

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 5 月 12 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04692

研究課題名(和文) 剥離能を有する色素材料を用いた分散型色素増感複合ナノシートの開発と光触媒応用

研究課題名(英文) Development of dispersive dye-sensitized composite nanosheets using dye materials with exfoliation ability and application of photocatalyst

研究代表者

渡邊 源規 (Watanabe, Motonori)

九州大学・カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所・准教授

研究者番号：60700276

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：ナノシートまた色素担持ナノシートを使用し、犠牲剤存在下、全光照射下、光水分解反応を行った。水素の発生を確認したが、色素担持ナノシートは水素生成効率がかなり低いことも観測された。反応後、青色の色素担持ナノシートは白色に変色したことも観測され、色素剥離剤が分解したことが分かった。光反応後色素剥離剤を表すピークが観測され、光照射により分解反応が進行したものと考えられる。以上、本研究では色素増感能を有する剥離剤でナノシートの分散に成功したが、色素担持型ナノシートを用いた光触媒反応への展開を行った。今後はより安定な色素を用いて、ナノシートによる高安定・高活性色素増感型光触媒への展開が期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

分散・剥離部位を有する従来の有機材料に色素増感部位を組み合わせ、色素増感能を有する分散されたナノシート光触媒を開発する研究はこれまでに報告がない。本系で開発する色素は剥離部位(カチオン部位または水酸基部位)・分散部位(アルキル基)を持たせるため、無機層状化合物を剥離後、ナノシートを溶液中に分散可能である。無機層状化合物光触媒系に幅広く適用できるので、学術的意義は極めて大きい。

研究成果の概要(英文)：Nanosheets and dye-supported nanosheets were used in a photohydrolysis reaction under full light irradiation in the presence of a sacrificial agent. Hydrogen production was confirmed, but the dye-supported nanosheets were observed to have a much lower hydrogen production efficiency. After the reaction, the blue dye-loaded nanosheets were observed to turn white, indicating that the dye had decomposed. A peak representing the dye stripper was observed after the photochemical reaction, indicating that the degradation reaction proceeded due to light irradiation. In summary, in this study, we succeeded in dispersing nanosheets with a dye-sensitizing exfoliant, and we have expanded to photocatalytic reactions using dye-loaded nanosheets. In the future, it is expected that more stable dyes will be used to develop highly stable and active dye-sensitized photocatalysts using nanosheets.

研究分野：有機無機ハイブリッド化学

キーワード：有機無機ハイブリッド ナノシート 剥離剤 光触媒 水分解 水素製造

1. 研究開始当初の背景

光触媒水分解反応は化石燃料に替わる新しいエネルギー伝達材料として水素が注目される今日、二酸化炭素を出さないクリーンな水素生産手法として注目されている。仮に光触媒水分解時の光-水素変換効率を10%とすると、製造する水素の価格は、170~1100円/Kgになり、日本の水素ステーションの販売価格1100円/Kgで販売可能である。現状の光-水素変換効率は1~4%程度で、目標の10%とは大きな差があり、この効率を向上するために世界で熾烈な競争が行われている。

この変換効率を向上するためにナノシート材料が注目されている。1-2nm厚みで形成されるナノシートは、バルク材料に比べその構造に由来し電荷が表面のみで移動し、表面積の増加によるフォトン吸収増大と、光生成した電子が正孔と再結合する前に速やかに反応サイトに移動し光触媒反応する。最近、再積層状ナノシートに色素を担持した光触媒を用いるとZ-スキーム型による光水分解活性が向上することが報告された。分散型ナノシートは高い光触媒活性が期待されるが、ナノシートの表面が負電荷を有するため、負電荷を有するカルボキシル基等をアンカーとした有機材料は担持が困難であり、既報はナノシートを再積層させ電荷を補償した構造を用いている。

従って、現状では色素担持ナノシートは積層型ナノシート材料に限られている。分散型色素増感ナノシートはより効率的なフォトン吸収と電荷分離が期待されるがその例はなく、ナノシートに直接色素を担持した、分散型ナノシートは作製可能か？上記の問いに回答可能な分散型色素担持ナノシートの開発手法が必要となる。

