

平成30年6月27日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2014～2017

課題番号：26410235

研究課題名（和文）交互積層新奇ナノハイブリッド型光触媒による可視光応答電荷分離

研究課題名（英文）Visible light induced charge separation by novel alternating layered nanohybrid photocatalyst

研究代表者

望月 大 (Mochizuki, Dai)

信州大学・先鋭領域融合研究群環境・エネルギー材料科学研究所・准教授（特定雇用）

研究者番号：90434315

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究課題では、異種の金属酸化物層をナノメートルスケールで交互に積層した新奇ナノハイブリッド型光触媒を創出した。具体的には、クリックケミストリーの手法を層状金属酸化物に適用し、層間距離やその層間へ色素分子を導入することにより、可視光応答型の光誘起電荷分離を制御した。光触媒への応用に向け、層状タンタル酸塩、層状ニオブ酸塩に着目し検討を進めた。これらの層状化合物は、その伝導帯電位に違いがあることにより、層間距離だけに依存しない電子移動制御が可能であった。ヘテロ積層体中における紫外光誘起電荷分離を、タングステン酸の伝導帯にたまった電子量を近赤外拡散反射分光法によって定量することで評価した。

研究成果の概要（英文）：In this research project, we created a novel nanohybrid photocatalyst in which heterogeneous metal oxide layers are alternately stacked on a nanometer scale. Specifically, by applying a click chemistry technique to layered metal oxide, photoinduced charge separation was controlled by introducing interlayer distance and dye molecules between the layers. For layered tantalate and layered niobate for the application to photocatalyst, we investigated. Because of the difference in the conduction band potential of these layered compounds, it was possible to control the electron transfer which does not depend only on the interlayer distance. UV light induced charge separation in the heterostructures was evaluated by quantifying the amount of electrons accumulated in the conduction band of tungstate by near infrared diffuse reflectance spectroscopy.

研究分野：無機材料化学

キーワード：ヘテロ積層 ナノシート クリック反応

1. 研究開始当初の背景

石油資源の乏しい我が国では、必要な時に必要なエネルギーを取り出せる新エネルギー系、人工光合成系を構築することが喫緊の課題である。太陽光を用いた水の完全分解は、水素エネルギーを利用する手法として多くの注目を集めており、近年では可視光下で作動する光触媒の開発が進んでいる。本研究では、ヘテロ積層無機半導体を利用し、可視光で高効率に水素製造する色素増感型光触媒の創製を目的としている。

2. 研究の目的

酸化チタンから光照射により水から水素と酸素の生成が確認された本多-藤嶋効果の発見から、数多くの光触媒研究が進んできている。酸化チタンを代表とする無機半導体は、その組成・結晶構造に由来するバンド構造を形成する。酸化チタンの光触媒活性向上に向けて、WO₃ や V₂O₅ などの他元素無機半導体との複合化が試みられ、電子と正孔の再結合を抑制することで実際に光触媒能の向上が示されている。しかしながら、これらの試みの多くは、混合系であり、水素発生サイトと酸素発生サイトの距離を自在に設計するには至っていない。より一段の光触媒能の向上を目指すためには、水素発生サイトと酸素発生サイトの機能をナノメートルスケールの近接な位置に分離した新材料を創出する必要があると考える。

申請者はこれまで、層状無機半導体に合理的に有機修飾した後、クリック反応することで、ヘテロ積層無機半導体ナノ構造を精緻に設計し、ヘテロ層間に導入した有機分子の光触媒分解反応の高活性化に成功している (Angew. Chem. Int., Ed. 2012)。この研究において、層状構造はナノ構造の構築ユニットとして利用され、光触媒機能の高効率化に大きく寄与している。本研究課題では、太陽光エネルギーの可視光を利用した高効率な水の分解による水素製造を目的とし、色素増感型ヘテロ積層半導体を創製する。

