

令和 3 年 5 月 7 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05289

研究課題名(和文) 界面電荷移動遷移を示すTiO₂-TCNQ界面錯体の構造と光物性帰属の研究研究課題名(英文) A Study of Photoinduced Charge Separation for TiO₂-TCNQ Surface Complex

研究代表者

城野 亮太 (Jono, Ryota)

東京大学・先端科学技術研究センター・客員研究員

研究者番号：10586936

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：酸化チタンとジシアノメチレン化合物からなる界面錯体と呼ばれる物質は、光照射により直ちに電荷分離する界面電荷移動遷移を示すことから、我々はその界面構造と光物性の関係解明を目指した研究を行ってきた。界面錯体合成時に色調が時間・溶液濃度に応じて変化することを見出し、それぞれの色調における界面構造を赤外吸収実験・透過吸収スペクトル・密度汎関数理論を用いてモデル化した。得られた構造をもとに光電変換特性を理論的に予測し実験的に再現できたことから、界面分子構造と光物性の関係について明らかにすることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

電子移動反応はあらゆる化学反応の基本であり、特に光誘起電荷移動反応は光合成を代表とする生物におけるエネルギー生産や太陽電池・光触媒などの基礎として幅広く展開されてきた。本研究で注目した界面電荷移動遷移は、光照射によって直接電荷分離状態に達する反応であるが、光合成や太陽電池・光触媒とは異なる全く新しいメカニズムを用いていることから、このメカニズムの解明によって太陽電池や光触媒と並ぶ電子移動反応の新領域の開拓が期待できる。

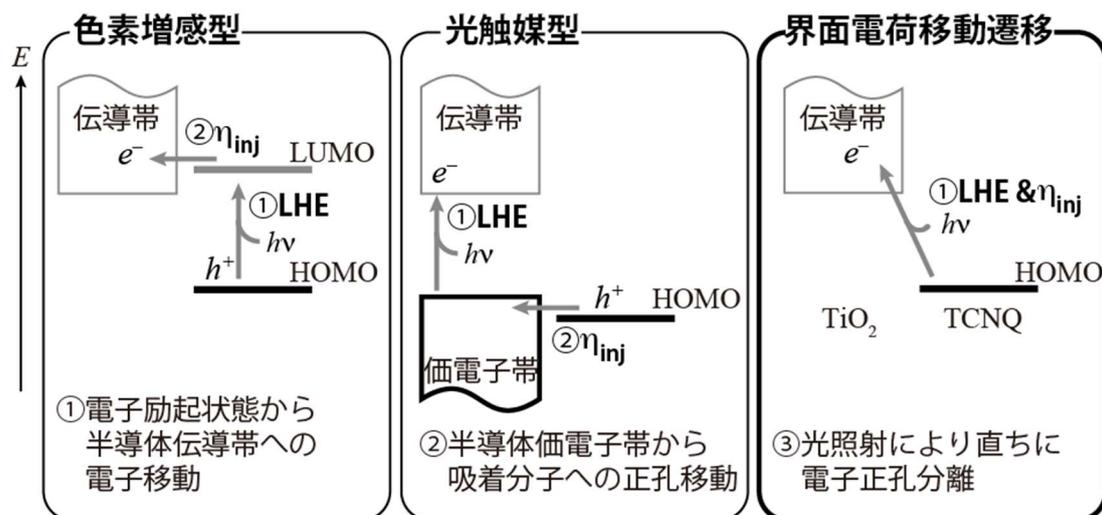
研究成果の概要(英文)：We found the color variation of the TiO₂-TCNQ surface complex showing photo-induced direct charge transfer transitions. The charge separation is achieved at the same time of the photon absorption in this mechanism, while usual charge separation mechanisms appeared in photo-catalysis and solar cells need two steps of reactions: generation of electronic excited states by photon absorption and injection of electrons from donor to acceptor. The color variation of the TiO₂-TCNQ surface complexes enabled us to reveal the relation between interfacial structures and photo properties by measurements of absorption spectrum and FT-IR spectrum with DFT calculations. DFT calculations predicted no dependency of colorations of TiO₂-TCNQ surface complex on photo-electron conversion, and it was experimentally confirmed by observation of incident photon-to-current conversion efficiency spectra (IPCE). This agreement supports that the DFT calculation explain all the experiments in this work.