2. 研究の目的

ナノシートの剥離には剥離剤を用いるが、分散形態では剥離剤がナノシートに吸着した形となる。従って、色素増感能を有する剥離剤でナノシートを分散できれば、分散型色素担持ナノシートの開発が達成できる。本研究は剥離剤に色素増感能を持たせた新規剥離剤の開発と、それら材料を用いた層状化合物からの色素担持型ナノシートの合成を実現し、色素担持型ナノシートを用いた光触媒反応への展開を行う。以下のテーマを研究する。

テーマ1：色素を導入した剥離剤を開発し、その物性を明らかにする

テーマ2：分散型色素担持ナノシートの作成手法・構造・物性を明らかにする

テーマ3：層状化合物の剥離法の違いによって作成された分散型色素担持ナノシートの構造・物性と光触媒活性の関係を明らかにする

3. 研究の方法

1) 色素を導入した剥離剤の有機合成手法による開発

層状化合物の剥離は、カチオン性剥離剤によるかさ高いカウンターイオンを駆動力とした挿入法または水酸基との共有結合を駆動力として接合したグラフト反応剥離が可能である。分散部位と剥離部位を導入した色素の合成は化学合成により行い、これを用いて層状化合物の剥離による色素増感型ナノシートの作製を行う(図1)。剥離剤の変更により、挿入型・共有結合型ナノシートを作製する。剥離部位の違いが及ぼす剥離能と剥離後のナノシートの安定性と光触媒活性が異なると予想される。分散部位(アルキル鎖)と色素部位(可視光応答色素)は申請者が合成実績がある。剥離部位の比較には、ピリジニウムカチオン(挿入反応剥離部位)またはリン酸基(グラフト反応剥離部位)を用いる。

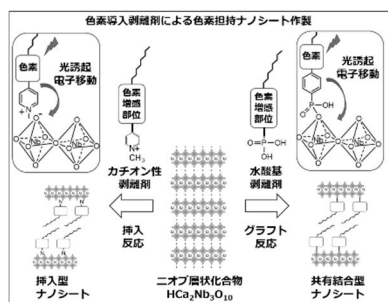


図1 色素導入剥離剤によるナノシートの剥離法

(2) 色素導入剥離剤による色素担持ナノシートの作成と光触媒活性

ナノシートの前駆体となる層状化合物は、挿入法・グラフト反応が共に報告されている $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ を選択する。上記(1)で合成した色素導入剥離剤を用いて $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ と反応させ、有機色素担持ナノシートを作製する。光触媒への色素の担持量の確認を分光法や、赤外分光により行う。 $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ はバンドギャップが3.5Vの紫外光応答材料であるため、色素の可視光領域を選択的に励起できる。具体的には $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ は伝導帯のポテンシャルが-0.5V (vs NHE, pH=0)である。色素 ナノシートへの光誘起電子移動が可能である。水素生産量(TCD-GC測定)とナノシート構造・色素担持量の比較を行う(図2)。

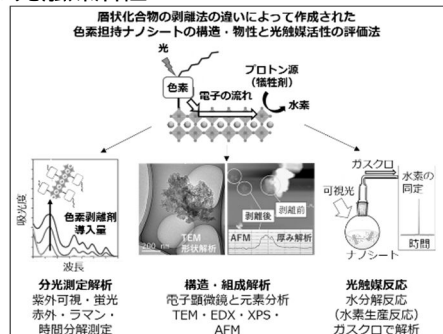


図2 作成した色素担持ナノシートの構造と物性の評価法

4. 研究成果

1. B-CH₃⁺ と B-Ph-CH₃⁺ のエネルギーダイアグラム

本研究で合成した BODIPY 骨格にピリジニウムカチオンを導入した、B-CH₃⁺ と B-Ph-CH₃⁺ を THF に溶かし、CV 及び DPV 測定を行って、ニオブ層状化合物(HCNO)とエネルギーダイアグラムを製作した。HCNO の CB が -0.79 vs NHE に対し、色素剥離剤(B-Ph-CH₃⁺)の LUMO が -0.86 vs NHE で、B-CH₃⁺ の LUMO レベルが -0.82 vs NHE であった。図 3 に示すように、理論的に、色素剥離剤 B-CH₃⁺ と B-Ph-CH₃⁺ はナノシート(HCNO)への電子注入できることが分かった。