3. 研究の方法

本研究では、層状チタン酸塩、層状タングステン酸塩や層状ニオブ酸塩のような層状化合物の層表面にアルコールやシランカップリング剤との反応により、アジド基およびアルキン基を持つ有機分子を固定化させた後、それぞれの層が交互に積み重なるよう反応させ、ナノ構造体を得る。さらに得られたナノ構造体に色素を導入し、可視光に反応する光触媒へと展開させる。これらの系では、n 型半導体に注入された励起電子により還元反応、例えば、水から水素発生を行い、同時に p 型半導体に注入されたホールを用いて、酸化反応、例えば、水から酸素発生、あるいは有機化合物の酸化的分解を行う。

4. 研究成果

初期検討として、交互積層構造の合成は、層状チタン酸塩および層状タングステン酸塩を出発物質とした。層状チタン酸塩に対してシランカップリング剤を用いてアルケン基を、層状タングステン酸塩に対してシランカップリング剤を用いてチオール基を修飾した。それぞれの層状化合物を N,N-ジメチルホルムアミド中に分散して超音波処理を行うことで、チオール修飾チタン酸ナノシート分散液およびアルケン修飾タングステン酸ナノシート分散液を得た。2 種のナノシートが等面積になるように分散液を混合し、ラジカル開始剤であるアゾビスイソブチロニトリルを加えることでチオール-エンクリック反応を進行させ、チタン酸ナノシートとタングステン酸ナノシートの交互積層体を得た。修飾するシランカップリング剤のアルキル鎖炭素数を変化させることで、交互積層体の層間距離を 0.72, 0.94, 1.01, 1.14 nm に制御することに成功した。

得られた交互積層体中にそれぞれの金属酸化物半導体のバンドギャップ幅以上のエネルギーを持つ紫外光を照射することで、チタン酸とタングステン酸の価電子帯電子は伝導帯に遷移する。チタン酸の伝導帯下端準位は、タングステン酸の伝導帯下端準位よりも負側(高いポテンシャルエネルギー)である。そのため、チタン酸の伝導帯電子はタングステン酸の伝導帯に移動し、電荷分離状態

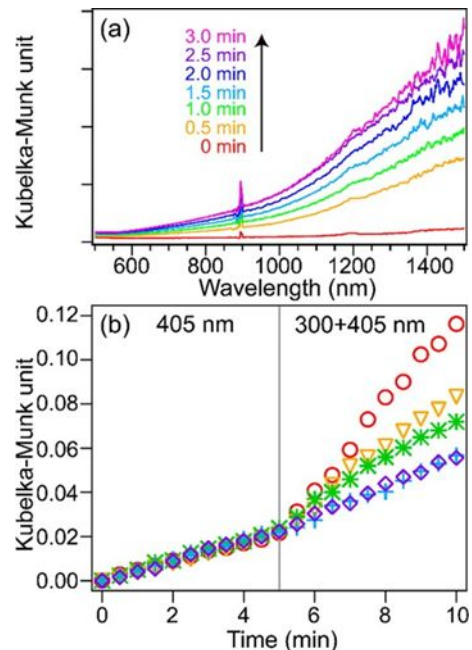


図 1 (a) 酸化タングステンへの光照射による近赤外吸収, (b) 炭素鎖長の異なる交互積層体での波長 1000nm の吸光度の時間変化 (C6 (○), C11 (□), C14 (△), C19 (◇)). それぞれのサンプルは 405nm の光を 0~5 分の間照射し、その後 5~10 分の間は、300 nm と 405 nm の二つの光を照射した。

を形成することを予測し、この紫外光誘起電子移動反応が、交互積層体の層間距離に依存することを検証した。タングステン酸伝導帯電子は空気中の酸素を還元できず蓄積されるのに対し、チタン酸の伝導帯電子は空気中の酸素の還元によって消費されてしまう。更に、紫外光照射によって生じた価電子帯のホールは層間に存在する有機分子種によって消費され、タングステン酸伝導帯電子の再結合過程は抑制される。結果として、タングステン酸の伝導帯には、自己光励起および光誘起電子移動反応によって電子が蓄積される。我々は、この蓄積された電子量を近赤外拡散反射分光法によって定量的に観測することで、光誘起電子移動反応の評価を試みた。