研究分野：計算科学・分光

キーワード：界面電荷移動遷移 光電変換 太陽電池 理論化学 分光

1. 研究開始当初の背景

電子移動反応はあらゆる化学反応の基本であり、特に光誘起電荷移動反応は光合成を代表とする生物におけるエネルギー生産や太陽電池・光触媒などの基礎として幅広く展開されてきた。光誘起電子移動反応は原理的には3種に分類できる。1つ目は光合成反応中心や色素増感型太陽電池に見られるような、励起状態の電子が移動することで電荷分離する反応であり、2つ目は水から酸素を生成する光触媒反応等に現れる、半導体の電子励起によって生じた正孔が移動することで電荷分離状態に達する反応である。本申請で注目する分類の3つ目である界面電荷移動遷移では、照射によって直接電荷分離状態に達する反応である。応募者らは、白色酸化チタンナノ粒子と淡黄色 TCNQ 有機分子の混合物が深紫色を呈することを見出し、界面の分子構造と電子状態について計算・実験両面からアプローチした結果、この混合物は可視光のほぼ全域にわたって TCNQ から酸化チタンの伝導帯への直接電荷移動遷移に帰属される吸収を持つ光電変換材料(界面錯体)であることを報告してきた。このような界面電荷移動遷移は全く新しい機構であることから、このメカニズムの解明によって光触媒や太陽電池と並ぶ電子移動反応の新領域の開拓が期待できる。



2. 研究の目的

このような界面電子移動遷移を示す酸化チタンとジシアノメチレン化合物が作る界面錯体の、構造と光物性の関係は明らかになっておらず、光物性の制御が検討できる状況ではなかった。そのような中、我々は酸化チタンに対して TCNQ が吸着する過程を時間を追って観察すると目視で白色の酸化チタンが茶色を経て深紫色に呈色することを見出した。そこでこの茶色と深紫色を示す材料がそれぞれ反応初期と後期の異なる構造であると考え、それに対応する理論モデルを打ち立てることで界面電荷移動遷移を示す材料の構造と光物性の関係を明らかにすることを本研究の目的とした。

3. 研究の方法

酸化チタン(P90)を塗布・焼結した基板を 2.5 μM から 200 μM の範囲で調整した TCNQ アセトニトリル溶液中に 50 度で 18 時間浸漬した。得られた界面錯体について島津 UV3600 を用いて透過吸収スペクトルを測定し、また界面錯体を基板から剥がしペレット状に押し固めたものを島津 IRPrestige-21 を用いて赤外吸収スペクトルを測定した。得られた実験結果をもとに酸化チタンナノクラスター-Ti₃₈O₈₁H₁₀上に TCNQ を S_N2 反応によって化学吸着させた分子モデルを作成し、密度汎関数理論により構造最適化し振動計算・励起状態計算を行った。光電変換特性は、基板上の界面錯体を白金対極ではさんだものに電解液 (25 mM I₂/2 M LiI アセトニトリル溶液) を注入することで電気化学セルを作成し、分光計器 SM-250E を用いて測定した。

4. 研究成果

図1は TiO₂-TCNQ 界面錯体の透過吸収スペクトルである。TCNQ アセトニトリル溶液の

濃度が 5 μM 程度までの試料は薄茶色であり、10 μM 以上の領域では深紫色であった。吸収スペクトルの形状も 5 μM までの試料では 550 nm と 400 nm の 2 箇所におおよそ 1:2 の強度比で吸収が見えるのに対し、10 μM 以上の試料では 550 nm に強い吸収が現れ色調の変化に対応していた。このことから TCNQ アセトニトリル溶液の濃度に応じて 2 種類の構造があり、高濃度 TCNQ 溶液での構造は低濃度 TCNQ 溶液での構造を基に成り立っていると考えられる。

