系の連結に成功したことがわ かった。

Photocatalytic reaction sensitized by Ga^{III} Porphyrin-clay Hybrid Compound

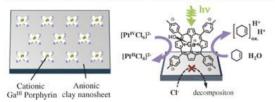


図7 ナノシート上における光物質変換反応

5 . 主な発表論文等 〔雑誌論文〕(計8件)

"Energy Transfer among Three Dye Components in a Nanosheet-Dye Complex: An Approach to Evaluating the Performance of a Light-Harvesting System"

Ohtani, Yuta; Kawaguchi, Shintaro; Shimada, Tetsuya; Takagi, Shinsuke
J. Phys. Chem. C, 2017, 121, 2052-2058. http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b10 372(査読あり)

"Supramolecular-Surface Photochemistry: Cascade Energy Transfer between Encapsulated Dyes Aligned on Clay Nano-sheet Surface"

Tsukamoto, Takamasa; Ramasamy, Elamparuthi; <u>Shimada, Tetsuya</u>; <u>Takagi,</u>

Shinsuke; Ramamurthy, Vaidhyanathan Langmuir, 2016, 32 (12), pp 2920-2927. DOI: 10.1021/acs.langmuir.5b03962 (査読あり)

"Kinetic Analysis by Laser Flash Photolysis of Porphyrin Molecules' Orientation Change at the Surface of Silicate Nanosheet"

Eguchi, Miharu; <u>Shimada, Tetsuya</u>; Inoue, Haruo; Takagi, Shinsuke

J. Phys. Chem. C, 2016, 120 (13), pp 7428 -7434.

DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b01211 (査読あり)

"Supramolecular-Surface Photochemistry: Sequential Energy and Electron Transfer in a Three-component System Aligned on a Clay Nanosheet" Takuya Fujimura, Elamparuthi Ramasamy, Yohei Ishida, <u>Tetsuya Shimada</u>, <u>Shinsuke Takagi</u>, Vaidhyanathan Ramamurthy Physical Chemistry Chemical Physics, 2016,18, 5404-5411. (査読あり)

"ADSORPTION AND PHOTOCHEMICAL BEHAVIOR OF NOVEL CATIONIC Ga(III) PHTHALOCYANINE ON THE CLAY SURFACE"

RYOU HONNA, TAKAMASA TSUKAMOTO, <u>TETSUYA</u> <u>SHIMADA</u>, <u>SHINSUKE TAKAGI</u>

Clay Science 2015, 19(2), 53-58. (査 読あり)

"The Artificial Light Harvesting System with Energy Migration Functionality in the Cationic Dyes / Inorganic Nano-sheet Complex"

Yuta Ohtani, <u>Tetsuya Shimada</u>, and <u>Shinsuke</u> Takagi

J. Phys. Chem. C, 2015, 119 (33), pp 18896-18902

DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b04578 (査読あり)

"Photochemical Chlorination and Oxygenation Reaction of Cyclohexene Sensitized by Ga(III) Porphyrin-Clay Minerals System with High Durability and Usability"

T. Tsukamoto, <u>T. Shimada</u>, T. Shiragami, <u>S. Takagi</u>

Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2015, 88, 578-583.

DOI: 10.1246/bcsj.20140378 (査読あり)

Supramolecular-Surface Photochemistry: Supramolecular Assembly Organized on a Clay Surface Facilitates Energy Transfer Between an Encapsulated Donor and a Free Acceptor

Ishida, Yohei; Kulasekharan, Revathy; Shimada, Tetsuya; Ramamurthy, Vaidhyanathan; Takagi, Shinsuke
J. Phys. Chem. C, 2014, 118, 10198–10203.

DOI: 10.1021/jp502816j (査読あり)

[学会発表](計 100 件以上のため、主要な 11件を記す)

Enhanced Emission of Dyes on an Anionic Clay Surface: Surface-fixation Induced Emission (S-FIE), <u>S. Takagi</u>, <u>T. Shimada</u>, Asian Photochemistry Conference (APC), Nanyang (Singapore), December, 4-8 2016.

