

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 20 日現在

機関番号：22604

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2012～2016

課題番号：24350100

研究課題名(和文) 粘土鉱物をホスト材料とした人工光捕集系の開発

研究課題名(英文) Investigation on the artificial light harvesting systems based on clay minerals as host materials

研究代表者

高木 慎介 (TAKAGI, Shinsuke)

首都大学東京・都市環境科学研究科・教授

研究者番号：40281240

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、太陽光を有効に吸収する人工光捕集系の構築を行った。人工光捕集系の構築には、高密度に集約された色素構造が必要であるが、本研究では粘土鉱物ナノシートをホスト材料とした高密度無会合構造を用いた検討を行った。それぞれ吸収波長の異なる2種、または、3種の色素を混在させることにより、効率の良いフェルスター型エネルギー移動に基づく人工光捕集系の構築に成功した。また、これまで人工光捕集系の標準的性能評価方法が存在しなかったが、論文中でその評価方法の提案も行った。

以上の成果より、物質変換系と組み合わせるべき人工光捕集系の構築に対し大きな足がかりを得たと言える。

研究成果の概要(英文)：In this study, artificial light harvesting systems to absorb sunlight efficiently was investigated. Nanosheet such as clay minerals and functional materials such as porphyrin were used as host materials and guest dye molecules. Saponite was used as typical synthetic clay minerals. By combing more than two dyes, efficient light harvesting systems were successfully constructed. In addition, new methodology to evaluate light harvesting performance was proposed. Like these, the clue to construct artificial photosynthesis was obtained.

研究分野：光化学、界面化学、超分子化学

キーワード：人工光合成 人工光捕集系 ポルフィリン 粘土鉱物 ナノシート エネルギー移動 発光増強

1. 研究開始当初の背景

近年、自己組織化をはじめとする分子配列技術がさかんに研究されている。一方、申請者は全く異なるアプローチにより分子の配列技術を開拓してきた。自ら水熱法により合成した粘土鉱物をホスト材料として用い、機能性色素との複合化について検討してきた。これまでに、粘土鉱物上におけるポルフィリン分子の吸着配列制御を達成した(Langmuir(2011)など)。この複合体においてはポルフィリン分子が高密度に吸着しながら、一定の分子間距離(2.4 nm)を保ち配列する(図1)。これらの複合体において、色素分子間での光エネルギー移動反応が可能であることを見出した(*J. Am. Chem. Soc.*(2011)など)。この特異な高密度無会合複合体形成挙動の原理を明らかとしており、粘土鉱物粒子上の負電荷間距離と、ポルフィリン分子内正電荷間距離の一致が重要である事を見出した。この原理を“Size-Matching Rule(サイズマッチング則)”と名付け、広く提唱している。この原理を用いる事で、様々な色素の高密度な分子配列制御が可能であることから、本研究課題である“新規な人工光捕集システムの構築”の着想に至った。

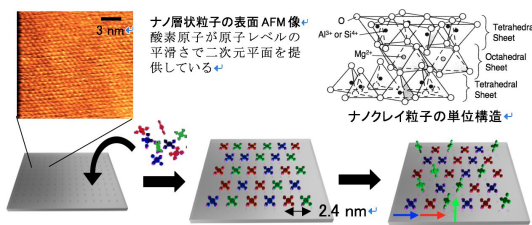


図1. 分子レベルで構造が制御された“ナノクレイ-カチオン性ポルフィリン複合体”

2. 研究の目的

本研究では、申請者がこれまでに見出してきた独自の分子配列技術を基に、粘土鉱物をホスト材料として用いた新規な人工光捕集システムを構築する。異なる吸収波長を持つ複数の色素(ポルフィリン、ピレン、フタロシアニン誘導体など)を同時に用いることで、広い範囲の可視光を吸収し、かつ、後続反応と連結し得る人工光捕集系の構築を目指す。高効率な人工光捕集システムを用いることで、色素増感型太陽電池をはじめとする太陽光エネルギー変換技術の高効率化に寄与し、環境問題、エネルギー問題に貢献することが可能となる。具体的には以下の目的を定めた。