図 2 は TiO_2 -TCNQ 界面錯体の赤外吸収スペクトルである。J.Phys.Chem.Lett. 誌 2 巻 1167 頁で報告した 3000 mM での結果に対し、TCNQ アセトニトリル溶液の濃度を下げていくと 2192 cm^{-1} にあったブロードな吸収が実際は 2178 cm^{-1} と 2200 cm^{-1} の 2 本の吸収からなり、低濃度領域では 2178 cm^{-1} の吸収だけが存在することがわかった。これまで 2192 cm^{-1} が一つの吸収であると考えて吸着構造を検討してきたが、実際は低濃度溶液では 2178 cm^{-1} の一つの吸収を示し、これまでと同様の酸化チタン表面酸素とジシアノメチレン炭素の間に化学結合ができた構造で議論できることがわかった。

以上の実験結果をもとに酸化チタンナノクラスター $\text{Ti}_{38}\text{O}_{81}\text{H}_{10}$ 上に TCNQ を吸着させた界面錯体モデルとその赤外吸収スペクトルが図 3 である。TCNQ を 1 分子化学吸着させた Ti_{38} -TCNQ は実験の赤外吸収と定性的に一致した。さらに TCNQ を物理吸着させた Ti_{38} -TCNQ..TCNQ の赤外吸収スペクトルは、TCNQ が 1 つの Ti_{38} -TCNQ の赤外吸収スペクトルに加えて高波数側に新しい吸収が現れ、実験と傾向が一致した。

これらの構造について励起状態計算を行った結果が図 4 である。励起状態についても Ti_{38} -TCNQ は低濃度条件の透過吸収スペクトルの特徴であるピークの強度比を再現した。さらに Ti_{38} -TCNQ..TCNQ モデルは Ti_{38} -TCNQ の励起状態に加え物理吸着している TCNQ への遷移に帰属される非常に強い吸収が現れることがわかった。このことは電気化学セルを作成した際高濃度条件で合成した界面錯体の性能は低濃度条件での性能と差がないと考えられる。図 5 は実際に電気化学セルを作成して得られた IPCE スペクトルであり、理論的に予想されるように濃度の違いによって差は見られなかった。

