

平成 26 年 6 月 10 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655169

研究課題名(和文) 積層化可能な一枚様態有機高分子型光触媒による可視光誘起水分解

研究課題名(英文) Visible light induced water splitting by the use of layered organophotocatalyst films

研究代表者

長井 圭治 (NAGAI, Keiji)

東京工業大学・資源化学研究所・准教授

研究者番号：30280803

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円、(間接経費) 960,000円

研究成果の概要(和文)：一枚膜の表と裏で酸化還元を独立に行う"Artificial leaf"は、逆反応を抑制するのみならず、二室系セルに比べて設置形態や場所に自由な簡単な構造をもつ。本研究では、これまでに我々の進めてきた知見をもとに有機半導体による"Artificial organic leaves"の構築を目標とし、高分子膜として反応基質輸送の可能な高品質ブロックコポリマーを用いて、これにp型、n型有機半導体をこの順番に積層することに成功し、その特性を明らかにした。反応基質輸送の適切な温度や、酸化反応の温度依存性を明らかにした。この二つの特性がともに高い温度領域で光触媒を使用すべきであるという結論を得た。

研究成果の概要(英文)：In the artificial leaf, one of the artificial photosynthesis systems, reverse reaction does not happen due to its two-dimensional separation of the redox reactions. The research project has as a aim to design artificial organic leaves system for photocatalytic water splitting using only visible light based on our previous study of polymer film type organophotocatalysis of volatile molecules oxidation.

We have succeeded the layering of p-and n-type organic semiconductors on the precisely synthesized block copolymer membrane and investigated its photoelectrochemical behaviors as follows. 1) The optimized temperature of the substances transport in the hydrophilic channel was found to be relatively higher than the room temperature. 2) The temperature dependent photooxidation rate was evaluated for the p-n junction. Furthermore, we have submitted new concept of the one-path flow reactor of organophotocatalyst where the optimized absorbance of each layer was evaluated for the first time.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：可視光光触媒 オルガノフォトキャタリスト pn接合体 人工光合成 j-cat

1. 研究開始当初の背景

2011年時点において、一枚様態光触媒が、Noceraにより提案され、シリコン太陽電池との複合化により水分解が実証されていた。一方で、我々は Nafion 膜上に有機半導体を積層させ p-n 接合体化させた organophotocatalyst を提案し、トリメチルアミンの無機化を例にこれを実証した段階にあった。また、光電気化学的研究によって、有機半導体による水分解を、水素発生においては n 型 C₆₀ の表面に白金助触媒との複合化により、酸素発生においては、p 型半導体にはコバルトフタロシアニンを用いることによって確認済みであった。

2. 研究の目的

高分子膜と有機半導体の複合化により、光触媒高分子膜を作成し、その光触媒特性を明らかにすると共に、積層型光触媒のデザインを行うことを目的とする。反応の高効率化の見地だけでなく、生成物の分離や逆反応の抑制を目的として、電子移動速度などの素過程速度見積もりや、積層化設計の指針を明らかにする。

3. 研究の方法

陽イオンのみの輸送特性に優れる Nafion 膜に比べて、ポリエチレンオキシドチャンネルを有するブロックコポリマーは、種々の反応基質の輸送に適する。これの上に、湿式合成の p-n 接合体ナノ粒子や、蒸着法により p 型、n 型半導体ナノレイヤーを積層させ、高分子膜型光触媒を調製する。光電気化学や犠牲剤を用いた光触媒反応の速度を調べて、バイアス系と速度論的な比較を行い、無バイアス系の触媒サイクルの成立性を検証する。それらの実験には、現有のガスクロマトグラフィ-質量分析計、XPS 装置、ラマン分光装置、電気化学測定装置一式等を駆使して進める。

4. 研究成果

高分子膜として水、プロトン、水酸化物イオンの輸送の可能な高品質ブロックコポリマーを用いて、これに p 型、n 型有機半導体をこの順番に積層することに成功し、その特性を光電気化学的手法により明らかにした。またこの研究の中で、ブロックコポリマーの親水チャンネル内の反応基質輸送の適切な温度や、pn 接合体からの正孔による酸化反応の温度依存性を明らかにし、この高分子膜型光触媒を高効率に作用させる温度が比較的高温にあることを明らかにした。この結果、特に後者はこれまでにほとんど意識せずに進めてきたが、高分子膜化することにより、この二つの特性がともに高い温度領域で光触媒反応を進めるべきであるという、特に重要な結論をえることができた。

また、研究計画当初に一枚様態の特徴として、積層化させる "Artificial leaves" を意

識していたが、これについても積層化した場合に光を適切に利用するための最適な吸光度、言い換えれば最適な pn 接合体の厚みを実験的に検証し、「一方向型フローリアクター」の概念を提出することができた。