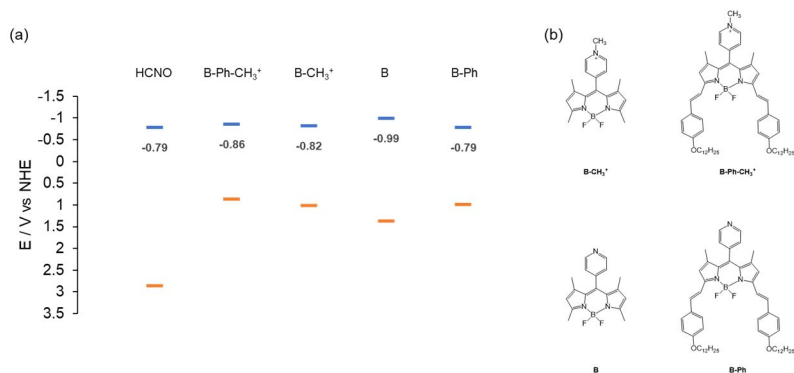


図 3 (a) エネルギーダイアグラム図 ; (b) 色素の構造.

2. 剥離剤である色素を用いた Dye/HCNO の作製

色素剥離剤(B-Ph-CH₃⁺)をエタノールに溶かし、ニオブ層状化合物(HCNO)と反応させ、超音波による剥離を行った。図 4 b は吸収スペクトルデータであり、HCNO に比べ、Dye/HCNO が 400-450nm と 500-800 nm の間に新たな吸収ピークが観測された。AFM により 10 層程度の層状化合物の上に色素が担持できたことが分かった。また、Dye(赤)のメタノール溶液中の吸収スペクトルに比べ、長波長シフトしたことから、色素が層状化合物の上に、J-aggregates が発生したことが分かった。また、図 4 c, d, e はそれぞれ XRD 結果である。図 4 c, e から見ると、色素の導入により、(0 0 Z)方向のピークが弱くなったことが観測された。図 4 d では 3-8° の XRD 結果で、ピークの一部が左シフトしたことが観測された。以上のことから、色素剥離剤は挿入反応により、ニオブ層状化合物を剥離できたと考えられる

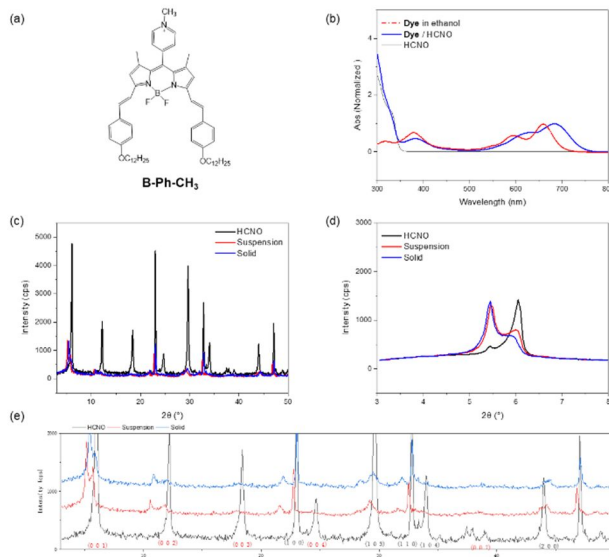


図 4 (a) 色素剥離剤の構造 ; (b) 吸収スペクトルデータ ; (c) XRD 結果 (all) ; (d) XRD 結果 (3-

3. Dye-CNO の作製

B-Ph-CH₃⁺ のエタノール溶液に溶かし、HCNO と反応させ、超音波による剥離を行った。図 5 (a) は色素剥離剤 B-Ph-CH₃⁺ の構造を示した。図 5 (b) は HCNO (赤線) と B-Ph-CNO (青線) の固体拡散反射スペクトル、B-Ph-CH₃⁺ のエタノール溶液 (緑線) の吸収スペクトル結果である。この中 B-Ph-CNO は 20 倍強度を拡大し、グラフで示している。HCNO (赤線) と B-Ph-CNO (青線) 比較により、500-700 nm に新たな吸収ピークが観測されたことから、層状化合物の上に色素が担持できたことが分かった。B-Ph-CH₃⁺ のエタノール溶液の吸収スペクトル (緑線) に比べ、短波長シフトしたことから、色素が層状化合物の上に、連結したことが考えられる。また 図 5 (c) の 3-10° の XRD 結果で、B-Ph-CNO

