

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 12 日現在

機関番号：15201

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24651144

研究課題名(和文)光増感色素-半導体ナノシートヘテロ積層型光エネルギー変換系の構築

研究課題名(英文)Preparation of Photosensitizer-Semiconductor Nanosheet Hetero-Stacked Type Photon-Energy Conversion System

研究代表者

笹井 亮(SASAI, Ryo)

島根大学・総合理工学研究科(研究院)・准教授

研究者番号：60314051

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、太陽光を化学エネルギーに高効率で変換可能な新しい光エネルギー変換システムの構築を目指して、可視光を有効に利用可能と考えられる光増感色素を光吸収部位として、電子伝導部位として半導体ナノシートを用いたヘテロ積層型光エネルギー変換系の構築を目指した。半導体ナノシートとしてはコバルト酸ナノシートおよびRhをTiサイトに適量ドーブしたチタン酸ナノシートをもちい、光増感色素としてポルフィリンとの複合積層膜の生成に成功した。さらにそれぞれの複合系中のポルフィリンを可視光により励起することで、ナノシートを介した電子移動反応が誘起できるとともに、チタン酸系では視認できるほどの水素発生を達成できた。

研究成果の概要(英文)：To develop the novel photon-energy conversion system with high conversion efficiency from solar energy to chemical energy, Hybridization of porphyrin, which is one of photosensitizer, with semiconductor nanosheet and those photoconversion property was investigated in this study. As results, we could succeeded in preparing the hetero-stacked hybrid film between porphyrins and semiconductor such as cobaltate nanosheet and Rh-doped titanate nanosheet by layer-by-layer method. When porphyrin molecules in these hybrid films were photo-excited by visible light (450 nm), the photo-induced electron transfer reaction from porphyrin through the nanosheet could occur. Moreover, we could observed hydrogen generation under visible light irradiation in the case of Rh-doped titanate/porphyrin hybrids.

研究分野：材料物理化学

キーワード：光エネルギー変換系 半導体ナノシート 光増感色素 交互積層膜

1. 研究開始当初の背景

太陽光を利用した化石燃料非依存型発電システムは、環境低負荷型エネルギー製造システムの一つとして、早期実現が喫緊の重要な課題となっている。太陽光を利用したエネルギー製造方法には、様々な系が研究開発され、太陽電池のようにすでに実用化されているものもある。その一方で植物の光合成を模倣して太陽光を化学エネルギーに変換しようとする『人工光合成系』が注目されている。様々な物質系・材料系が研究開発・提案されているが、その中の一つとして電子伝導ならびに反応活性部位として n 型半導体特性を示す半導体ナノシートを用い、可視光駆動のために光増感色素を用いた複合系が期待されている。しかしこの系では、光を化学エネルギー、例えば水素などに変換するために、多くの場合犠牲剤が必要となる。これは化石燃料の使用が回避できないことを意味するもので、好ましいとは言えない。一方で Si 太陽電池のような無機半導体の pn 接合により形成される空乏層での光電荷分離のみで、燃料を本質的に必要としない光 - 電気エネルギー変換も存在する。申請者はこの両者の長所を生かした物質系を構築することができれば、広い波長範囲の光を高効率に利用しつつ燃料を必要としない光 - 化学エネルギー変換を実現できることとなる。

2. 研究の目的

本研究では、酸化物半導体ナノシートとして、ホールを伝導キャリアとした伝導性を示すコバルト酸ナノシート (CNS) と電子を伝導キャリアとした伝導性を示すチタン酸ナノシートにホールドーパントとして Rh をドーブした (TNS:Rh_x) を取り上げ、伝導性にホールの寄与が大きい、いわゆる p 型半導体特性を有するナノシートと、光増感色素の一種として知られているポルフィリンを精緻に積層させることで“ナノ光電子伝達系”を実現することを目的とした。