(1) 高効率人工光捕集システムの確立

これまでに、特定の電荷密度を有するナノクレイ粒子上でのポルフィリン分子の配列挙動、および光エネルギー移動について検討してきた。これまでに得られているエネルギー移動効率は十分ではなかったが、最近の研究よりほぼ 100%の効率でエネルギー移動が可能であることが解ってきた。研究期間前半では、異なる複数の種類の色素を混在させた

系におけるエネルギー移動反応について検討し、太陽光波長分布の大半を利用できる“従来に無い人工光捕集システム”を構築する。この時、短波長域を吸収する色素 A、中波長域を吸収する色素 B、長波長域を吸収する色素 C、近赤外域を吸収する色素 D など、3~5種類の色素を含む複合体を作成する。このことにより、サイズマッチング則を駆使した、太陽光波長分布の大半を利用できる従来に無い人工光捕集システムを構築する。

(2) 色素増感型太陽電池など、他の太陽光利用技術との連結

本人工光捕集システムは、堅牢なホスト材料の上に極めて安定な色素配列構造が形成されるので、他の系との連結を容易に検討することが出来る。得られた人工光捕集システムを太陽エネルギー変換系と連結し、そのエネルギー変換効率向上を実現する。太陽エネルギー変換系としては、申請者らが開発した人工光合成型物質変換反応(*J. Am. Chem. Soc.*等)や、昨今の重要な研究対象となっている色素増感型太陽電池系を想定した。

3. 研究の方法

本研究課題は、(1) 高効率人工光捕集システムの確立、(2) 人工光合成型物質変換反応などの太陽光利用技術との連結、の2段階にわけて実施した。研究期間前半は、(1)に集中的に取り組み、3種類程度の色素の組み込みに成功した後に、応用展開として(2)に取り組んだ。具体的には以下のとおりである。

高効率な人工光捕集システムを確立するための光捕集用色素を5~7種類程度、設計、合成した。これまでに、2~3種類のポルフィリン色素において極めて高効率なエネルギー移動が可能であることを見出している。ポルフィリン分子内正電荷間距離がナノクレイ上の負電荷間距離と一致していることが重要であるという指針を得ている。このような指針のもと、短波長吸収用色素として、ピレン、ペリレン誘導体を、長波長吸収用色素として、フタロシアニン、シアニン色素誘導体などを設計し、合成した。吸収波長と同時に、それらの酸化還元電位にも留意して色素を選択、設計する。得られた色素とナノクレイを複合化し、可視域、近赤外域全域で効率よく光吸収する複合体を作成した。ピレン誘導体は、鈴木カップリングにより合成し、フタロシアニン誘導体はフタロニトリルの縮合により合成した。これらの色素を個別に粘土鉱物と複合化することにより、その吸収波長、励起寿命等のキャラクタリゼーションを行った。検討を試みた色素の中から、光捕集系に好適な色素を選択し、それらを同時に粘土鉱物上に複合化した人工光捕集システムの構築を試みた。さらに続いては、得られた複合体における光エネルギー移動について詳細に検討する。複合体の調製条件として以下の項目に着目する。①ナノクレイと色素の

混合方法、②各種色素の組み合わせ方、③各色素の吸着密度、各色素の存在比、などの条件を調整し、エネルギー移動反応に対して最適な構造を有するナノクレイ複合体の作成を行う。エネルギー移動反応の解析は、蛍光分光光度計による定常光測定、レーザーを用いた時間分解蛍光測定により行う。必要に応じて、更に数種類の光捕集系色素の設計・合成を行い、高効率、かつ耐久性の高いナノクレイ型人工光捕集システムを確立する。

