

平成 21年 5月 29日現在

研究種目：特定領域研究
 研究期間：2008～2008
 課題番号：20043029
 研究課題名（和文） 傾斜伝導準位を持つ半導体ナノシート/メソポーラスシリカ積層界面での光電子輸送

研究課題名（英文） Photo-induced electron migration through the integrated intersurface of graded semiconductor nanosheets and mesoporous silica films

研究代表者

高木 克彦 (TAKAGI KATSUHIKO)
 財団法人神奈川科学技術アカデミー・専務理事
 研究者番号：60023264

研究成果の概要：本研究計画に従って、積層系で観測される長寿命電荷分離系の量子効率向上のため、チタニア、ニオブ酸塩、チタノニオブ酸の順に積層した傾斜伝導電位を検討したが、大きな促進効果が見られなかった。さらに研究計画で予定している複合膜系の電荷分離量子効率改善の試みとして金ナノ粒子(AuNP)の SPR 電場増強効果を検討した。アニオン性ゲスト種の導入のため、これまで用いていたメソポーラスシリカ(MPS)をアニオン交換性層状複水酸化物(LDH)ナノシートに変え、導入した AuNP と TCPP との距離を制御し、TCPP 増感剤の増感効率の改善を図った。上記の実現のために、AuNP が TCPP の光励起を増感する場合の最適な距離について検討した。Layer-by-Layer 法により LDH/ArSO₃H 層(2 nm/枚)を積層することにより AuNP と TCPP との距離を制御し、その距離と TCPP の蛍光強度の相関を検討した結果、3層(6 nm)以上で蛍光増強が観測されるようになり、9層(18 nm)程度で増強効果は最大となることを明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,100,000	0	2,100,000
年度			
年度			
年度			
年度			
総計	2,100,000	0	2,100,000

研究分野：工学

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：光電荷分離・長寿命安定化・チタニアナノシート・積層構造

1. 研究開始当初の背景

筆者は、「光機能界面の機能と学理」(藤嶋昭代表：H13年～18年)での研究成果として、光エネルギーを電荷分離状態として貯

蔵するモデル系のための電子受容体を保持した TNS ナノシートと貫通するメソ孔に電子供与性の可視光増感剤をもつ多孔性シリカ(MPS)を FTO 電極上に積層した複合薄膜の

光化学挙動を検討した(Fig. 1)。その結果、この透明薄膜中の TNS を紫外光励起(~ 390 nm)すると、TNS 中の MV^{2+} が 1 電子還元され、MPS 中の H_2TMPyP^{4+} が 1 電子酸化された電荷分離状態が $\phi = \text{約 } 10^{-3}$ の量子効率で起こること、この電荷分離状態が極めて安定かつ長寿命(脱気状態で 1 週間以上)であることを明らかにしてきた。

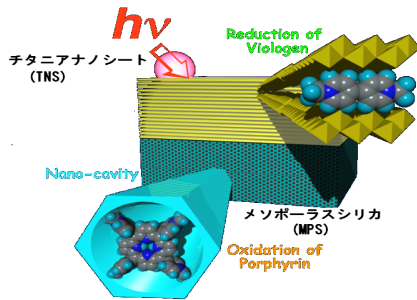


Fig.1 TNS/MPS/FTO 薄膜

すなわち、本複合膜では光照射によりメソポーラス(MPS)層にホール(h^+)が、TNS 層に電子(e^-)が分離し、安定に存在することが次の事実から結論された：(a) ホール酸化による MPS 中の H_2TMPyP^{4+} の消失と 1 電子還元による TNS 中の MV^{2+} の生成が共役していること。(b) H_2TMPyP^{4+} の 1 電子酸化体と MV^{2+} の 1 電子還元体はそのまま放置すれば次第に照射前の状態に逆電子移動すること。(c) この複合積層膜の MPS 層と TNS 層間に絶縁層としてポリスチレン薄膜(厚 $\sim 50\mu$)を介在させると TNS 層中の MV^{2+} は光照射で還元されるが、MPS 層中の H_2TMPyP^{4+} は酸化されなくなる。(d) しかし、TNS と MPS との界面に金薄膜を蒸着膜を介在させた場合には、再び H_2TMPyP^{4+} の 1 電子酸化が観察され、 MV^{2+} が 1 電子還元されること。(e) H_2TMPyP^{4+} の 1 電子酸化は、Soret 帯吸収の減少しかスペクトル的には観察されないが、 H_2TMPyP^{4+} の Co^{2+} 錯体として光照射反応前後の ESR (電子スピン共鳴スペクトル) から $Co^{2+} \rightarrow Co^{3+}$ への酸化が起こっていることが確認されたこと。(f) H_2TMPyP^{4+} の酸化電解条件で得られる 1 電子酸化体は 445nm に極大を持つが、酸化条件ではさらに分解すること、などが分かった。この 445nm の酸化種は複合体の光照射条件でも生成することを電解条件で吸収スペクトル分析から確認した。このように MPS 層と TNS 層の界面を経て光照射による安定な電荷分離が起こっていることは明確に確認さ