3. 研究の方法

- [1] **ナノシート水懸濁液の合成**: CNS コロイド水懸濁液の調製は、Kim らの報告にある手法に従って行った (*Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 10752-1076)。TNS:Rh_x については、Rh 源として Rh₂O₃ を目的量含む TiO₂ と Na₂CO₃ の混合粉末を 1173 K で 48 時間、酸化焼成することで、Na₂(Ti, Rh)₃O₇ を合成した。これを用いて、Miyamoto らの手法に従い、TNS:Rh_x コロイド水懸濁を調製した (*J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 4268-4274.)。
- [2] **Laver-by-Layer (LbL) 交互積層膜の作製**: 石英基板を Polyethyleneimine 水溶液に 20 分間浸漬することにより基板表面を正に帯電させた。その基板をナノシ-

トコロイド水懸濁液に 20 分間浸漬後、乾燥させた。これを光増感色素である α,β,γ,δ-tetrakis(1-methylpyridinium-4-yl)porphyrin (TMPyP) 水溶液に 20 分間浸漬後、乾燥させた。このナノシートコロイド水懸濁液と TMPyP 水溶液への薄膜の浸漬を交互に繰り返すことで、単層ナノシートと TMPyP 分子の単一分子層を交互に積層させた薄膜を作製した。作製の成否については、それぞれを積層するごとに紫外・可視吸収スペクトルを測定することにより確認した。また、CNS の系については、ナノシートコロイド水懸濁液と TMPyP 水溶液に加えて、Methylviologen (MV²⁺) 水溶液への浸漬も行うことで、これら三種を交互に積層させた薄膜を作製した。ここで作製した膜は、その積層シーケンスを用いて表すこととする。例えば、CNS と TMPyP の場合については、CNS/TMPyP 交互積層膜とする。

- [3] **光照射実験**: [2] で作製した交互積層膜に対して光照射を行った場合の光化学的挙動を評価するために、光照射実験を行った。実験は、光照射用試料セル (図 1(a))

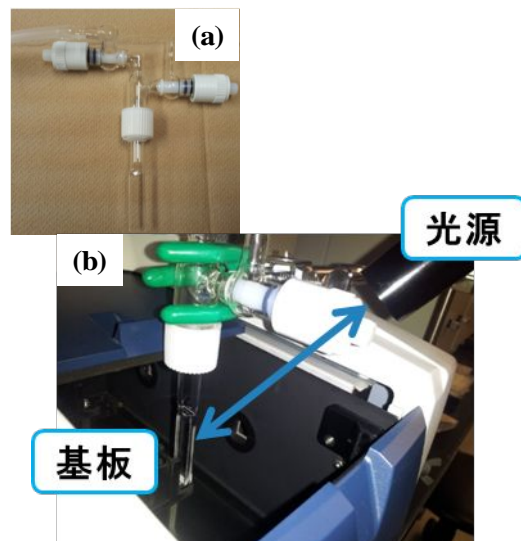


図 1. 光照射実験装置。(a)光照射実験用セル。(b)光照射実験用セルを紫外可視分光光度計に設置したところ。この状態で目的の波長をもつ光を照射する。

中に薄膜試料を設置し、約 7 kPa まで減圧することで、水蒸気や酸素の影響を排除した。光照射に用いた光の波長は、TMPyP を光励起する場合には波長 450 nm の可視光を、ナノシートを光励起する場合には、254 nm の紫外光を用いた。光化学反応の追跡は、透過吸収スペクトルの変化により行った。

- [4] **分析**：膜の XRD 測定は、粉末 X 線回折装置（RIGAKU，MiniFlex）を用いて行った。膜の様子観察は、走査型電子顕微鏡および SPM(首都大学東京高木慎介研究室ならびに名古屋大学楠美智子・乗松

