

機関番号：12605

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2010

課題番号：20550171

研究課題名（和文）層状半導体の剥離ナノシート分散体による光エネルギー変換系の構築

研究課題名（英文）Organization of photoenergy conversion systems by using colloidal systems prepared by exfoliation of a layered semiconducting oxide

研究代表者

中戸 晃之（NAKATO TERUYUKI）

東京農工大学・大学院農学研究院・准教授

研究者番号：10237315

研究成果の概要（和文）：半導体光触媒として働く層状ニオブ酸塩を水中で剥離させたナノシートのコロイド分散体を用いて、光エネルギー変換の重要な要素反応——電子受容体との間の光誘起電荷分離、ナノシートへの光誘起電子蓄積、水からの光触媒的水素発生——を行った。分散体に粘土を加えると反応の起こり方が変化し、特に前2者では、適量の粘土を加えることで生成物の収率や安定性が著しく向上した。これより、ナノシート分散体が新規な光エネルギー変換系として働く可能性が示された。

研究成果の概要（英文）：Nanosheet colloids of a photocatalytically active semiconducting oxide were prepared by exfoliation of layered niobate, and their photochemical functions were examined for three reactions related to photoenergy conversion: photoinduced charge separation between the nanosheet and an electron acceptor, photoinduced electron accumulation in the nanosheet, and photocatalytic hydrogen evolution from water. All of the reactions were largely affected by the addition of clay nanosheets. In particular, for the former reactions, yield and stability of the products greatly increased in the presence of an appropriate amount of clay. The results demonstrate that the nanosheet colloids can be applied to novel photoenergy conversion systems.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2009年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

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：無機ナノシート、半導体光触媒、分散体、液晶

1. 研究開始当初の背景

我々は、層状結晶を剥離させたナノシートが、コロイド分散体（ナノシート分散体）として特徴的な構造や性質を示すことを明らかにしてきた。従来、層状結晶を利用した材料として層間化合物や剥離-再積層体が研究されてきた。これに対しナノシート分散体は、

ほとんど研究されてこなかった。しかしナノシート分散体は、従来型の積層固体とは全く異なる構造原理——柔軟でゆらぎのある構造秩序——に支配され、それに基づく特徴的な機能の発現が期待される。

我々は、半導体光触媒活性を示す層状ニオブ酸のナノシート分散体を研究し、この分散

体が液晶となることを発見した (Adv. Mater., 2002, 14, 1267)。さらに、ニオブ酸と粘土との2種類のナノシートからなる分散体 (以下ニオブ酸-粘土ナノシート分散体と表記) の相分離構造を見出した (Langmuir, 2003, 19, 87057)。これは、複数ナノシート成分をもつ分散体の初の研究例である。分散体内で、2種類のナノシートは、相分離によってそれぞれのマイクロドメインを形成する。また、この分散体に有機陽イオンを加えると、有機種は粘土に選択吸着する。この結果は、分散体内で、機能部位 (半導体であるニオブ酸ナノシートと粘土ナノシート上の有機種) を空間分離させられることを示す。我々は、これを光誘起電子移動系のドナー-アクセプターの空間分離に適用した。ニオブ酸-粘土ナノシート分散体に陽イオン性電子受容体を加えた多成分系を調製し、その光応答を調べたところ、半導体であるニオブ酸ナノシートと粘土に選択吸着した電子受容体との間で、高効率かつ異常に安定な光誘起電荷分離を生じることが分かった (Angew. Chem. Int. Ed., 2007, 46, 4123)。安定な光誘起電荷分離は、高効率な光エネルギー変換の基礎となる反応である。したがって、この多成分系ナノシート分散体は、光エネルギー変換系としての潜在能力をもっている。

以上より、層状結晶の剝離ナノシート分散体は、(i)特有の柔構造をもち、(ii)ナノシートの物性と分散体の秩序性との組合せによって特異な機能を発現させ得る——ことが実証された。同様の考え方によるナノシートの材料展開は、他のグループからは報告されていない。

