

機関番号：34419

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20350097

研究課題名(和文) 光析出法を用いた硫化物半導体 - 酸化物半導体  
ダイレクトナノカップリングに関する研究研究課題名(英文) Direct Nanocoupling between Sulfide- and Oxide-Semiconductors by  
a Photodeposition Technique

研究代表者 多田 弘明 (TADA HIROAKI)

近畿大学・理工学部・教授

研究者番号：60298990

研究成果の概要(和文): 本研究の主要な成果は以下の通りである。

- (1) 単体硫黄と金属イオンを含むエタノール溶液中で, TiO<sub>2</sub> に UV 光を照射することによって, TiO<sub>2</sub> 表面と良好な界面接合状態を有する CdS, PbS, MoS<sub>2</sub>, Ag<sub>2</sub>S 量子ドットを形成することに成功した。
- (2) 光析出法を用いて作製した金属硫化物量子ドット - TiO<sub>2</sub> ダイレクトナノカップリング系の特徴を明らかにした。
- (3) 光析出法, SAM 法および SILAR 法で調製した CdS 量子ドット担持メソポーラス TiO<sub>2</sub> ナノ結晶薄膜を光アノードとして用いた量子ドット増感型太陽電池を作製した。疑似太陽光照射下 (one sun) におけるセル性能評価を行った結果, 光電変換効率は, 2.5% (光析出法) > 1.2% (SILAR 法) > 0.14% (SAM 法) の順であることが判明した。

研究成果の概要(英文): Simple and versatile photodeposition techniques taking advantage of the photoinduced properties of TiO<sub>2</sub>, photocatalysis and surface superhydrophilicity, have been developed for coupling metal sulfide QDs and TiO<sub>2</sub> at a nanoscale. The coupled metal sulfide-TiO<sub>2</sub> systems possess the following characteristics: (I) a large amount of metal sulfides can be directly formed on TiO<sub>2</sub> during a fairly short period with excellent reproducibility, (II) the band energies of metal sulfides QDs are widely tunable by irradiation time or surface modifier concentration, (III) metal sulfide QDs can be deposited on not only the external surfaces but also the inner ones of mesoporous TiO<sub>2</sub> nanocrystalline films without pore-blocking, (IV) the simple solution-based technique at low temperature enables the low-cost production, (V) this technique has a wide possibility for coupling TiO<sub>2</sub> and narrow gap metal sulfides suitable for the applications to the solar energy conversion. These unique features produce the excellent performances of the resulting heteronanojunction systems as photocatalysts and the photoanodes for QD-SSC and QD-SPEC cells for hydrogen production from water.

交付決定額

(金額単位: 円)

	直接経費	間接経費	合計
平成 20 年度	5,300,000	1,590,000	6,890,000
平成 21 年度	1,800,000	540,000	2,340,000
平成 22 年度	2,400,000	720,000	3,120,000
年度			
年度			
総計	9,500,000	2,850,000	12,350,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：光触媒

### 1. 研究開始当初の背景

近年、持続可能なエネルギー源に対する社会的な要求が強まる中で、コスト・パフォーマンスを両立しうる色素増感型太陽電池に関する研究が世界的な規模で展開されている。ルテニウム(II)錯体の単分子膜で被覆されたメソポーラス酸化チタンナノ結晶薄膜 (mp-TiO<sub>2</sub>) を光アノードとして用いたグレッツェル教授らの先駆的な研究に続いて、現在、有機系色素の代わりにナローギャップ半導体量子ドットを光増感剤として用いた量子ドット (QD) 増感型太陽電池に関する研究が急速に進展している。無機半導体 QD の最大の利点は、粒子サイズを制御するだけでバンドギャップを調節することができ、TiO<sub>2</sub> への電子注入効率および電解質への正孔注入効率を最適化することが可能なことである。さらに、無機半導体 QD は、衝突電離により 1 光子あたり複数個の励起子を発生させる可能性を有することに加えて、大きな双極子モーメントにより光吸収効率の増加および電荷分離効率の増加が期待できる。QD 増感型太陽電池のキーマテリアルである QD 担持 mp-TiO<sub>2</sub> の作製方法としては、二官能性カップリング分子を用いる自己集合単層 (Self-Assembled Monolayer, SAM) 法が良く知られている。SAM 法では、QD サイズを厳密に制御することができるが、mp-TiO<sub>2</sub> 表面の QD 被覆率が小さいために、光吸収効率が低く、逆電子移動を招きやすいという問題がある。現在、逐次的イオン層吸着反応 (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction, SILAR) 法が mp-TiO<sub>2</sub> の細孔内部表面に QD を形成させる最も優れた方法であると信じられている。しかしながら、mp-TiO<sub>2</sub>