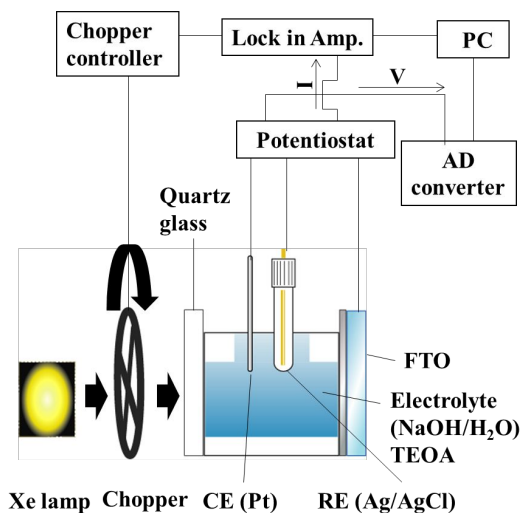


図 2. 光電流測定装置。

航研究室の協力の下行った。)を用いて行った。元素組成分析については、ICP ならびに CHN 分析により行った。

- [5] **光電流測定**：信州大学宇佐美久尚研究室の協力の下、図 2 に示す装置を用いて、ナノシートの電子構造を定量的に決定する。この測定により、ナノシートの半導体特性（n 型か p 型かを決定できる）や、n 型の場合には伝導帯準位を、p 型の場合には価電子帯準位を決定することができる。さらにこれに加えて、膜の紫外可視吸収スペクトルから光学的バンドギャップを定量的に決定することで、ナノシートの電子構造を明らかにすることができた。

4. 研究成果

- [1] **CNS 系**： 図 3 に 3 . [2]の方法で CNS/TMPyP、CNS/MV、CNS/TMPyP/CNS/MV のようなシーケンスで積層して得られる LbL 薄膜の紫外可視吸収スペクトルを示す。いずれのシーケンスの膜についても、各成分を含む溶液への浸漬処理により、目的とする成分を基板上に固定化できることが明らかになった。またこの時、LbL 膜中に取り込まれた TMPyP の Soret 帯吸収が溶液中の波長よりも長波長側にシフトした。この結果は、TMPyP が静電相互作用により CNS 表面に吸着していることを示すものである。

図 4 に CN/TMPyP/CNS/MV 薄膜に対して 450 nm の可視光を照射した場合の、膜の紫外可視吸収の差スペクトルを示す。光照射に伴い TMPyP の Soret 帯由来の吸収の減少と、同時に 390 および 650 nm 付近に新たな吸収帯の出現が観測さ