2. 研究の目的

本研究は、これまでの我々の成果をもとに、ニオブ酸-粘土ナノシート分散体の光化学機能を深化、発展させ、実用的意味のある光エネルギー変換系へと展開させる道筋を見出すことを目的とする。

まず、ニオブ酸-粘土ナノシート分散体で生じる特異な光誘起電荷分離の詳細を調べ、ナノシート分散体であることや多成分系であることが光反応とどう関わっているかを明らかにする。その上で、ニオブ酸-粘土ナノシート分散体による、光エネルギー変換に有用な、他の光化学反応を探索する。

3. 研究の方法

上記の目的を達成するために、以下の3項目の検討を行った。

(1) ニオブ酸-粘土ナノシート分散体で生じる光誘起電荷分離の制御因子

ニオブ酸-粘土ナノシート分散体に電子受容体としてメチルビオロゲン (MV^{2+}) を加えた多成分系分散体が安定な光誘起電荷分離

を示すことは、すでに明らかにしているが、その詳細は明らかになっていなかった。本検討では、構成成分 (ニオブ酸ナノシート、粘土ナノシート、 MV^{2+}) の濃度を变化させた多数の試料を作成し、電荷分離生成物の収率や寿命に与える影響を調べ、反応の制御因子を明らかにした。

具体的な検討は以下のように行った; ニオブ酸ナノシートとして層状ニオブ酸塩 $K_4Nb_6O_{17}$ に剝離剤としてプロピルアンモニウムイオンを作用させ水中で剝離させたナノシート、粘土ナノシートとして合成ヘクトライト (ラボナイト) を水中で無限膨潤させて得られたナノシートをそれぞれ用い、これに MV^{2+} を加えて、窒素雰囲気下で紫外光を照射した。光照射によって、ニオブ酸ナノシートから MV^{2+} (粘土ナノシートに選択吸着している) への電子移動が起こり、メチルビオロゲンラジカルカチオン (MV^{+}) が生じるので、この化学種の生成量と安定性を可視吸収スペクトルにより評価した。

(2) ニオブ酸-粘土ナノシート分散体による光誘起電荷蓄積

ニオブ酸-粘土ナノシート分散体の光化学反応は、半導体であるニオブ酸ナノシートの光励起が起点となる。ニオブ酸ナノシートの光過程に対して、共存する粘土がどのように影響しているかを明らかにするため、電子アクセプター MV^{2+} を含まないニオブ酸-粘土ナノシート分散体の光化学的挙動を調べた。

(1) の検討で用いたニオブ酸-粘土ナノシート分散体へ、 MV^{2+} を加えない状態で紫外光照射を行い、照射後の分散体の挙動を可視吸収スペクトルで追跡した。

(3) ニオブ酸ナノシート分散体による水からの光触媒的水素発生

層状ニオブ酸塩は、よく知られた半導体光触媒の一つである。層状ニオブ酸塩を剝離させてナノシート分散体としたときに、母結晶の光触媒能がどのように変化するか、さらにはナノシートの分散状態とどのように関わっているか、などの情報は、ニオブ酸ナノシート分散体による光エネルギー変換系の構築に重要である。本検討では、層状ニオブ酸塩に係わる光触媒反応の代表例として、水からの光触媒的水素発生を取り上げ、ナノシートをコロイド分散体として用いることによる効果や粘土添加の影響を検討した。具体的には、(1) (2) と同様、層状ニオブ酸塩 $K_4Nb_6O_{17}$ からプロピルアンモニウムイオン剝離剤に用いて調製したナノシートの分散体 (水が分散媒) を用い、紫外光照射にともなう水からの水素発生を調べた。

4. 研究成果

(1) ニオブ酸-粘土ナノシート分散体で生じる光誘起電荷分離の制御因子

ニオブ酸-粘土ナノシート分散体へ MV^{2+} を加えて紫外光を照射すると、試料は青色に着色した。これは MV^{2+} が MV^{+} へ還元されたことを意味する。光照射終了後も MV^{+} が長時間保持されることから、分散体内で安定な光誘起電荷分離が生じていると結論される。