これらを含めて、補助金受給期間内に、これまでの有機半導体の光触媒化について、そのメカニズムと現状をまとめた総説を日本語で発表した。これは、研究者のみならず一般社会や学生に対しても研究紹介することができたものと考えている。

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 10 件、全て査読有)

- 1) Toshiyuki Abe,* Naohiro Taira, Yoshinori Tanno Yuko Kikuchi and Keiji Nagai "Decomposition of hydrazine by organic fullerene/phthalocyanine p-n bilayer photocatalysis system over the entire visible-light region" *Chem. Commun*, **50** (16), 1950-1952, (2014).
- 2) Keiji Nagai*, Yuzuri Yasuda, Tomokazu Iyoda, and Toshiyuki Abe "Multilayerization of Organophotocatalyst Films that Efficiently Utilize Natural Sunlight in a One-pass-flow Water Purification System" *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **1**, (8), 1033-1039, (2013).
- 3) 長井圭治, 阿部敏之 "有機太陽電池の活性層を用いた全可視光応答光触媒 -汚濁物質分解・水分解へむけて-" (Full-spectrum-visible-light photocatalyst based on the active layer of an organic solar cell -towards water splitting and volatile molecule degradation-) *高分子論文集 KOBUNSHI RONBUNSHU Japanese Journal of Polymer Science and Technology*, **70** (9), 459-475, (2013).
- 4) Toshiyuki Abe* Yoshinori Tanno, Toshihiro Ebina, Shouichi Miyakushi, and Keiji Nagai "Enhanced photoanodic output at an organic p/n bilayer in the water phase by means of the formation of whiskered phthalocyanine" *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5** (4), 1248-1253, (2013).
- 5) Tianyu Yang, Shuai Zhang, Motonori Komura, Tomokazu Iyoda, and Keiji Nagai* "Site-Selective Self Assembly of Fullerene Nanoparticles on Amphiphilic Block Copolymer Thin Film from Water Suspension" *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51** (7), 070201 (3 pages), (2012).