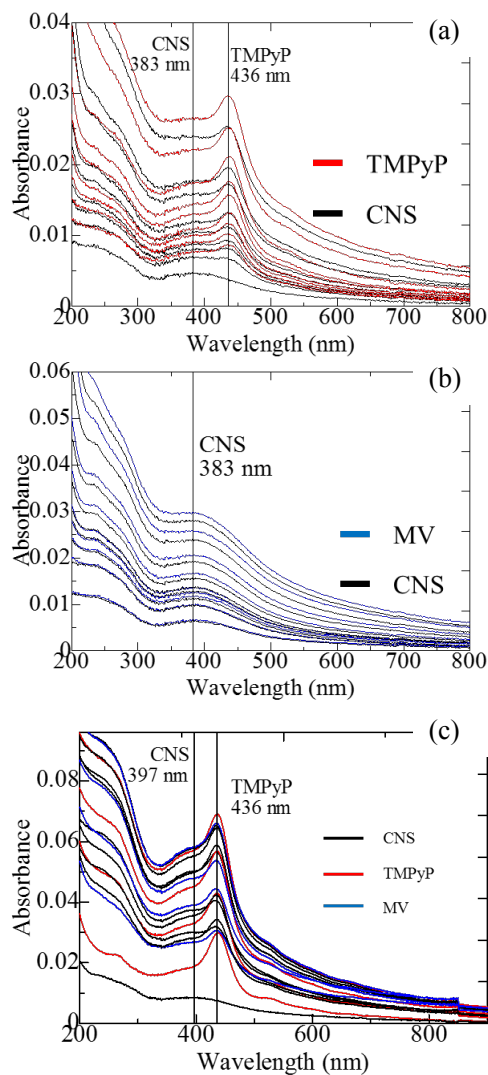


図 3. LbL 薄膜の各浸漬処理後の紫外可視吸収スペクトル。(a)CNS/TMPyP、(b)CNS/MV および (c)CNS/TMPyP/CNS/MV。

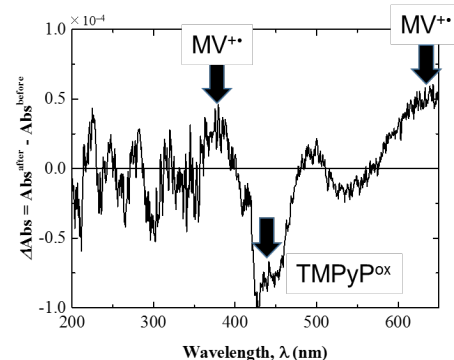


図 4. CNS/TMPyP/CNS/MV 薄膜へ 450 nm の可視光を照射した場合の紫外可視吸収の差スペクトル。

れた。これら新たな吸収帯は、 MV^{2+} の一電子還元体由来の吸収帯と一致した。これらの結果から、CNS/TMPyP/CNS/MV

膜中の TMPyP を光励起した場合に、TMPyP の光励起により発生した励起電子が CNS を介して MV 層まで移動すること明らかとなった。

この現象のメカニズムを明らかにするために、光電流測定や光学バンドギャップ解析を行った結果、膜中の各成分のエネルギー準位は、図 5 にとおりであることが明らかとなった。この結果、

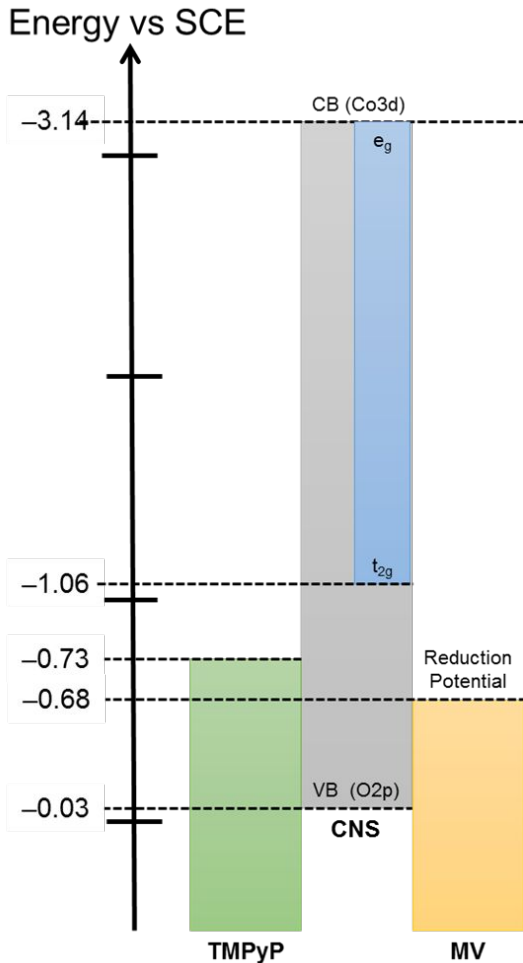


図 5. 膜中の各成分のエネルギー準位の関係。

TMPyP から MV への光誘起電子移動反応は、多くの半導体を介した系で観測されるような、CB を経由したものでは説明できないことが明らかとなった。

CNS 層は、3 価 Co と 4 価 Co の混合原子価を有するとともに、これらが層内で整列相を形成し、ホールをキャリアとした室温下であっても金属的な伝導性を示すことが Motohashi らにより報告されている (*Phys. Rev. B* **2011**, *83*, 195128.)。この報告は、CNS/TMPyP/CNS/MV 薄膜系において、CNS 層が金属伝導層として働く可能性を示唆するものであり、そのために図 5 にしめすようなエネルギー準位の関係にあっても、TMPyP から MV へ電子移動が行ったと考えられる。