に十分な光吸収能を付与するためには、金属イオンの吸着 - 洗浄 - 乾燥 / 陰イオンの吸着 - 洗浄 - 乾燥からなる煩雑な操作を繰り返す必要があり、再現性のあるサンプル作製には各プロセス条件の厳密な制御が不可欠である。

従って、このような SAM 法や SILAR 法の問題点を解消することのできる、新規な金属硫化物 QD - TiO<sub>2</sub> ダイレクトナノカップリング法が開発できれば、QD 増感型太陽電池の性能および再現性の向上が大いに期待される。

### 2. 研究の目的

本研究の主目的は、最近我々が開発した光析出法による各種硫化物半導体 - 酸化物半導体 (TiO<sub>2</sub>) ダイレクトナノカップリング系の合成およびその特徴の明確化であり、さらに詳細には以下の 4 つにまとめられる。

- (1) 光析出法を用いて、各種硫化物半導体 - TiO<sub>2</sub> ダイレクトナノカップリング系を合成する。
- (2) 光析出法の基本的な反応メカニズムおよび粒子成長メカニズムを解明する。
- (3) 各種硫化物半導体 - TiO<sub>2</sub> ダイレクトナノカップリング系の光誘導電子移動に対する界面接合状態の影響に関する知見を得る。
- (4) 各種硫化物半導体 - TiO<sub>2</sub> ダイレクトナノカップリング系を可視光応答型光触媒として利用することにより、エタノールから水素を効率良く獲得するためのプロセスを開発することである。

### 3. 研究の方法

- (1) 平成 20 年度は、TiO<sub>2</sub> 上への CdS 光析出反応条件を検討すると共に、CdS/TiO<sub>2</sub> 界面

について実験的および密度汎関数理論 (DFT)理論計算による研究を進め、可視光誘導界面電子移動との関係を明らかにした。

(2) 平成 21 年度は、CdS 以外の硫化物半導体 (MS) の光析出反応を検討し、平成 20 年度に確立した実験的・理論的手法を用いて、MS/TiO<sub>2</sub> 界面について研究を行い、可視光誘導界面電子移動との関係を明らかにした。

(3) 平成 22 年度は、平成 20-21 年度に作製した MS/TiO<sub>2</sub> を光触媒、太陽電池、さらには水からの水素製造電気化学セルに応用することによって高効率のエネルギー変換を達成した。

#### 4. 研究成果

(1) 単体硫黄と金属イオンを含むエタノール溶液中で、TiO<sub>2</sub> に UV 光を照射することによって、TiO<sub>2</sub> 表面と良好な界面接合状態を有する CdS, PbS, MoS<sub>2</sub>, Ag<sub>2</sub>S 量子ドットを形成することに成功した。この場合に、照射時間を変化させるだけで、量子ドットの担持量および粒子サイズを制御できることを明らかにした。さらに、反応溶液に表面修飾剤としてメルカプトカルボン酸を加えることにより、PbS 量子ドットの微小化、粒子サイズの均一化、析出速度の増加を同時に達成することが可能であることを示した。

