

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 23 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410251

研究課題名(和文) ナノ粒子p-n接合体のマイクロ流体デバイスによる高精度合成と電荷分離機能直接観察

研究課題名(英文) Precise synthesis of p-n-junction nano particles by the use of micro fluid device and direct observation of its charge separation

研究代表者

長井 圭治 (NAGAI, Keiji)

東京工業大学・科学技術創成研究院・准教授

研究者番号：30280803

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：1) ナノ粒子の合成に関して、マイクロ流体デバイスを自動運転できるレベルにまで改良した。2) コバルトフタロシアニンとフラーレンの複合体の光触媒特性について、ミリワット/cm²という弱い強度において、特に光照射開始直後の外部量子収率が1に近いことを明らかにした。3) ケルビンプローブ顕微鏡における直接観察を試みたが、ノイズのために成功しなかった。4) しかし、ステップ構造を有するp-n接合体のケルビンプローブ顕微鏡観察において、特徴的な深い電位の領域を見いだした。5) さらにこのステップ構造を多く作ることで、光電気化学的酸化反応を少ないバイアスポテンシャルで引き起こすことができることを見いだした。

研究成果の概要(英文)：1) The micro fluid device was modified for automatic synthesis operation. 2) By the use of cobalt phthalocyanine/fullerene nano particle, high external quantum efficiency to be unity was observed for the volatile compound mineralization especially for the initial time of light illumination of weak visible light of milli watt/cm². 3) We have not obtained direct observation of potential structure by the use of Kelvin probe microscopy. 4) But, for the step like p-n junction materials, repeatable deep potential structure at the p-n junction was observed. 5) Furthermore, by the array of the step structure, increased at less bias potential photo anode current. It means the micro deep potential can be applied for macroscopic phenomena.

研究分野：光エネルギー変換材料

キーワード：マイクロ流体 ナノ粒子 フタロシアニン J-cat オルガノフォトキャタリスト 可視光応答光触媒
有機半導体

1. 研究開始当初の背景

有機薄膜太陽電池は次世代の高効率、フレキシブル、低コスト太陽電池に位置づけられ、p-n 接合界面の面積を広くとるバルクヘテロ接合構造制御が高光電変換効率化への興味のもとに進められていた。エネルギー変換効率は多段階過程の効率の積であり、そのすべてのステップを最適化する必要がある上、素子欠陥が致命的な効率低下を引き起こすことが問題視されていた。このような、インテグレーションが求められる中で材料探索する立場に立ち、欠陥を完全になくすか、素子化を必要としない現象を調べる必要があると考えた。

当時、我々は有機薄膜太陽電池の要素である p-n 接合体が液中や気中で光触媒として働くことを発見し、またナノ微粒子 p-n 混合体の合成と光触媒作用を見いだしたところであった。

2. 研究の目的

以上のような背景において、有機半導体ナノ粒子 p-n 接合体の一粒一粒は、「ナノ太陽電池」とも言えることに着目するとともに、マクロスコピックな素子化を伴わずに評価できる方法として、光触媒作用の評価とプローブ顕微鏡によるナノ構造の観察を行い、ナノ構造が太陽電池の素過程に及ぼす影響に関して知見を得ることを目的とした。

3. 研究の方法

新規にマイクロ流体デバイスを用いて、貧溶媒に溶解した p 型、n 型半導体の原料溶液を貧溶媒に高速の等流束に混合させ、ナノ粒子およびその p-n 接合体を高精度なサイズ制御と共に合成した。また、このキャラクタリゼーションを行った。電極上に p-n 接合体を分散させ、Scanning Kelvin Probe Microscopy によりナノサイズの表面電位を調べるとともに、その光照射による変化を測定する。測定時に揮発性の電子受容体や電子供与体を共存させて、表面電位の変化も調べる。

4. 研究成果

マイクロ流体デバイスを用いて、その運転条件を変えることにより、ナノ粒子のサイズを制御したり、サイズの単分散性を高めることに成功した。サイズのキャラクタリゼーションは TEM および DLS 法によって行い、計測方法による結果の食い違いのないことを確認した。

Scanning Kelvin Probe Microscopy により、こうしたナノ粒子の観察を試みたが、ノイズが大きく、データを解釈することが困難であった。表面のスムーズな導電性基盤を用いたが、この問題の解決は困難であった。そのため、ナノ粒子の測定前に、より素性の明らかな蒸着法で得られた有機半導体について、