さらにこの CNS を金属伝導層とした

光誘起電子移動反応により生成した電荷分離状態は、図 6 に示すように真空曝気下では 5 時間以上、安定に存在することが明らかとなった。この結果は、本系

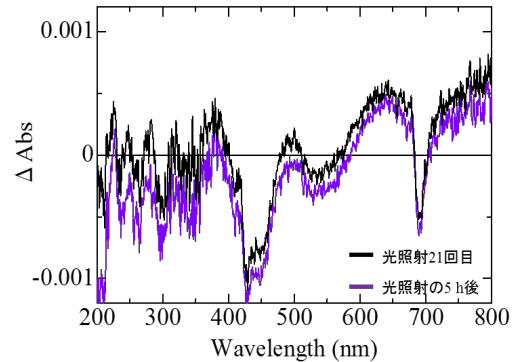


図 6. 真空曝気下における CNS/TMPyP/CNS/MV 薄膜の光定常状態での差スペクトルと照射後 5 時間後の差スペクトル。

が長寿命を有する光電荷分離状態を発生させることのできる系であることを示すものである。この系では CNS が金属伝導層として働いていることから、逆電子移動も容易に発生することが予想できるが、実験結果は CNS が逆電子移動反応を抑制していることを示している。この現象については現時点ではその成因は不明であるが、単なる金属を用いた場合とは違い、CNS があくまでもバンドギャップを有する半導体であることが大きく関与していると考えられる。今後、CNS の電子構造の詳細を明らかにし、詳細なメカニズムを明らかにすることにより、これまでにない新しいコンセプトでの光誘起電子移動ならびに長寿命電荷分離現象の実現を目指したい。

[2] **TNS:Rh_x 系**： 3 . [1]に示した合成法により Ti₃O₇ 層の Ti サイトに Rh を任意量ドーピングした TNS の合成に成功した。さらに固相合成で得られた Na₂Ti₃O₇ と同様に剥離が可能であった。したがって、本研究で行った方法により、Rh をドーピングしていない [Ti₃O₇]²⁻、[Ti_{2.9988}Rh_{0.0012}O₇]²⁻ および [Ti_{2.971}Rh_{0.029}O₇]²⁻ を含むコロイド懸濁液の調製に成功した。得られた TNS:Rh_x コロイド水懸濁液の紫外可視透過吸収スペクトル測定を行った結果を、図 7 に示す。Rh ドーピングにより吸収端が低エネルギー側にシフトしたことがわかった。これは Rh が Ti サイトに 3 価もしくは 4 価としてドーピングできたことをしめすものである。さらに、この結果は、Rh ドーピングにより、TNS:Rh_x の電子構造を制御できたことを示すものである。