れたが、この電荷分離量子効率が 0.1%程度と低いので、機能材料としてこの現象を利用するためには、その効率の改善が重要となる。

そのため、チタニアナノシート (TNS) 上させる目的で、TNS 単独からニオブ酸ナノシートはじめ数種の半導体ナノシートをその伝導準位レベルを傾斜的に積層し、電荷分離効率を向上させる目的で計画した。さらには金コロイド共存下での表面増強吸収を利用した色素励起効率の向上も行うこととした。

2. 研究の目的

まず、当初計画した半導体ナノシートとしてチタン酸、チタンニオブ酸、ニオブ酸を LBL 法によりこの順に積層し伝導準位を傾斜させることによって、励起電子と正孔との再結合を抑制して、電荷分離効率の向上が検討した。

しかしながら、その手法による効率向上は実験誤差以内で改善の傾向がみとめられなかったので、実施中の本研究成果を検討し、研究報告会で提案した金コロイド SPR の光照射による表面電場増強効果によって色素励起効率の向上を検討することとした。

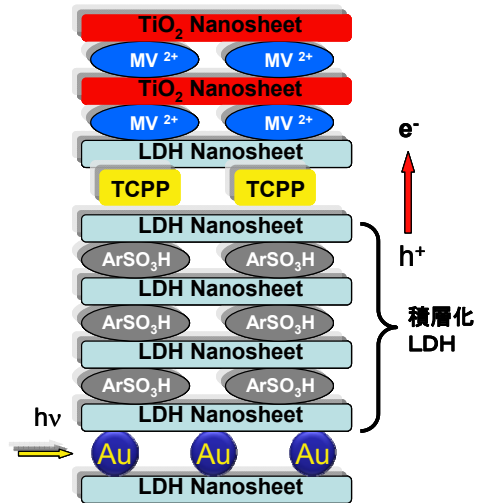


Fig.2 LBL 法で作成した $(H_2TCCP^+)/(TNS/MV^{2+})$ 複合膜

本研究計画では、MPS の代わりにアニオン交換性を有する層状複水酸化物(LDH)ナノシートを用い、Fig. 2 のように金ナノ粒子(AuNP)と可視光増感剤の TCCP との距離をナノサイズで制御した積層を設計し、TCCP 増感剤の増感効率の改善を図ることとした。

3. 研究の方法

Fig.2 に示した (H_2TCCP^{4-})/(TNS/MV^{2+})複合膜は LBL法(Layer-by-Layer Method)で作成するが、まず第1段階として、チタニアナノシート(TNS)層内に MV^{2+} を含んだ(TNS/MV^{2+})層を積層しない部分的な層(ハーフ層) $Au/(LDH)_n/TCPP$ 系での金コロイドによる表面電場増強効果を検討した。増感励起される色素(TCPP)との距離が精密に制御する必要があるため、LBL法により LDH ナノシートを1枚ずつ積層して最適の間隔を TCPP の蛍光強度から見積もった。検討した半分のシステムは、Fig.3 に示した。