Scanning Kelvin Probe Microscopy を適用した。単層の p 型 (フタロシアニン)、n 型 (ペリレン誘導体もしくはフラーレン) では、基盤の差によるものの、空間分解能に比べてエラーの少ない有意な電荷分布が観測された。フタロシアニン、フラーレンでは、Kelvin Probe Microscopy 法による結果が、すでに論文に報告されていたが、これと矛盾の無い結果であった。基板上に p/n もしくは n/p の順に積層した二層膜もすでに報告があったが、これとも矛盾しない結果が得られた。

これらの確認作業に引き続き、当初から興味をもっていた、p-n 接合体のステップ上の境界部分に着目し、その観察をおこなった。その結果は大変興味深く、0.1 V 深い電位が境界領域に観察された。研究期間のほとんどは、このデータの信頼性の検証に取り組んだ。得られた結果をまとめると、

1) ナノサイズの溝状の部分を、Scanning Kelvin Probe Microscopy で計測するとプラス側にシフトするという報告がなされていたため、この効果が単に観察されていた可能性があった。ステップ状の同種の接合体 (フタロシアニンステップ、ペリレン誘導体ステップ) を作成し計測したが、電位のシフトは見られなかった。また、論文でシミュレーションされているサイズよりも有意に大きいサイズのステップで実験を行っていることも確認した。

2) チップによる電位の違いや、基盤による電位の違いを確認したところ、同基盤のサンプルで、チップを変えてもデータはほとんど変わらず、基盤の異なる場合には最大 200 mV の差が現れることがわかった。

3) ステップ部分の電位のシフトは基盤側から n/p と積層した場合に 0.1 V 深い方向へ、逆に p/n と積層した場合は極わずかに浅い方向へシフトすることが確実に再現された。

4) このシフトが、マクロスコピックな電気化学反応として取り出すことが可能かどうか検証するために、マスクを用いて、パターンニングされたフタロシアニン (p 型) をペリレン誘導体層の上に積層し、その電極をもちいて、光電気化学を行った。結果は、通常 n/p 積層電極、p 型単層、n 型単層、面積を同一にした単一境界線の n/p ステップ電極いずれの場合よりもより少ないバイアス電位から酸化電流が観測される結果となった。つまり、マクロスコピックに電気化学反応として起こることが確認できた。

また、ナノ粒子 p/n 接合体の光触媒特性に関しては、弱い光 (mW/cm^2) において光照射開始直後の量子収率が 1 に近いほど極めて高いことを明らかにし、再利用性も含めてナノ粒子型の特徴を明らかにした。

蒸着系の p/n 接合体に関しては、二室型セルを用いることで酸化還元反応の分離をほかり、複数のシステムにおいて水素発生を实

証した。

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 4 件)

- 1) Prabhakarn Arunachalam, Shuai Zhang, Toshiyuki Abe, Motonori Komura, Tomokazu Iyoda, and Keiji Nagai*
“Weak visible light (\sim mW/cm²) organophotocatalysis for mineralization of amine, thiol and aldehyde by biphasic cobalt phthalocyanine/fullerene nanocomposites prepared by wet process”
Appl. Catal. B Environmental, **193** (1), 240-247, (2016). doi:10.1016/j.apcatb.2016.04.027
査読あり
 - 2) Toshiyuki Abe, Yoshinori Tanno, Naohito Taira, and Keiji Nagai
“Efficient organo-photocatalysis system of an n-type perylene derivative/p-type cobalt phthalocyanine bilayer for the production of molecular hydrogen from hydrazine”
RSC Adv., **5** (12), 46325-46329, (2015).
DOI: 10.1039/C5RA03842A
査読あり
 - 3) Toshiyuki Abe, Yuudai Hiyama, Katsuma Fukui, Kana Sahashi, and Keiji Nagai
“Efficient p-zinc phthalocyanine/n-fullerene organic bilayer electrode for molecular hydrogen evolution induced by the full visible-light energy”
International Journal of Hydrogen Energy, **40** (30), 9165-9170, (2015).
DOI: 10.1016/ijhydene.2015.05.155
査読あり
 - 4) 長井圭治
“金属を含まない全可視光応答光触媒「J-cat」”
コンパーテック, **43** (11), 116-119, (2015).
依頼執筆、査読なし(閲読あり)
- 〔学会発表〕(計 12 件)
- 1) Keiji Nagai, Yuzuri Yasuda, Tomokazu Iyoda, and Toshiyuki Abe
“Organophotocatalyst Polymer Films and their Multilayerization that Efficiently Utilize Natural Sunlight in a One-pass-flow Water Purification System” 国際会議口頭発表
July 28, The 20th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Berlin, Germany, July 27-Aug1, 2014
 - 2) Mohd Fairus Ahmad, Tomokazu Iyoda, Toshiyuki Abe, Keiji Nagai