以上から本研究でモデル化した界面分子構造は酸化チタンと TCNQ が作る界面錯体の光物性を正しく表現できていると考えられ、当初の研究目的を達成した。

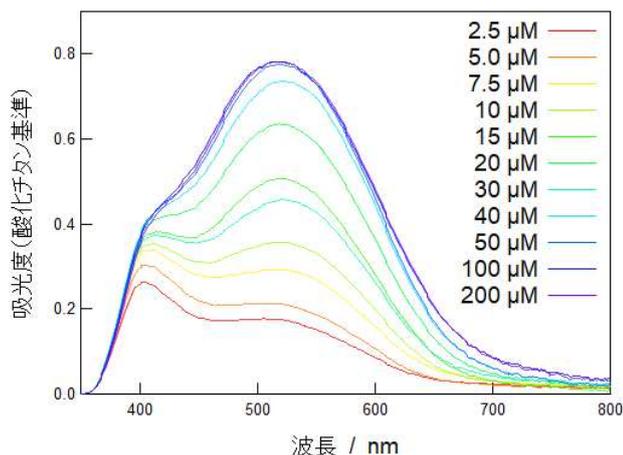


図 1 : TiO_2 -TCNQ 界面錯体の透過吸収スペクトル

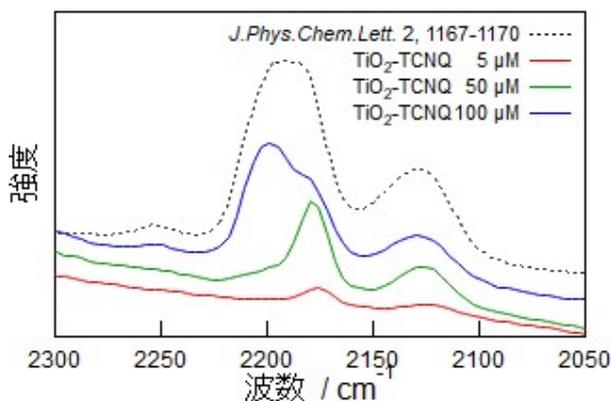


図 2 : TiO_2 -TCNQ 界面錯体の赤外吸収スペクトル

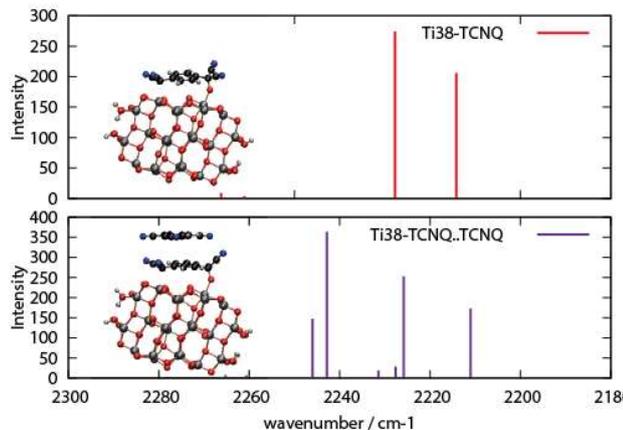


図 3 : 密度汎関数理論でモデル化した界面錯体の構造と赤外吸収スペクトル

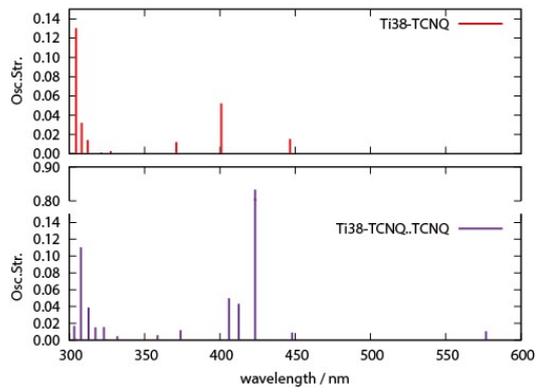


図4：時間依存密度汎関数理論によって得られた電子励起スペクトル

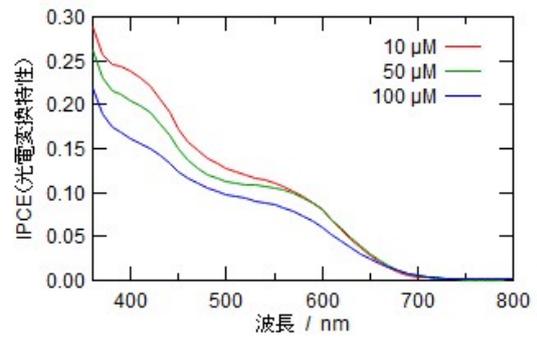


図5：電気化学セルのIPCEスペクトル

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Jono Ryota, Awai Fumiyasu, Kondo Tatsuya, Kawaraya Masahide, Nakazaki Jotaro, Bessho Takeru, Segawa Hiroshi	4. 巻 124
2. 論文標題 Basic Principle of Photoinduced Charge Separation for TiO ₂ ?TCNQ Surface Complex Revealed by a Multibody Model	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 13535 ~ 13540
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.0c02108	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 城野亮太, 瀬川浩司
2. 発表標題 赤外分光による酸化チタンとジシアノメチレン化合物が作る界面錯体の構造研究
3. 学会等名 第13回分子科学討論会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------