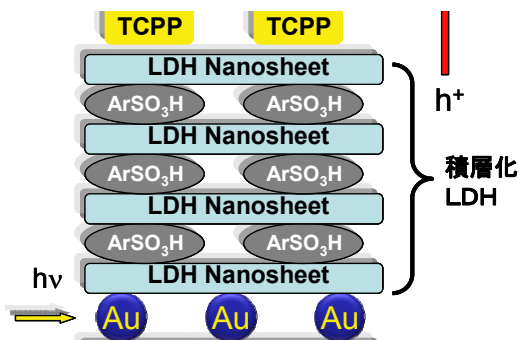


Fig.3 金コロイド-TCPP 距離の影響を検討する $Au/(LDH)_n/TCPP$ 系構築

4. 研究成果

金コロイド (AuNP) が TCPP の光励起を増感する場合の最適な距離について検討するために、Layer-by-Layer 法により LDH/ $ArSO_3H$ 層(2 nm/枚)を積層し、AuNP と TCPP との距離を制御した。その距離と TCPP の蛍光強度の相関を検討した結果、Fig. 4 に示すように3層(6 nm)以上で蛍光増強が観測されるようになり、9層(18 nm)程度で増強効果は最大となった。

Fig. 3 に示した LDH 積層ハーフ膜で電場増強 (SPR) 効果が9層の(LDH/ $ArSO_3H$)層で金コロイドと有機色素 (TCPP) を分離した距離に配置すると、TCPP 蛍光強度が最適になることが明らかとなった。今後はこの上に TNS/MV^{2+} をさらに積層して照射による電荷分離効率の改善を検討する予定である。また、ここで用いた 540nm 域が SPR 吸収波長と TCPP の吸収域と重なるので、LDH 層間に導入する金コロイドの粒径を制御して、金コロイド単独での SPR 励起効果を見積もる必要がある。また、球形の金コロイド以外に、ロッド状など3次元構造の異なる系につい

ても検討したい。

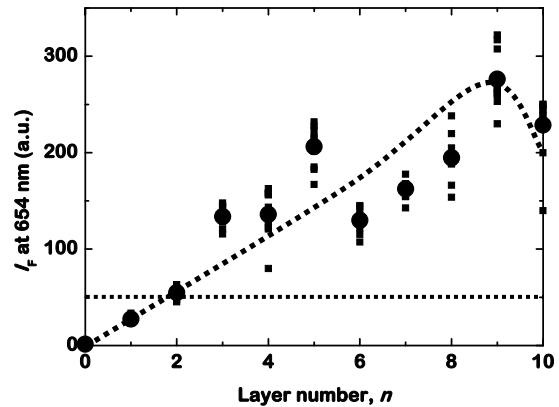


Fig.4 TCCP 蛍光強度の積層数依存性。図中に示した直線は AuNP を加えない場合

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2件)

- 1) Yui, T.; Hirano, T.; Inoue, H.; Torimoto, T.; Takagi, K., Photocatalytic Electron Flow through the Interface of Titania Nanosheet and Mesoporous Silica Hybrid Films, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 印刷中(2009) (査読あり)
- 2) Hirano, T.; Yui, T.; Okazaki, K.; Kajino, T.; Fukushima, Y.; Inoue, H.; Torimoto, T.; Takagi, K., Photo-induced Electron Migration in the Nano-cavities of Mesoporous Silica Sensitized by a Cationic Porphyrin Dye, J. Nanosci. Nanotechnol., 9(1), 495-500(2009) (査読あり)

[学会発表] (計1件)

- 1) 由井樹人、小林由香、岡崎健一、矢野一久、鳥本司、高木克彦、メソポーラスシリカ細孔へのアニオン色素の複合化とチタニア光触媒電荷分離、2008年光化学討論会、2008年9月12日、大阪府立大学中百舌鳥キャンパス

[図書] (計1件)

- 1) Yui, T.; Takagi, K., American Science Publishers, Layered Hybrid Compounds and Their Photochemical Properties in

“Bottom-Up Nanofabrication”, Ed.
K.Ariga and H.S.Nalwa, Vol. 5,
pp35-pp81 (2009)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高木 克彦 (TAKAGI KATSUHIKO)
財団法人神奈川科学技術アカデミー・専務
理事
研究者番号：60023264

(2) 研究分担者

高木 慎介 (TAKAGI SHINSUKE)
首都大学東京・都市環境科学研究科・准教
授
研究者番号：40281240

笹井 亮 (SASAI RYO)
名古屋大学・工学研究科・講師
研究者番号：60314051

(3) 連携研究者

なし ()
研究者番号：