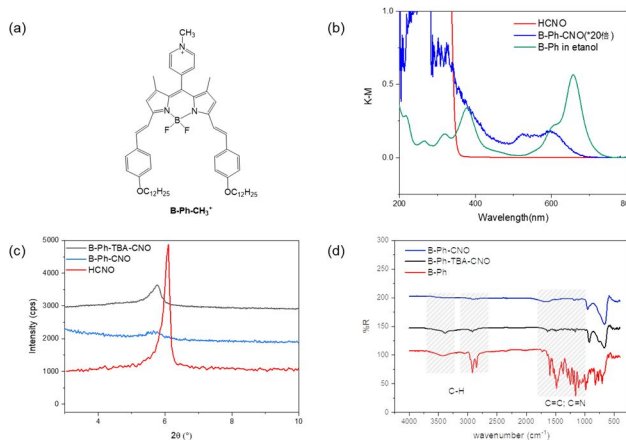


図 5 B-Ph-CH₃⁺ 色素剥離剤の構造 ; (b) 固体拡散反射スペクトルと吸収スペクトルデータ ; (c) XRD (3~10°) ; (d) ATR-IR.

(青線)はB-Ph-TBA-CNO (黒線)と同じく、HCNO(赤線)に比べ、(0 0 1)のピークが弱くなって、左シフトしたことが観測され、ニオブ層状化合物が剥離できたことが分かった。図5(d)ではATR-IR結果であり、色素剥離剤B-Ph-CH₃⁺(赤線)に比べ、B-Ph-TBA-CNO(黒線)とB-Ph-CNO(青線)の3000-3600 cm⁻¹と1000-1800 cm⁻¹のどこぞ新たなピークを表したことにより、層状化合物の上に色素剥離剤が存在していることが分かった。以上のことから、色素剥離剤B-Ph-CH₃⁺の場合でも、ニオブ層状化合物に担持できたことが剥離できたことが分かった。

4. HCNO、Dye-CNO の光分解反応結果

HCNO また Dye-CNO を使用し、全光照射下、光分解反応を行った(10 vol % methanol solution, 300 W Xe lamp) (図6a)。水素の発生を確認したが、色素を担持した Dye-CNO は水素生成効率がかかなり低いことも観測された。反応後、青色の Dye-CNO は白色に変色したことも観測され、色素剥離剤 (B-Ph-CH₃⁺) が分解したことが分かった(図6c)。分散した状態の光分解反応を測定するため、超音波により、分散した懸濁液を使用し、全光照射下、光分解反応を行った (図6b)。B 条件では犠牲剤なしでの反応条件であるが、H₂ は発生したが、反応後、触媒が白色に変化し、色素剥離剤が犠牲剤として、水素製造過程に利用したことが推測される。それに対して、C サンプルでは犠牲剤なしの B に対して、H₂ はより多く発生したが、水素生成効率は HCNO と比べ、低いことが分かった。また、反応後、溶液の色は緑色から青色に変色し、色素剥離剤が一部分解したと考えられる。