光照射終了後の系内の MV^{+} 量の経時的な推移を図 1 に示す。図 1 より、生成する MV^{+} の最大量および MV^{+} の寿命のいずれも、粘土量に大きく依存することが分かる。両者とも、粘土濃度に対して山型の依存性を示す。最適粘土濃度では MV^{+} 収率は 70% 程度に達し、寿命も 10 時間を超えるが、粘土濃度が低いと MV^{+} 収率、寿命とも 1/10 以下となる。また、粘土濃度が高すぎると MV^{+} の生成がみられなくなる。これらのことから、粘土濃度が反応のもっとも重要な制御因子となっていると結論される。これは、粘土の増粘効果にもとづくナノシートの流動性の変化と関係している、と考えられる。

これまで、種々の固相系で安定な光誘起電荷分離が達成されている。しかし、系の組成を変えるだけでこれほど広範に光過程を制御することは、固相系では難しい。組成や構造に高い自由度を有する、ナノシート分散体の特徴を反映する結果だと考えられる。

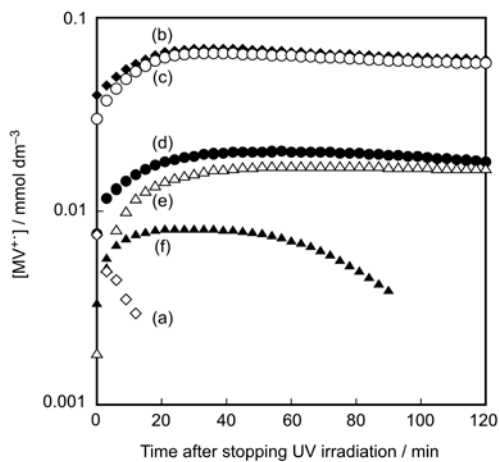


図 1. MV^{2+} を加えたニオブ酸-粘土ナノシート分散体への光照射によって、分散体中に生成した MV^{+} の濃度の、光照射を終了してからの経時変化。粘土濃度 (a) 0, (b) 5, (c) 10, (d) 20, (e) 25, (f) 30 $g L^{-1}$ 。ニオブ酸濃度は $1 g L^{-1}$ 、 MV^{2+} 初濃度は $0.1 mmol L^{-1}$ 。

(2) ニオブ酸-粘土ナノシート分散体による光誘起電荷蓄積

MV^{2+} を加えないニオブ酸-粘土ナノシート分散体へ紫外光を照射すると、ニオブ酸ナノシートに生じた励起電子は、電子受容体へ移動せず、そのままニオブ酸ナノシートに蓄積

された。光照射後によって試料は緑色に着色し、可視吸収スペクトルには測定波長域全体にわたる幅広い吸収帯が現れた。この吸収帯は、ナノシート中に生じた低原子価 Nb 種に帰属される。これは、半導体であるニオブ酸ナノシートの光励起によって、伝導帯電子が蓄積され、ナノシート中の Nb(V) 種が還元されたことを示す。ニオブ酸ナノシートは負電荷を帯びた粒子であるので、分散体中では、剝離剤として加えたプロピルアンモニウムイオンを対カチオンとして伴いながら、水中に分散している。ニオブ酸ナノシートは紫外光を吸収し、ナノシート中に電子-正孔対を生じる。このとき、対カチオンとしてナノシート近傍に存在するプロピルアンモニウムイオンが、犠牲剤 (酸化剤) として働き、正孔を捕捉して、結果として、ナノシート内に電子が蓄積されると考えられる。電子蓄積したニオブ酸ナノシートを、以下 niobate(e^-) と表記する。