Surface potential analysis of bilayered perylene derivative and phthalocyanine
18th Malaysian International Chemical Congress (3-5 Nov, 2014)、会場：Kuala Lumpur, Malaysia(18MICC) 国際会議口頭発表

- 3) Chiharu Shinozaki, Tomokazu Iyoda, and Keiji Nagai
Size control of the organic semiconductor nanoparticles by using a microfluidic device
Program for International Symposium on Integrated Molecular/Materials Science and Engineering (IMSE2014) (会場：東南大学)
発表日：2014年11月1日 国際会議ポスター
- 4) 篠崎千遥、彌田智一、長井圭治
マイクロ流体デバイスを用いた有機半導体pn接合ナノ粒子の作製とサイズ制御
第60回高分子研究発表会(神戸)、兵庫県民会館
発表日：2014年7月24日 国内口頭
- 5) Keiji Nagai, Toshiyuki Abe, Tomokazu Iyoda
"Organophotocatalyst Films and Their Multilayerization That Efficiently Utilize Natural Sunlight"
May 26, 227th Electrochemical Society Meeting, Chicago, USA, May 24-28, 2015 国際口頭
- 6) Keiji Nagai
"Organophotocatalyst Films and Their Multilayerization that Efficiently Utilize Natural Sunlight in a One-pass-flow Water Purification System"
June 15, Energy Materials and Nanotechnology, QingDao, P.R. China, June 14-17, 2015 国際会議招待講演
- 7) Keiji Nagai, Toshiyuki Abe, Tomokazu Iyoda
"p-n-junction-based organophotocatalyst films and their multilayerization"
June 26, The 11th Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience – 2015, Bareve Hotel, Juju, South Korea, June 26-28, 2015 国際会議招待講演
- 8) Keiji Nagai, Ahmad Mohd Fairus Bin, Chiharu Shinozaki, Tomokazu Iyoda, Toshiyuki Abe
"Full-spectrum-visible-light Heterogeneous Organophotocatalysis Enhanced by p-n-Semiconductor Biphasing and Multilayerization"
July 7, The 7th International Conference on Green and Sustainable Chemistry and 4th JACI/GSI Symposium, Hitotubashi Hall, Tokyo, July 5-8, 2015 国際会議招待講演

9) Mohd Fairus bin Ahmad, Tomokazu Iyoda,
Toshiyuki Abe, Keiji Nagai
“Step bilayer heterojunction thin film model to
study surface potential of nanostructure
heterojunction”

7th International Conference on Green and
Sustainable Chemistry 4th JACI/GSC Symposium
2015年7月5日-8日, Tokyo (Japan) 国際会議ポ
スター

10) Keiji Nagai, Toshiyuki Abe, Tomokazu
Iyoda
"p-n junction based Organophotocatalysis"
Oct 20, The 3rd Chemical Resources Laboratory
forum International, Kuramae Hall, Tokyo, Oct
19-20, 2015 国際会議招待講演

11) Mohd Fairus bin Ahmad・彌田智一・阿部
敏之・長井圭治
“Surface potential mapping in terraced bilayer
perylene derivative and phthalocyanine: A study
about charge redistribution in *p-n* domain
interfaces”
2016年 第63回応用物理学会春季学術講演会
発表日時:2016年3月19日(土)~22日(火),
東工大(東京) 国内ポスター

12) Mohd Fairus bin Ahmad・阿部敏之・彌田
智一・長井圭治
“A surface potential study of domain interface in
the organic semiconductor heterojunction-based
photocatalyst”
電気化学会第84回大会, 口頭
発表日時:2017年3月25日(土)~27日(月),
首都大学東京(東京) 国内口頭

〔図書〕(計 1 件)

長井圭治

“光化学の事典” 分担執筆

真嶋哲朗編, 朝倉書店 4章 様々な化合物
の光化学 4.4 その他の原子含有化合物

(5) 有機金属化合物の光化学

ISBN978-4-254-14096-5 (2014) p178-9.

〔その他〕

ホームページ等

<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・科学技術創成研究院

・准教授

研究者番号: 30280803

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

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

(4) 研究協力者

篠崎 千遥 (SHINOZAKI Chiharu)

東京工業大学・大学院総合理工学研究科・
大学院生

アーマド ビンファイルスモハド (AHMAD
Bin Fairus Mohd)

東京工業大学・大学院総合理工学研究科・
大学院生

彌田 智一 (IYODA Tomokazu)

東京工業大学・科学技術創成研究院・教授

研究者番号: 90168534