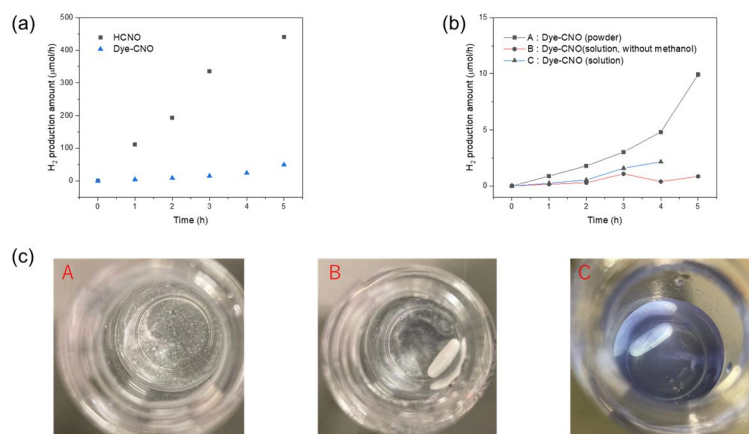


図6. 光分解反応結果：(a) HCNO と Dye-CNO ; Dye-CNO (c) 反応後溶液の状態

5. 色素剥離剤 (B-Ph-CH₃⁺) の光安定性

色素剥離剤 (B-Ph-CH₃⁺) の光安定性を調べるため、光照射条件下、UV-Vis スペクトル測定を行った。図7a-cの吸収スペクトルから見ると、全光或いは可視光(>420 nm)照射下、エタノール溶液或いは THF 溶液の状態下、光の照射により、664.5 nm のピークが減少し、592.5 nm に新たなピークが現れた。その後、光を続けて照射すると、592.5 nm のピークが減少し、509.2 nm に新たなピークが現れた。その後、光を続けて照射してもピークの変化は観測されなかった。図7dは全光照射下、色素剥離剤 (B-CH₃⁺) THF 溶液を使用し、4 時間を照射しても、ピークの変化は観測されなかった。全光照射下、色素剥離剤 (B-Ph-CH₃⁺) が 1 時間で分解することに対して、色素剥離剤 (B-CH₃⁺) は 4 時間安定であることが分かった。

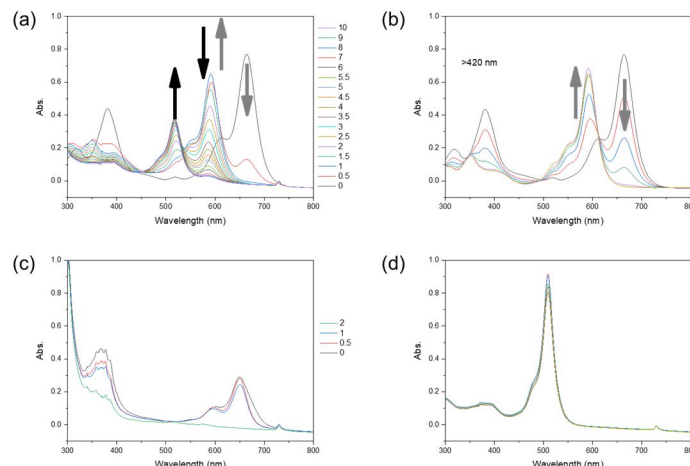


図7. 照射時間と吸収スペクトルの変化：(a) 全光照射下、色素剥離剤 (B-Ph-CH₃⁺)、エタノール溶液；(b) 可視光照射下、色素剥離剤 (B-Ph-CH₃⁺)、エタノール溶液；(c) 全光照射下、色素剥離剤 (B-Ph-CH₃⁺)、THF 溶液；全光照射下、エタノール溶液；(d) 全光照射下、色素剥離剤 (B-CH₃⁺)、THF 溶液。

さらに、B-Ph-CH₃⁺の光安定性を詳細に調べるため、前照射3、8 h後のTOF-mass スペクトル測定を行った。8 h後色素剥離剤(B-Ph-CH₃⁺)を表すピークが観測され、図8cに示すように、照射により分解反応が進行したものと考えられる。