Construction of Clay-dye Membrane Aiming at Environment Responsive Light-harvesting System, H. Nishina, S. Hoshino, Y. Ohtani, <u>T. Shimada</u>, <u>S. Takagi</u>, Asian Photochemistry Conference (APC), Nanyang (Singapore), December 4-8, 2016.

Novel Photo-oxygenation Reaction with Light-harvesting Functionality Through the Active Species Transfer on the Clay Surface, S. Suzuki, D. Tatsumi, T. Tsukamoto, <u>T. Shimada</u>, <u>S. Takagi</u>, Asian Photochemistry Conference (APC), Nanyang (Singapore), December 4-8, 2016.

Surface-Fixation Induced Emission of Dyes on Inorganic nanosheets, <u>S. Takagi</u>, HKUST Department of Chemistry Symposium, Hong Kong (China), November 24, Invited lecture, 2016.

Surface-fixation induced emission (S-FIE) of dyes on the clay surface, <u>S. Takagi</u>, The 3rd Asian Clay Conference (ACC-2016), Guangzhou (China), November 20, 2016.

Enhanced emission of stilbazolium derivatives on an anionic clay surface, N. Kudo, D. Tokieda, T. Tsukamoto, <u>T. Shimada</u>, <u>S. Takagi</u>, The 3rd Asian Clay Conference (ACC-2016), Guangzhou (China), November 19-21, 2016.

How to control collision reactions on the clay surface for hydrogen production, N. Morita, Y. Ohtani, <u>T. Shimada</u>, <u>S. Takagi</u> The 1st International Symposium on Hydrogen Energy-based Society, Tokyo (Japan), August 26-27, 2016.

Unique Photochemical Behavior of Dyes on the Inorganic Surfaces and Their Application to Artificial Photosynthesis, <u>S. Takagi</u>, International Symposium on Novel Chemistry and Engineering, Rayong (Thailand), June 30, Invited lecture, 2016.

Sequential Energy and Electron Transfer Reaction in Organic Capsule Molecules – Inorganic Nanosheet Complexes, <u>S. Takagi</u>, International Symposium on Novel Chemistry and Engineering, Rayong (Thailand), June 30, Invited lecture, 2016.

Construction of Nano Structured Materials Aiming at Artificial Light Harvesting System, S. Takagi, UK-Japan Solar Driven Fuel Synthesis Workshop: Materials, Understanding and Reactor Design, British Embassy Tokyo (Japan, Chiyoda), June 23-24, Invited lecture, 2016.

A construction of artificial light-harvesting system with energy migration functionality of xanthene derivative on the inorganic nano-sheet, Y. Ohtani, T. Shimada, S. Takagi, XXVIth IUPAC Symposium on Photochemistry, Osaka University (Osaka, Suita), April 3-8, 2016.

[図書](計2件)

Inorganic Nanosheets and Nanosheet-Based Materials (Chapter 1.&14.), <u>S. Takagi</u>, Springer (2017) 542ページ(3-32,357-362)

②二次元物質の科学 グラフェンなどの分子シートが生み出す新世界 (第 11 章 光化学の舞台としての無機ナノシート), <u>高木慎介</u>, 化学同人 (2016) 224ページ(120-125)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

[その他]

 π — Δ $^{\circ}$ — $^{\circ}$: http://www.apchem.ues.tmu.ac.jp/labs/takagi/

6. 研究組織

(1)研究代表者

高木 慎介 (TAKAGI, Shinsuke)

首都大学東京・都市環境科学研究科・教授 研究者番号:40281240

(2)研究分担者

嶋田 哲也 (SHIMADA, Tetsuya)

首都大学東京・都市環境科学研究科・助教研究者番号: 50252317