(2) サイクリックボルタンメトリー法および光クロノポテンシオメトリー法を併用することによって、TiO<sub>2</sub> 表面への金属硫化物量子ドット光析出反応が、TiO<sub>2</sub> 励起電子による金属イオンの優先的な還元を経由する、アトミック・ルートで起こることを明らかにした。対照的に、Au ナノ粒子担持 TiO<sub>2</sub> 上への光析出反応は、Au 表面における硫黄の優先的な還元を経由する、イオニック・ルートで進行することが判明した。

(3) 各種キャラクタリゼーションを行った結果、光析出法を用いて作製した金属硫化物量子ドット - TiO<sub>2</sub> ダイレクトナノカップリング系は次のような特徴を有することが明らかになった：

TiO<sub>2</sub> 光触媒作用を利用することから、生来的に効率的な界面電子移動が保証される、照射時間によって、金属硫化物量子ドットのサイズを制御することができる、

メソポーラス TiO<sub>2</sub> ナノ結晶薄膜に適用した場合には、細孔が塞がれることなく、TiO<sub>2</sub> 薄膜の細孔内部にまで多量の CdS 量子ドットを担持することができる。

(4) CdS - TiO<sub>2</sub> ダイレクトカップリング系のモデルに対する密度汎関数理論 (DFT) 計算を行うことによって、Cd-O-Ti および Cd-Ti 界面結合の形成を確認すると共に、CdS 量子サイズ効果に伴う CdS から TiO<sub>2</sub> への光誘導界面電子移動に対する駆動力の増大が理論的に初めて示された。さらに、CdS 量子ドット - TiO<sub>2</sub> カップリング系において、CdS 表面に多数の表面レベルが存在すること、さらにその表面を H<sub>2</sub>S 分子で表面修飾することにより、表面レベルのエネルギーが低下し、CdS 量子ドットが安定化されることが示唆された。

(5) 光析出法、SAM 法および SILAR 法で調製した CdS 量子ドット担持メソポーラス TiO<sub>2</sub> ナノ結晶薄膜を光アノードとして用いた量子ドット増感型太陽電池を作製した (セル構造：CdS QD/mp-TiO<sub>2</sub> (光アノード) | 0.1 mol dm<sup>-3</sup> LiI + 0.05 mol dm<sup>-3</sup> I<sub>2</sub> + 0.6 mol dm<sup>-3</sup> 1-propyl-2,3-dimethylimidazolium iodide + 0.5 mol dm<sup>-3</sup> 4-tert-butylpyridine (溶媒 = 3-methoxypropionitrile) | Au (カソード))。疑似太陽光照射下 (one sun) におけるセル性能評価を行った結果、光電変換効率は、2.5%(光析出法) > 1.2%(SILAR 法) > 0.14%(SAM

法)の順であることが判明した。

(6) 光析出法で調製した PbS 量子ドット担持メソポーラス TiO<sub>2</sub> ナノ結晶薄膜を光アノードとして用いた水素製造光電気化学セルを作製した(セル構造: PbS/mp-TiO<sub>2</sub> (光アノード) | 0.1 mol dm<sup>-3</sup> + Na<sub>2</sub>S + 5.4 × 10<sup>-3</sup> mol dm<sup>-3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> + 0.1 mol dm<sup>-3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (電解質水溶液) | Pt (カソード) | Ag/AgCl (参照電極))。疑似太陽光照射下において, 最適条件下では, 5.2 mL h<sup>-1</sup> の速度で水素が生成した。この場合, 太陽光エネルギーの水素エネルギーへの変換効率は 1.2% に達することが明らかになった。

#### 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 11 件)

Facile synthesis and catalytic activity of MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> by a photodeposition-based technique and its oxidized derivative MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> with a unique photochromism, Sigeki Kanda, Tomoki Akita, Musashi Fujishima, Hiroaki Tada, *J. Colloid Interface Sci.*, **2011**, 354, 607-610. (査読有)