交互積層体の粉末に対して、タングステン酸のみが吸収する 405 nm の単色光を 5 min 間照射し、30 s ごとに試料の近赤外領域の拡散反射スペクトルを測定した。(図 1 (a))この時の 1000 nm におけるケルカムク値は、光照射時間に対して増大した。(図 7 (b))このケルカムク値の増大は、タングステン酸の光励起による伝導帯電子量の増大に帰属できる。その後、300 nm と 405 nm の単色光を同時に 5 min 間照射した。このとき、1000 nm におけるケルカムク値の時間プロットの傾きは増大した。(図 1 (b))この傾きはチタン酸とタングステン酸の物理混合のものよりも大きかったことから、層間におけるチタン酸伝導帯からタングステン酸伝導帯への光誘起電子移動反応が起きていることを支持する結果である。更に、層間距離の狭い交互積層体ほど、ケルカムク値の傾きは大きい。したがって、層間距離が狭いほど、チタン酸からタングステン酸への光誘起電子移動反応が効率的に起こると結論することができる。

交互積層体の層間距離に依存した光触媒能を確認するために、この交互積層体の層間にメチレンブルーをイオン交換法によって導入し、メチレンブルーの光分解反応を行った。メチレンブルーが層間導入された交互積層体に 300 nm と 405 nm の光を照射し、メチレンブルーの分解量を UV-Vis 吸収スペクトルから見積もった。層間距離の短い交互積層体ほど、より効率的に層間のメチレンブルーを分解することが確認できた。この結果は、交互積層体のナノ精密空間における光電荷分離過程を制御することで、交互積層体の光触媒能を向上されることが可能であることを示す。

交互積層体の層間でチタン酸からタングステン酸への紫外光誘起電子移動反応が起こることを示した。(図 2 (a))交互積層体の層間に色素分子を導入することで、可視光照射によって色素を介したタングステン酸からチタン酸への電子移動反応が起こることを期待した。(図 2 (b))実際に、交互積層体の層間にローダミン B をカチオン交換法によって導入し、可視光を照射することで、タン

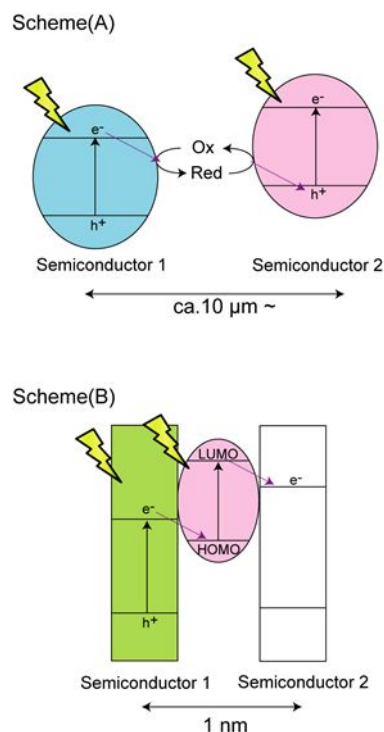


図 2 (a) 遷移金属酸化物間での紫外光照射による電荷分離, (b) 交互積層体へ有機色素を導入した可視光照射による電荷分離

グステン酸とローダミン B が光励起し、タングステン酸の伝導帯電子は光励起状態のローダミン B の空の HOMO レベルに移動し、光励起状態のローダミン B はチタン酸の伝導帯に移動することを検証した。光照射によって生成したタングステン酸の伝導帯電子は、ローダミン B の光励起によって効率的に消費されることを、近赤外拡散反射分光法によって示した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 7 件)