- 6) Arunachalam Prabhakarn, Shuai Zhang, Toshiyuki Abe, Tomokazu Iyoda, and Keiji Nagai* "Synthesis and characterization of Biphasic Vanadyl phthalocyanine and C60 composite nanoparticles through a reprecipitation process" Transactions of the Materials Research Society of Japan, 37[2] 205- 208 (2012).
- 7) Shuai Zhang, Prabhakarn Arunachalam, Toshiyuki Abe, Tomokazu Iyoda, and Keiji Nagai* "Photocatalytic Decomposition of N-methyl-2-pyrrolidone, Aldehydes, and Thiol by Biphasic and p/n Junction-like Organic Semiconductor Composite Nanoparticles Responsive to Full Spectrum of Visible Light" *J. Photochem. Photobiol. Part A Photochem.*, **244**, 18-23, (2012).
- 8) Shuai Zhang, Toshiyuki Abe, Tomokazu Iyoda, and Keiji Nagai* "Photoelectrode Characteristics of Partially Hydrolyzed Aluminum Phthalocyanine Chloride/Fullerene C₆₀ Composite Nanoparticles Working in a Water Phase" *Molecules*, **17** (9), 10801-10815, (2012).
- 9) Toshiyuki Abe*, Junpei Chiba, Misaki Ishidoya, and Keiji Nagai "Organophotocatalysis system of p/n bilayers for wide visible-light-induced dihydrogen evolution" *RSC Advances*, **2** (21), 7992-7996, (2012).
- 10) Toshiyuki Abe*, Miyuki Ichikawa, Takahito Hikage, Seiji Kakuta, and Keiji Nagai "Relationship between the morphology of poly(3-hexylthiophene)/methanofullerene composite and its photoelectrode characteristics in the water phase" *Chem. Phys. Lett.*, **549** (1), 77-81, (2012).
- [学会発表] (計 12 件)
- 1) Keiji Nagai, Yuzuri Yasuda, Shuai Zhang, Tomokazu Iyoda, Toshiyuki Abe "Full-spectrum Visible-light-responsive Polymer-based Organophotocatalyst and its Multilayerization that Efficiently Utilize Natural Sunlight in a One-pass-flow Water Purification System" oral presentation, 13th Pacific Polymer Conference (PPC2013), Kaohsiung, Taiwan, Nov 17-22, 2013
- 2) Keiji Nagai, Arunachalam Prabhakarn, Shuai Zhang, Tomokazu Iyoda, Toshiyuki Abe "Organic nanoparticles based p-n junction for full-spectrum-visible-light photocatalyst" invited presentation, Nov 7, 26th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2013), Sapporo, Japan, Nov 5-8, 2013
- 3) Keiji Nagai "Multilayerization of Organophotocatalyst Polymer Films that Efficiently Utilize Natural Sunlight in a One-pass-flow Water Purification System" October 26, Seminar on photocatalyst at Southeast University, invited presentation, Nanjing, Oct 26, 2013
- 4) Keiji Nagai, Arunachalam Prabhakarn, Yuzuri Yasuda, Shuai Zhang, Tomokazu Iyoda, Toshiyuki Abe "Multilayerization of Organophotocatalyst Polymer Films that Efficiently Utilize Natural Sunlight in a One-pass-flow Water Purification System" September 22, The 7th International Symposium on Integrated Molecular/Materials Engineering (ISME'6) 2013, plenary lecture, Beijing, Sept 19-Sept 22, 2013
- 5) Keiji Nagai, Arunachalam Prabhakarn, Shuai Zhang, Tomokazu Iyoda, Toshiyuki Abe "Full-spectrum visible-light-responsive polymer-based photocatalyst" invited presentation, Dec 14, 9th SPSJ International Polymer Conference (IPC2012), Kobe, Japan, Dec 11-14, 2012
- 6) Keiji Nagai "Full-Spectrum Visible Light Photocatalyst Composed of Organic Semiconductor p-n junction; Application for Air and Water Purification Utilizing Natural Sun Light" invited presentation, Dec 10, Joint Symposium of "International Symposium on "Neo-Biomimetic Engineering IV" and Satellite Meeting of the 9th SPSJ International Polymer Conference (IPC2012)", Kobe, Japan, Dec 10-11, 2012
- 7) Keiji Nagai, Tomokazu Iyoda, Toshiyuki Abe "Full-Spectrum Visible Light Photocatalyst Composed of Organic Semiconductor p-n junction; Application for Air and Water Purification Utilizing Natural Sun Light" invited presentation, Oct 15, 17th Malaysian Chemical (17 MCC) 2012, Putra World Trade Centre, Kuala Lumpur, Malaysia, Oct 15-17, 2012
- 8) Keiji Nagai, Prabhakarn Arunachalam, Tomokazu Iyoda, Toshiyuki Abe "Full-spectrum visible-light-responsive organophotocatalyst based on p-n junction" oral presentation, Aug 2, 9th International Conference on the Conversion and Storage of Solar Energy (IPS 19), Caltech, Pasadena, July 30-Aug 3, 2012
- 9) Keiji Nagai, Prabhakarn Arunachalam,

Tomokazu Iyoda, Toshiyuki Abe
"FULL-SPECTRUM
VISIBLE-LIGHT-RESPONSIVE
ORGANOPHOTOCATALYST FILM" invited
presentation, June 5, International Symposium
on Polymer Chemistry (PC2012), ChangChun,
Jun 2-Jun 6, 2012

阿部 敏之 (ABE, TOSHIYUKI)
弘前大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号：20312481

- 10) Atsushi Yamane, Toshiyuki Abe,
Tomokazu Iyoda, Keiji Nagai, Study of
Temperature Dependence for the
Photoelectrochemical Oxidation of
Volatile Organic Compounds by Perylene
Derivate / Phthalocyanine Bilayer Nov
20 poster The 13th Pacific Polymer
Conference (PPC 13th, 2013 Nov 18-22
Grand Hi-Lai Hotel Arena Branch,
Kaohsiung Taiwan)
- 11) 山根 淳史、阿部 敏之、彌田 智一、
長井 圭治 ペリレン誘導体/フタロシア
ニン二層電極を用いたアルデヒド光酸
化 2013年電気化学秋季大会 9月28日
(土) (2013年9月27日(金)-9月28日(土))
会場：東京工業大学大岡山キャンパス)
- 12) 山根 淳史・阿部 敏之・彌田 智一・長井
圭治 ペリレン誘導体/フタロシアニン二
層電極を用いた揮発性有機物の光酸化に
おける温度依存性 9月12日(木) 第62回高
分子討論会 (2013年9月11日(水)-9月13日
(金)) 会場：金沢大学角間キャンパス

〔図書〕(なし)

〔産業財産権〕

出願状況(なし)

取得状況(なし)

〔その他〕

東京工業大学 彌田・長井研究室ホームペ
ージ

<http://ime.res.titech.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

長井 圭治 (NAGAI, KEIJI)

東京工業大学・資源化学研究所・准教授

研究者番号：30280803

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

彌田 智一 (IYODA, TOMOKAZU)

東京工業大学・フロンティア研究機構・教
授

研究者番号：90168534