In situ liquid-phase synthesis of hydrogen peroxide from molecular oxygen using gold nanoparticle-loaded titanium (IV) dioxide photocatalyst, Miwako Teranishi, Shin-ichi Naya, Hiroaki Tada, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 7850-7851. (査読有)

Self-Assembled Heterosupramolecular Visible Light Photocatalyst Consisting of Gold Nanoparticle-Loaded Titanium (IV) Dioxide and Surfactant, Shin-ichi Naya, Aimi Inoue, Hiroaki Tada, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 6292-6293. (査読有)

Light wavelength-switchable photocatalytic reaction by gold nanoparticle-loaded titanium (IV) dioxide, Shin-ichi Naya, Miwako Teranishi, Takeshi Isobe, Hiroaki Tada, *Chem. Commun.*, **2010**, 815-817. (査読有)

PbS Quantum Dot-Sensitized Photoelectrochemical Cell for Hydrogen Production from Water under Illumination of Simulated Sunlight, Yasuaki Jin-nouchi, Takanori Hattori, Yasutaka Sumida, Musashi Fujishima, Hiroaki Tada, *ChemPhysChem*, **2010**, 11, 3592-3595. (査読有)

Quantum Dot-Sensitized Solar Cell Using a

Photoanode Prepared by in situ Photodeposition of CdS on Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Films, Yasuaki Jin-nouchi, Shin-ichi Naya, Hiroaki Tada, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 16837-16842. (査読有)

Ultrafast Photodeposition of Size-Controlled PbS Quantum Dots on TiO<sub>2</sub>, Yasuaki Jin-nouchi, Tomoki Akita, Hiroaki Tada, *ChemPhysChem*, **2010**, 11, 2349-2352. (査読有)

Photodeposition of CdS Quantum Dots on TiO<sub>2</sub>: Preparation, Characterization and Reaction Mechanism, Masashi Fujii, Kazuki Nagasuna, Musashi Fujishima, Tomoki Akita, Hiroaki Tada, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 16711-16716. (査読有)

Size-dependence of gold nanoparticles loaded on titanium(IV) dioxide at the photostationary state, Tomokazu Kiyonaga, Masashi Fujii, Tomoki Akita, Hisayoshi Kobayashi, Hiroaki Tada, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2008**, 10, 6553-6561. (査読有)

Size-Dependence of Catalytic Activity of Gold Nanoparticles Loaded on Titanium (IV) Dioxide for Hydrogen Peroxide Decomposition, Tomokazu Kiyonaga, Qiliang Jin, Hisayoshi Kobayashi, Hiroaki Tada, *ChemPhysChem*, **2009**, 10, 2935-2938. (査読有)

Rational design and applications of highly efficient reaction systems photocatalyzed by noble metal nanoparticle-loaded titanium(IV) dioxide, Hiroaki Tada, Tomokazu Kiyonaga, Shin-ichi Naya, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 1849-1858. (査読有)

[学会発表](計 22 件)

国際学会

18<sup>th</sup> International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy July 25-30, 2010, Seoul, Korea. Hiroaki Tada, Yasuaki Jin-nouchi, Tomoki Akita, Takanori Hattori, Yasutaka Simida, "Surface Modifier-Assisted Photodeposition of PbS Quantum Dots on Mesoporous TiO<sub>2</sub> Films and the Applications to Hydrogen Production From Water".

Egypt-Japan Joint Workshop on Advances in Engineering Sciences and Technologies, 2010 February 15-16, Hiroaki Tada, "Formation of TiO<sub>2</sub>-Based Heteronanojunctions Using the Photodeposition Technique for the Applications to Solar Energy" (invited presentation).