図 8 に、これら TNS:Rh_x コロイド水懸

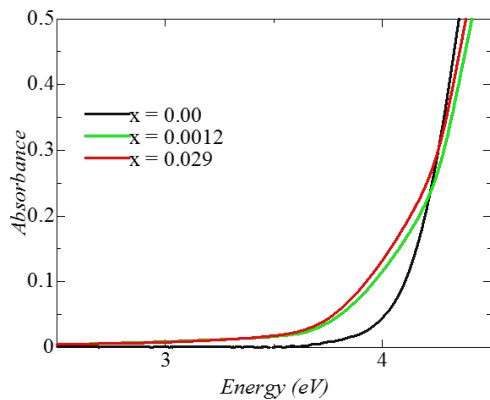


図7. TNS:Rh_x コロイド水懸濁液の紫外可視透過吸収スペクトル。

濁と TMPyP 水溶液から作製した LbL 薄膜に対して、254 nm の紫外光を照射した場合の TMPyP の Soret 帯吸収の吸光度の

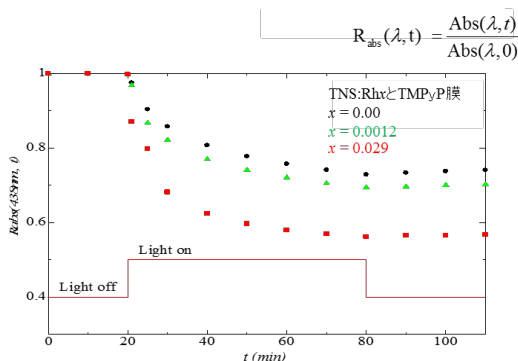


図8. TMPyP の Soret 帯吸収の吸光度の変化率の照射時間依存性。

変化率の照射時間依存性を示す。Rh ドープの有無によらず紫外線照射により TMPyP の Soret 帯吸収の吸光度が指数関数的に減少した。スペクトルの変化を考慮すると、この現象は TNS:Rh_x の光励起に伴い、TMPyP の光触媒的酸化分解反応が進行したためと考えられる。この TNS:Rh_x の光触媒的酸化分解能は、Rh のドープならびにドープ量の増加に伴い、向上することが明らかとなった。TNS:Rh_x の光電流測定の結果から、この現象は Rh ドープにともない、VB のエネルギー準位が変化したことによるものと理解できた。

光電流測定および光学バンドギャップ決定の結果から、Rh のドープの如何にかかわらず、TNS:Rh_x の CB は TMPyP の LUMO よりも低いエネルギー準位に位置することが明らかとなった。この結果は、可視光照射により TMPyP を光励起した場合に生成する励起電子を、TNS:Rh_x の CB に移動させ、TNS:Rh_x による水の分解反応を誘起できる可能性を示唆するものである。TNS:Rh_x と

TMPyP の複合体を作製し、MeOH を犠牲剤とした水からの光水素発生実験を行った。その結果、Rh をドープした TNS:Rh_x を用いた場合、450 nm の照射により肉眼でガス発生を確認できた。さらにこのガス発生は、2 時間以上も連続して観測された。現在、この発生ガス（水素と考えられる）の分析並びに犠牲剤がない場合などについて詳細な実験を進めている。これが TMPyP 分子とナノシート 1 枚による水分子の光誘起分解反応であれば、本系は可視光を利用し、犠牲剤すなわち燃料を必要としない新しいタイプの Z スキーム実現の大きな第一歩となると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 13 件)

- [1] Soontornchaiyakul Wasusate, 笹井亮, 宇佐美久尚, 「Photochemical Reaction of Multilayer Thin Solid Films Consisting of Both Rh-Doped Titanate Nanosheet and Cationic Porphyrin」, 日本化学会第 95 春季年会 @ 日本大学船橋キャンパス (2015/3/28)
- [2] Soontornchaiyakul Wasusate, 笹井亮, 「Photochemical Properties of Hybrid Multilayer Film between Rh-Doped Titanate Nanosheet and Porphyrin」, 日本セラミックス協会中国四国支部第 21 回ヤングセラミスト・ミーティング in 中四国 @ 島根大学 (2014/11/15)
- [3] 加藤雪, 笹井亮, 「コバルト酸ナノシート/ポルフィリン/メチルピオロゲン積層膜の照射下での反応評価」, 日本セラミックス協会中国四国支部第 21 回ヤングセラミスト・ミーティング in 中四国 @ 島根大学 (2014/11/15)
- [4] 加藤雪, 笹井亮, 「コバルト酸ナノシート/ポルフィリン/メチルピオロゲン積層膜の作製とその光化学的挙動の評価」, 日本セラミックス協会第 27 回秋季シンポジウム @ 鹿児島大学 (2014/9/9)
- [5] Soontornchaiyakul Wasusate, 笹井亮, 「Photochemical Study of Porphyrin and Methyl Viorogen in Stacked Films of Rh-Doped Titanate」, 日本化学会低次元系光機能材料研究会第 3 回サマーセミナー @ 佐渡島開発総合センター (2014/9/2)
- [6] 加藤雪, 笹井亮, 「コバルト酸ナノシート/TMPyP/メチルピオロゲン積層膜の照射下での反応評価」, 日本化学会低次元系光機能材料研究会第 3 回サマーセミナー @ 佐渡島開発総合センター (2014/9/2)
- [7] Soontornchaiyakul Wasusate and Ryo Sasai, 「Photochemical Behavior of Porphyrin Incorporated in Layered Rh-Doped Titanate Compound」, The 15th IUMRS-International Conference in Asia @ 福岡大学 (2014/8/26)