ニオブ酸ナノシートへの電子蓄積は、粘土濃度に大きく依存した。図 2 に、粘土濃度の異なる種々の分散体の光化学挙動を示す。光照射によって生じた niobate(e^-) の濃度が、光照射停止後の時間経過に対してどのように変化するかを示している。Niobate(e^-) の濃度は、600 nm での光照射前後の吸光度の差 (ΔAbs) によって表した。図 2 より、niobate(e^-) の生成量 (ΔAbs の最大値) が、粘土濃度によって大きく異なることが分かる。粘土濃度が低い分散体では、niobate(e^-) の生成は少ないが、粘土濃度が増大すると生成する niobate(e^-) も増加する。しかし、粘土濃度が過大になると、niobate(e^-) の生成は再び少なくなる。また、Niobate(e^-) の安

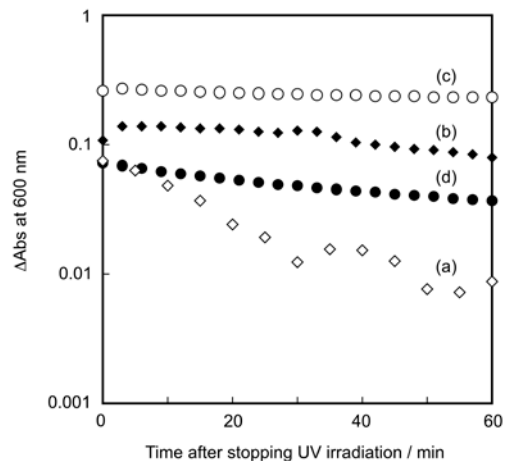


図 2. MV^{2+} を加えないニオブ酸-粘土ナノシート分散体への光照射によって、分散体中に生成した niobate(e^-) の濃度の、光照射を終了してからの経時変化。粘土濃度 (a) 0, (b) 5, (c) 10, (d) 20 $g L^{-1}$ 。ニオブ酸濃度は $1 g L^{-1}$

定性も、同様の粘土濃度依存性を示すことが読み取れる。すなわち、niobate(e-)の最長寿命を与える粘土濃度の適値がある。

光反応生成物の量や安定性が、適度な粘土濃度でもっとも大きくなることは、電子受容体として MV^{2+} を加えたニオブ酸-粘土ナノシート分散体への光照射でも観察されている。 MV^{2+} を加えた系では、半導体ナノシートから MV^{2+} への電子移動によって MV^{+} を生じ、その量や安定性が粘土濃度によって変化する。一方本系では、電子受容体が存在しないため、半導体ナノシートに生じた電子は、そのままシートに蓄積される。これは、半導体ナノシート分散体の光化学過程において、ナノシート外への電子移動の有無に係わらず、粘土ナノシートが同様の影響を及ぼしていることを意味する。

(3) ニオブ酸ナノシート分散体による水からの光触媒的水素発生

ニオブ酸ナノシート分散体への紫外光照射によって水素発生が観測され、半導体光触媒である $K_4Nb_6O_{17}$ の剥離ナノシートが、母結晶と同様に光触媒として働くことがわかった。発生した水素量は非剥離 $K_4Nb_6O_{17}$ 粉末の懸濁液と比べて高かったが、非剥離 $K_4Nb_6O_{17}$ 粉末の懸濁液へプロピルアミン塩酸塩を加えると、ニオブ酸ナノシート分散体と同程度の水素発生量を示した。このことより、ニオブ酸ナノシート分散体の高い活性は、剥離による表面積の増大ではなく、剥離剤として系に加えたプロピルアンモニウムイオン（陰イオン性のニオブ酸ナノシートの対カチオンとして分散体中にとどまっている）が犠牲剤として働くためであることが分かった。