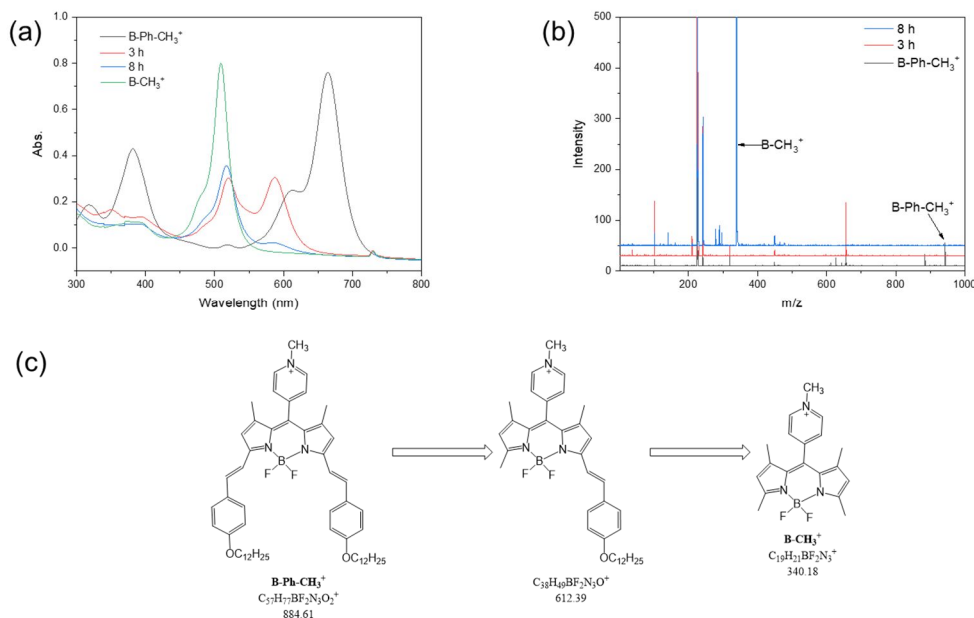


図8. (a) 全光照射下、色素剥離剤 (B-Ph-CH₃⁺)、エタノール溶液中の照射時間と吸収スペクトルの変化；(b)3,5 hのTOF-mass スペクトル結果；(c) 予想分解メカニズム。

まとめ

本研究では色素増感能を有する剥離剤でナノシートの分散を検討し、色素担持型ナノシートを用いた光触媒反応への展開を行った。

テーマ1：色素を導入した剥離剤を開発し、その物性を明らかにする

BODIPY 骨格を基盤とし、ピリジニウム基を有する B-CH₃⁺と B-Ph-CH₃⁺を合成した。可視光領域として 600-700nm 領域に吸収を有し、エネルギーダイアグラムの測定の結果、HCNO のCB が-0.79 vs NHE に対し、色素剥離剤 (B-Ph-CH₃⁺) のLUMO が-0.86 vs NHE で、B-CH₃⁺ のLUMO レベルが-0.82 vs NHE であり、色素剥離剤 B-CH₃⁺ と B-Ph-CH₃⁺はナノシート (HCNO) への電子注入できることが分かった。

テーマ2：分散型色素担持ナノシートの作成手法・構造・物性を明らかにする

色素剥離剤をエタノールに溶かし、ニオブ層状化合物(HCNO)と反応させ、超音波による剥離を行った。HCNO に比べ、Dye/HCNO が 400-450nm と 500-800 nm の間に新たな吸収ピークが観測された。AFM 測定により 10 層程度の層状化合物の上に色素が担持できたことが分かった。また色素のみの溶液中の吸収スペクトルに比べ、Dye/HCNO の拡散反射スペクトルは長波長シフトしたことから、色素が層状化合物の上に、J-aggregates が発生したことが分かった。XRD 測定結果では色素の導入により、(0 0 Z)方向のピークが弱くなったことが観測され 3-8° のピークが左シフトしたことが観測された。以上のことから、色素剥離剤は挿入反応により、ニオブ層状化合物を剥離できたと考えられる。

テーマ3：層状化合物の剥離法の違いによって作成された分散型色素担持ナノシートの構造・物性と光触媒活性の関係を明らかにする

HCNO また Dye-CNO を使用し、犠牲剤存在下、全光照射下、光分解反応を行った。水素の発生を確認したが、色素を担持した Dye-CNO は水素生成効率がかなり低いことも観測された。反応後、青色の Dye-CNO は白色に変色したことも観測され、色素剥離剤 (B-Ph-CH₃⁺) が分解したことが分かった。B-Ph-CH₃⁺の光安定性を詳細に調べるため、TOF-mass スペクトル測定を行った。光反応後色素剥離剤を表すピークが観測され、照射により分解反応が進行したものと考えられる。本結果より色素剥離剤が犠牲剤として、水素製造過程に利用したことが推測される。