- [8] 加藤雪, 笹井亮, 「コバルト酸ナノシート/ポルフィリン交互積層膜の光化学的挙動」, 日本化学会第 94 春季年会@名古屋大学 (2014/3/29)
- [9] Soontornchaiyakul Wasusate, 笹井亮, 「Photochemical Behavior of Metal-Doped Titanate Nanosheet/Porphyrin Alternative Stacked Films」, 日本化学会第 94 春季年会@名古屋大学 (2014/3/28)
- [10] Soontornchaiyakul Wasusate and Ryo Sasai, 「Preparation of Layer-by-Layer Assembled Multilayer Films of Rh-Doped Titanate Nanosheet and Cationic Porphyrin and Investigation of Photochemical Behavior of Porphyrin under Light Irradiation」, Japan-Taiwan Joint Workshop on Nanospace Materials@福岡工業大学 (2014/3/12)
- [11] 加藤雪, 笹井亮, 「Layer-by-Layer 法によるコバルト酸ナノシート/ポルフィリン交互積層膜の作製とその光反応評価」, 日本セラミックス協会中国四国支部第 20 回ヤングセラミスト・ミーティング in 中四国@岡山大学 (2013/12/21)
- [12] Soontornchaiyakul Wasusate, 笹井亮, 「Preparation and Characterization of Layer-by-Layer Assembled Multilayer Films of Rh-Doped Titanate Nanosheet」, 日本セラミックス協会中国四国支部第 20 回ヤングセラミスト・ミーティング in 中四国@岡山大学 (2013/12/21)
- [13] 加藤雪, 藤村卓也, 高木慎介, 笹井亮, 「Layer-by-Layer 法によるコバルト酸ナノシート/ポルフィリン交互積層膜の作製とその評価」, 日本化学会低次元系光機能材料研究会第 2 回サマーセミナー in 松山道後@道後にぎたつ会館 (2013/9/9)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

○取得状況(計 0 件)

〔その他〕

研究代表者主催の公開講演会

1. 第 1 回 Ryo's Laboratory Open Seminar 2013, 講師: 高木慎介(首都大学東京)@島根大学(2013/10/3)
2. 島根大学ナノプロジェクトセンターオープンセミナー(第 2 回 Ryo's Laboratory Open Seminar 2014), Peter Bohac (Slovak Academy of Science) @島根大学(2014/4/18)
3. 第 5 回 Ryo's Laboratory Open Seminar 2014, 講師: 高木慎介(首都大学東京)@島根大学(2014/10/2)

受賞

1. 優秀ポスター賞「Layer-by-Layer 法によるコバルト酸ナノシート/ポルフィリン交互積層膜の作製とその評価(加藤雪)」(日本化学会低次元系光機能材料研究会第 2 回サマーセミナー)

元系光機能材料研究会第 2 回サマーセミナー)

2. 優秀ポスター賞「Photochemical Study of Porphyrin and Methyl Viorogen in Stacked Films of Rh-Doped Titanate(Soontornchaiyakul Wasusate)」(日本化学会低次元系光機能材料研究会第 3 回サマーセミナー)

研究代表者の研究室 HP : http://www.phys.shimane-u.ac.jp/ryo_lab/index.html

6. 研究組織

(1)研究代表者

笹井 亮 (SASAI RYO)

島根大学・大学院総合理工学研究科・准教授

研究者番号: 60314051