International Conference on Nanoscopic Colloid and Surface Science: 35<sup>th</sup>

Anniversary of Division of Colloid and Surface Chemistry, The Chemical Society of Japan, 2010 September 19-22, Chiba, Japan. Itsuki Deguchi, Yukihide Kitamura, Shin-ichi Naya, Musashi Fujishima, Hiroaki Tada, "Photinduced Polymerization of Aniline on Titanium(IV) Dioxide Surface". International Conference on Nanoscopic Colloid and Surface Science: 35<sup>th</sup> Anniversary of Division of Colloid and Surface Chemistry, The Chemical Society of Japan, 2010 September 19-22, Chiba, Japan. Masanori Tanaka, Shin-ichi Naya, Musashi Fujishima, Hiroaki Tada, "Visible Light-Induced Decomposition of Copper Complex by Gold Nanoparticle-Loaded Bismuth Vanadate". 2009 Korea-Japan Workshop on Photocatalysis and Solar Conversion, 2009 January 19-29, Pohang, Korea. Hiroaki Tada, "Rational design of highly efficient reaction systems photocatalyzed by noble metal nanoparticle-loaded titanium(IV) dioxide" (invited presentation). 17<sup>th</sup> International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy 2008 July 27-August 1, 2008, Sydney, Australia. Hiroaki Tada, Junya Tanikawa, Tomoki Akita, Hisayoshi Kobayashi, "Photodeposition of CdS Nanocrystals on the Surface of TiO<sub>2</sub>". 17<sup>th</sup> International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy 2008 July 27-August 1, 2008, Sydney, Australia. Hiroaki Tada, Tomokazu Kiyonaga, "Photoelectrochemistry of Au(core)-CdS(shell) Composite Nanoparticles-Loaded TiO<sub>2</sub> Films".

#### 国内学会

酸化チタンナノ粒子担持多孔質シリカコロイドの光触媒活性. 山本 祐典, 鷹取 浩明, 多田 弘明 日本化学会第 90 春季年会 (大阪), 2010 年 3 月 27 日  
TiO<sub>2</sub> 表面への CdSe 量子ドット one-pot 光析出とその反応機構の検討. 陣内 康亮, 坂見 直樹, 藤島 武蔵, 多田 弘明 2010 年電気化学秋季大会(神奈川), 2010 年 9 月 2 日  
光析出法による MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> および MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> ヘテロナノ接合系の合成とその応用. 神田 茂己, 秋田 知樹, 藤島 武蔵, 多田 弘明 2010 年電気化学秋季大会 (神奈川), 2010 年 9 月 2 日  
TiO<sub>2</sub> 表面への PbS-CdS 複合ナノ結晶の光析出と水素生成光電気化学セルへの応用. 出路 将也, 陣内 康亮, 藤島 武蔵,