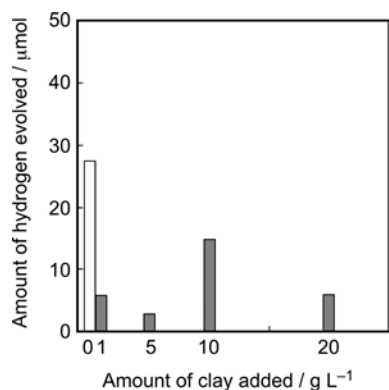


図 3. ニオブ酸ナノシート分散体 (1 g L^{-1}) からの光触媒的水素発生量（光照射 4 時間の積算量）に対する粘土ナノシート添加の影響。

次に、ニオブ酸ナノシートに粘土を加えた懸濁液への光照射を行ったところ、粘土を加えないときよりも水素発生量は低下した（図 3）。ただし水素発生量は、粘土添加量の増加

に対して単調減少するのではなく、粘土量がある程度多いとき (10 g L^{-1}) に極大値を示した。粘土量に対する山型の依存性は、(1) (2) で検討した系と同様である。図 3 の結果から、粘土粒子は、光触媒であるニオブ酸ナノシートと反応物である H_3O^+ イオンとの接触を阻害するものの、ニオブ酸ナノシートに生成した励起電子を安定化させる効果もあり、そのバランスによって系の活性が変化している可能性が考えられる。

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 8 件）

- ① T. Nakato, H. Kamase, R. Shinozaki, Visible-light-induced electron transfer in intercalation-type composites organized on photocatalytically active layered niobate, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 2011, 印刷中, 査読有
- ② T. Nakato, K. Nakamura, Y. Shimada, Y. Shido, T. Houryu, Y. Iimura, H. Miyata, Electrooptic Response of Colloidal Liquid Crystals of Inorganic Oxide Nanosheets Prepared by Exfoliation of a Layered Niobate, *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, 2011, 8934-8939, 査読有
- ③ T. Nakato, Y. Yamada, M. Nakamura, A. Takahashi, Photoinduced Electron Accumulation in Colloidally Dispersed Wide Band-gap Semiconductor Nanosheets, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 354, 2011, 38-44, 査読有
- ④ 中戸晃之、宮元展義、無機ナノシート分散体の液晶形成と機能、*液晶*、14 巻、2010、108-117、査読無
- ⑤ T. Nakato N. Miyamoto, Liquid Crystalline Behavior and Related Properties of Colloidal Systems of Inorganic Oxide, *Materials*, vol. 2, 2009, 1734-1761, 査読有
- ⑥ 中戸晃之、無機ナノシート分散体の柔構造を利用する光機能材料、*材料の化学と工学*、46 巻、2009、129-134、査読無
- ⑦ T. Nakato, H. Edakubo, T. Shimomura, Photoinduced Electron Transfer in Nanostructured Assemblies of Layered Semiconducting Oxide and Methylviologen: Effect of the Location of Acceptor Molecules, *Micropor. Mesopor. Mater.*, vol. 123, 2009, 280-288, 査読有
- ⑧ T. Nakato, Y. Yamada, N. Miyamoto, Photoinduced Charge Separation in a

Colloidal System of Exfoliated Layered Semiconductor Controlled by Coexisting Aluminosilicate Clay, J. Phys. Chem. B, vol. 113, 2009, 1323-1331, 査読有

〔学会発表〕(計 17 件)