- (1) Takimoto, D.; Fukuda, K.; Miyasaka, S.; Ishida, T.; Ayato, Y.; Mochizuki, D.; Shimizu, W.; Sugimoto, W., Synthesis and Oxygen Electrocatalysis of Iridium Oxide Nanosheets., *Electrocatalysis* **2017**, *8* (2), 144-150. (査読有り)
- (2) Ano, T.; Kishimoto, F.; Mochizuki, D.; Tsubaki, S.; Maitani, M. M.; Suzuki, E.; Wada, Y., Distance-depending Photoinduced Electron Transfer at Two-dimensional Interface in Alternate Stacked Structures of Tantalate Nanosheets and Tungstate Nanosheets., *Chem. Lett.* **2016**, *45* (9), 1111-1113. (査読有り)
- (3) Kishimoto, F.; Ano, T.; Mochizuki, D.; Terauchi, T.; Maitani, M. M.; Suzuki, E.; Wada, Y., Specific electronic absorptions of alternate layered nanostructures of two metal oxides synthesized via a thiol-ene click reaction., *RSC Adv.* **2016**, *6* (77), 73830-73841. (査読有り)

(4) Kishimoto, F.; Mochizuki, D.; Maitani, M. M.; Suzuki, E.; Wada, Y., Microwave assisted synthesis of high-surface area WO₃ particles decorated with mosaic patterns via hydrochloric acid treatment of Bi₂WO₆, *RSC Adv.* **2015**, *5* (95), 77839-77846. (査読有り)

(5) Kishimoto, F.; Imai, T.; Fujii, S.; Mochizuki, D.; Maitani, M. M.; Suzuki, E.; Wada, Y., Microwave-enhanced photocatalysis on CdS quantum dots - Evidence of acceleration of photoinduced electron transfer., *Sci. Rep.* **2015**, *5* (May), 11308. (査読有り)

(6) Mochizuki, D.; Sasaki, R.; Maitani, M. M.; Okamoto, M.; Suzuki, E.; Wada, Y., Catalytic reactions enhanced under microwave-induced local thermal non-equilibrium in a core - shell , carbon-filled zeolite @ zeolite., *J. Catal.* **2015**, *323*, 1-9. (査読有り)

(7) Mochizuki, D.; Kumagai, K.; Maitani, M. M.; Suzuki, E.; Wada, Y., Precise Control of Photoinduced Electron Transfer in Alternate Layered Nanostructures of Titanium Oxide-Tungsten Oxide., *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (40), 22968-22974. (査読有り)

〔学会発表〕(計 8件)

(1) 望月大, 層状化合物の有機修飾法を利用したナノ構造・機能設計, 粘土学会, 2106

(2) 望月大, Charge Separation in Alternate Layered Nanostructures of Metal Oxides, 12th International Conference on Materials Chemistry, 2015

(3) 望月大, Manipulation of Electron Transfer between Alternating Metal Oxides Layers, IUPAC 11th International Conference on Novel Materials and their Synthesis (NMS-XI), 2015

(4) 岸本史直・望月大・阿野大史・寺内孝幸・米谷真人・鈴木榮一・和田雄二, 金属酸化物ナノシートのヘテロ積層構造中での光電荷分離能の制御, 日本化学会, 2015

(5) 佐藤友香・米谷真人・望月大・鈴木榮一・和田雄二, 異種材料界面におけるマイクロ波吸収と応用, 日本化学会, 2015

(6) 羽石直人・望月大・米谷真人・鈴木榮一・藤井知・和田雄二, 電磁場分布及び熱流解析シミュレーションを用いたマイクロ波照射下におけるエチルベンゼンの触媒的脱水素反応の解析, 日本化学会, 2015

(7) 和田雄二, 今井嵩, 岸本史直, 望月大, 米谷真人, 鈴木榮一, ニッケル金属粒子からピピリジニウム誘導体への電子移動反応に対するマイクロ波の効果, 触媒学会, 2014

(8) 岸本史直, 今井嵩, 望月大, 米谷真人, 鈴木榮一, 和田雄二, 藤井知, 硫化カドミウム量子ドットからピピリジニウム誘導体

への光誘起電子移動に対するマイクロ波の効果, 触媒学会, 2014

6. 研究組織

(1) 研究代表者

望月大 (MOCHIZUKI Dai)

信州大学・先鋭領域融合研究群環境・エネルギー材料科学研究所・准教授(特定雇用)

研究者番号: 90434315