以上、本研究では色素増感能を有する剥離剤でナノシートの分散に成功したが、色素担持型ナノシートを用いた光触媒反応への展開を行ったところ、色素の安定性の問題点から光分解活性の低下が生じた。今後はより安定な色素を用いて、ナノシートによる高安定・高活性色素増感型光触媒への展開が期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Motonori Watanabe, Yuka Ono, Tatsumi Ishihara, Yuan Jay Chang, Masahiko Shibahara	4. 巻 28
2. 論文標題 [2.2]- and [3.3]Paracyclophane as Bridging Units in Organic Dyads for Visible-Light-Driven Dye-Sensitized Hydrogen Production	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 e202200790
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/chem.202200790	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 該当する
1. 著者名 Xiao Feng Shen, Motonori Watanabe, Atsushi Takagaki, Jun Tae Song, Tatsuki Abe, Daisuke Kawaguchi, Keiji Tanaka, Tatsumi Ishihara	4. 巻 129
2. 論文標題 Pyridyl anchoring squaraine as a near-infrared dye sensitizer for effective sensitized hydrogen production over a titanium dioxide photocatalyst in water medium	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Applied Physics A: Materials Science and Processing	6. 最初と最後の頁 28
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s00339-022-06281-7	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 -
1. 著者名 Morita Ryono, Murakami Yasushi, Shen Xiao-Feng, Yang Dengyao, Watanabe Motonori, Song Jun Tae, Takagaki Atsushi, Ishihara Tatsumi	4. 巻 12
2. 論文標題 Enhanced charge mediator properties of photocatalysts with reduced graphene nanoribbons for photocatalytic acceleration of hydrogen production in aqueous media	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C	6. 最初と最後の頁 1652 ~ 1660
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D3TC03622G	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 -
1. 著者名 Shen Xiao-Feng, Watanabe Motonori, Song Jun Tae, Takagaki Atsushi, Abe Tatsuki, Tanaka Keiji, Ishihara Tatsumi	4. 巻 11
2. 論文標題 The acceleration of BODIPY dye-sensitized photocatalytic hydrogen production in aqueous ascorbic acid solutions using alkyl-chain formed second coordination sphere effects	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry A	6. 最初と最後の頁 21153 ~ 21160
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D3TA03682K	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 -

1. 著者名 Jinguji Kaito, Watanabe Motonori, Morita Ryono, Takaoka Yuta, Hossain Md. Sharif, Song Jun Tae, Takagaki Atsushi, Matsuda Junko, Ishihara Tatsumi	4. 巻 426
2. 論文標題 Visible light driven hydrogen peroxide production by oxygen and phosphorus co-doped CoP-C3N4 photocatalyst	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Catalysis Today	6. 最初と最後の頁 114400 ~ 114400
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cattod.2023.114400	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6件(うち招待講演 2件/うち国際学会 2件)

1. 発表者名 Xiao-Feng Shen・Motonori Watanabe・Atsushi Takagaki・Jun Tae Song・Tatsumi Ishihara
2. 発表標題 D-p-A Type BODIPY Sensitized Photocatalyst for H ₂ Production under NIR Light
3. 学会等名 第32回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Motonori Watanabe
2. 発表標題 BODIPY-containing D- A type sensitized TiO ₂ photocatalyst for H ₂ production under NIR light
3. 学会等名 25th IUPAC International Conference on Physical Organic chemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Motonori Watanabe, Yuka Ono, Tatsumi Ishihara, Yuan Jay Chang, Masahiko Shibahara
2. 発表標題 [2.2]- and [3.3]Paracyclophane as Bridging Units in Organic Dyads for Visible-Light-Driven Dye-Sensitized Hydrogen Production
3. 学会等名 25th IUPAC International Conference on Physical Organic chemistry (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Motonori Watanabe
2. 発表標題 Design of effective charge separation in dye-sensitized photocatalyst
3. 学会等名 The Sino-Japan Symposium on Environmental Catalysis (SSEC) 2023
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Motonori Watanabe
2. 発表標題 Study of stable visible-near infrared sensitized photocatalyst using BODIPY dye
3. 学会等名 The 13th Taiwan-Japan Bilateral Symposium on Architecture of Functional Organic Molecules
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Motonori Watanabe
2. 発表標題 Design of organic-inorganic composite photocatalyst for visible light driven water splitting hydrogen production
3. 学会等名 Ming Chi University of Technology seminar (招待講演)
4. 発表年 2023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			
スイス	パウルシェラー研究所			
その他の国・地域	台湾東海大学			