- ① 中戸晃之、無機ナノシートによる光機能性スマートコロイド、日本化学会第 91 春季年会、2011 年 3 月 11 日、日本化学会第 91 春季年会(2011)講演予稿集
- ② 南野佳宏、中戸晃之、ニオブ酸ナノシート分散体の電場配向と光反応、日本化学会第 91 春季年会、2011 年 3 月 11 日、日本化学会第 91 春季年会(2011)講演予稿集
- ③ 高橋篤史、宮元展義、山内悠輔、中戸晃之、ニオブ酸-粘土ナノシート混合分散体の構造形成、日本化学会第 91 春季年会、2011 年 3 月 11 日、日本化学会第 91 春季年会(2011)講演予稿集
- ④ T. Nakato, Colloidal System of Semiconducting Oxide Nanosheets: Liquid Crystalline Behavior and Photochemical Applications, 15th International Congress on Ceramics, 2010 年 11 月 17 日、大阪府大阪市(招待講演)
- ⑤ T. Nakato, Y. Nono, A. Takahashi, M. Nakamura, Smart Colloids of Exfoliated Layered Crystals: Photochemical Reactions in Colloidal Mixtures of Clay and Semiconductor Nanosheets, 3rd International Congress on Ceramics, 2010 年 11 月 16 日、大阪府大阪市
- ⑥ 中戸晃之、山田佳美、井上沙衣、菅原 淳、南野佳宏、粘土-半導体ナノシート分散体中の光化学反応、第 54 回粘土科学討論会、2010 年 9 月 8 日、愛知県名古屋
- ⑦ 中戸晃之、層状半導体ナノシート分散体の光触媒反応に対する粘土ナノシートの共存効果、日本化学会新領域研究グループ「低次元無機-有機系の光化学」第 3 回研究講演会、2010 年 7 月 9 日、東京(招待講演)
- ⑧ T. Nakato, Y. Yamada, M. Nakamura, Photochemical Reactions in Colloidal Mixtures of Exfoliated Clay and Semiconductor Nanosheets, 2010 SEA-CSSJ-CMS Trilateral Meeting on Clays, 2010 年 6 月 10 日、Seville, Spain
- ⑨ 中戸晃之、光機能分子のソフトマトリクスとしての層状結晶、日本化学会第 90 春季年会、2010 年 3 月 29 日、大阪府東大阪市(招待講演)
- ⑩ 渡辺頌子、中戸晃之、粘土懸濁液中での EDTA-ルテニウム錯体-バイオゲン間の光誘起電子移動、日本化学会第 90 春季年会、2010 年 3 月 28 日、大阪府東大阪市

- ⑪ 上田裕晃、橋本祥歌、中戸晃之、有機修飾した層状酸化物を乳化剤に用いるエマルジョン形成、第 53 回粘土科学討論会、2009 年 9 月 10 日、岩手県盛岡市
- ⑫ T. Nakato, Y. Yamada, Photoinduced Electron Accumulation in Semiconducting Nanosheets in Colloidal Dispersions Prepared by Exfoliation of a Layered Niobate, International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals 2009, 2009 年 8 月 7 日、Tokyo, Japan
- ⑬ T. Nakato, Y. Yamada, T. Fujita, Photochemical Reactions in Colloidal Mixtures of Exfoliated Layered Niobate and Clay Nanosheets, 15th International Symposium on Intercalation Compounds, 2009 年 5 月 11 日、Beijing, China
- ⑭ 中戸晃之、無機超薄層による柔構造空間の形成と光化学への展開、日本化学会第 89 春季年会、2009 年 3 月 29 日、千葉県船橋市(招待講演)
- ⑮ 笠井俊宏、中戸晃之、層状ニオブ酸塩剥離ナノシートへの Au および Ag ナノ粒子の光析出、日本化学会第 89 春季年会、2009 年 3 月 29 日、千葉県船橋市
- ⑯ T. Nakato, Mesoscale Structures of Colloidally Dispersed Inorganic Nanosheets Prepared by Exfoliation of Layered Crystals, IUMRS International Conference in Asia 2008, 2008 年 12 月 12 日、Nagoya, Japan(招待講演)
- ⑰ 中戸晃之、山田佳美、粘土-半導体混合コロイド分散体中での半導体ナノシートへの光誘起電荷蓄積、第 52 回粘土科学討論会、2008 年 9 月 4 日、沖縄県那覇市

〔図書〕(計 1 件)

- ① 中戸晃之、機能性粘土素材の最新動向(小川 誠 監修)、pp. 70-86, 299-314、シーエムシー出版、2010

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中戸 晃之 (NAKATO TERUYUKI)
東京農工大学・大学院農学研究院・准教授
研究者番号：10237315

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

山口 大輔 (YAMAGUCHI DAISUKE)
日本原子力研究開発機構・研究員
研究者番号：60370483