多田 弘明 2010 年電気化学秋季大会 (神奈川), 2010 年 9 月 2 日  
光化学的手法を用いて調製した CdS 量子ドット担持 TiO<sub>2</sub> の水からの水素生成に対する可視光光触媒特性. 藤井 正史, 永砂 和輝, 藤島 武蔵, 多田 弘明 2009 年日本化学会西日本大会 (愛媛), 2009 年 11 月 7 日  
TiO<sub>2</sub> ナノ結晶薄膜表面への CdS 量子ドット光析出およびその太陽電池への応用. 清長 友和, 陣内 康亮, 納谷 真一, 多田 弘明 2009 年日本化学会西日本大会 (愛媛), 2009 年 11 月 7 日  
酸化チタン光触媒の酸素還元による過酸化水素合成における金ナノ粒子担持効果. 寺西 美和子, 納谷 真一, 多田 弘明 2009 年度色材協会研究発表会 (大阪), 2009 年 10 月 22 日  
光電気化学的手法を用いた PbS 量子ドット (QD) 担持 TiO<sub>2</sub> の合成とその太陽電池への応用. 陣内 康亮, 清長 友和, 多田 弘明 2009 年度色材協会研究発表会 (大阪), 2009 年 10 月 22 日  
Au/TiO<sub>2</sub> 表面プラズモン励起可視光光触媒によるアルコールの部分酸化反応. 井上 愛心, 納谷 真一, 多田 弘明 2009 年度色材協会研究発表会 (大阪), 2009 年 10 月 22 日  
金ナノ粒子触媒による過酸化水素分解反応における粒子サイズ効果. 清長 友和, 金 奇良, 多田 弘明, 小林 久芳 日本化学会第 89 春季年会 (千葉), 2009 年 3 月 28 日  
金ナノ粒子触媒による過酸化水素分解反応における粒子サイズ効果. 清長 友和, 多田 弘明 2008 年度色材協会研究発表会 (名古屋), 2008 年 9 月 11 日  
MnO<sub>2</sub>/NaBiO<sub>3</sub> の合成とその可視光光触媒反応への応用. 山口 孝太郎, 多田 弘明 2008 年度色材協会研究発表会 (名古屋), 2008 年 9 月 11 日  
光化学的手法を用いた CdS/TiO<sub>2</sub> カップリング系の構築とその光電気化学特性. 藤井 正史, 多田 弘明 第 61 回コロイドおよび界面化学討論会 (九州), 2008 年 9 月 8 日  
CdS/TiO<sub>2</sub>|S<sub>x</sub><sup>2-</sup>/S<sup>2-</sup>|Au/SnO<sub>2</sub> 型太陽電池における対極上への金ナノ粒子担持効果. 清長 友和, 多田 弘明 第 118 回表面技術協会講演大会 (大阪), 2008 年 9 月 2 日  
Al の交流アノード酸化皮膜中への CdS の析出と光触媒能. 松田 修平, 長谷川 太一, 岩崎 光伸, 多田 弘明, 伊藤 征司郎 第 118 回表面技術協会講演大会 (大阪), 2008 年 9 月 2 日

〔図書〕(計1件)

多田 弘明, “量子ドットエレクトロニクスの最前線”, 2011, pp. 211-223 (総頁数 440), NTS INC.

〔産業財産権〕

○出願状況(計4件)

名称: 複合酸化物

発明者: 多田弘明, 服部孝徳, 奥岡晋一

権利者: 株式会社日本触媒, 近畿大学

種類: 特許

番号: 特願 2011-016579

出願年月日: 2011年1月28日

国内外の別: 国内

名称: 量子ドット増感太陽電池用電極の製造方法, 量子ドット増感太陽電池用電極, および, 量子ドット増感太陽電池

発明者: 多田弘明

権利者: 株式会社日本触媒, 近畿大学

種類: 特許

番号: 特願 2010-206821

出願年月日: 2010年9月15日

国内外の別: 国内

名称: 複合体およびその製造方法

発明者: 多田弘明, 納谷真一

権利者: 株式会社日本触媒, 近畿大学

種類: 特許

番号: 特願 2010-207855

出願年月日: 2010年9月16日

国内外の別: 国内

名称: 量子ドット増感太陽電池用電極の製造方法, 量子ドット増感太陽電池用電極, および, 量子ドット増感太陽電池

発明者: 多田弘明

権利者: 株式会社日本触媒, 近畿大学

種類: 特許

番号: 特願 2009-220404

出願年月日: 2009年9月25日

国内外の別: 国内

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者 多田 弘明 (TADA HIROAKI)

近畿大学・理工学部・教授

研究者番号: 60298990

(2) 研究分担者 小林 久芳 (KOBAYASHI HISAYOSHI)

京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・教授

研究者番号: 40128690

研究分担者 秋田 知樹 (AKITA TOMOKI)

(独)産業技術総合研究所・主任研究員

研究者番号: 80356344

(3) 連携研究者 松井 英雄 (MATSUI HIDEO)

近畿大学・理工学部・准教授

研究者番号: 60340759