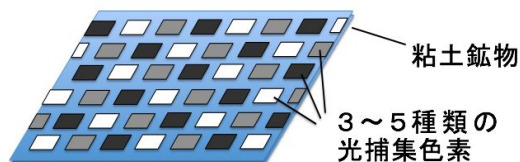


図2 粘土-色素複合体のイメージ図

ひきつづき、研究前半により得られた人工光捕集システムと光物質変換系の連結について検討するために、ナノシート上における光物質変換反応について検討を行った。

4. 研究成果

(1) フルオロン誘導体を用いた高効率エネルギー移動系の構築

ナノシート上におけるカチオン性キサンテン誘導体とカチオン性ポルフィリンの間のエネルギー移動反応について検討した。その際に、キサンテン誘導体分子間でのエネルギーマイグレーションが起きるようにキサンテン誘導体の分子設計を行った。すなわち、キサンテン誘導体の吸収と蛍光のストークスシフトを小さくするようにした。その結果、エネルギーアクセプターであるポルフィリン誘導体の存在比が非常に低い場合においても高効率なエネルギー移動が進行し、本系が人工光捕集系として優れていることが明らかとなった。また、エネルギー移動のメカニズムについても蛍光異方性の検討などから詳細に検討し、実際にエネルギーマイグレーションが起きていることを見出した。

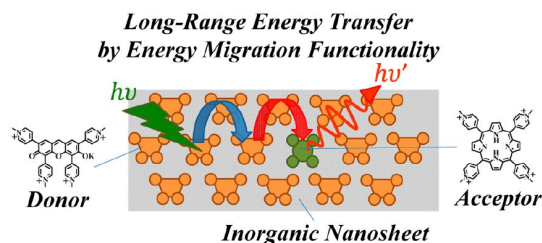


図3 エネルギーマイグレーション機能を有する高効率エネルギー移動系

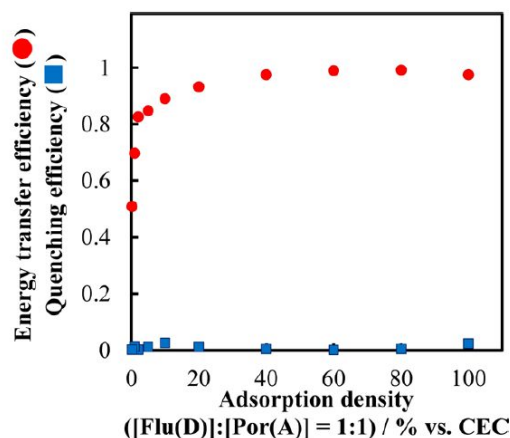


図4 吸着密度とエネルギー移動効率の関係

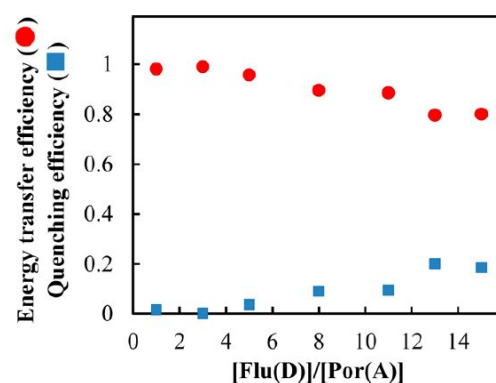
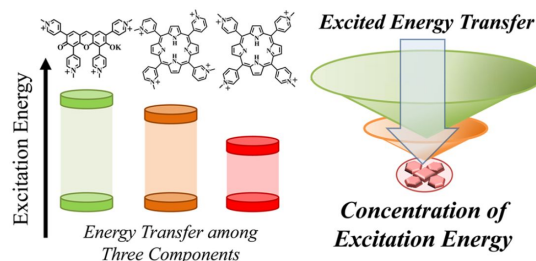


図5 ドナー-アクセプター比とエネルギー移動効率の関係

(2) 三種混合型エネルギー移動系の構築

ナノシート上に三種の色素が混在したエネルギー移動系について検討した。三種の色素は、*p*-2,4,5,7-tetrakis(*N*-methylpyridinium-4-yl)-6-potassium-oxo-3-fluorone (Fluorone), *meso*-tetra(*N*-methyl-3-pyridyl) porphine (*m*-TMPyP), *meso*-tetra(*N*-methyl-4-pyridyl)porphine (*p*-TMPyP)を用いた。三種の色素を同時に用いることで、太陽光の幅広い波長域を吸収可能となる。その吸収効率を評価する指標として本研究では、the enhancement ratio of the excitation frequency (380-780 nm)という指標を定義、提案した。その結果、光捕集系の効果によってエネルギー受容体のレイキ頻度は、2.4にも達することが明らかとなった。



〔学会発表〕(計 100 件以上のため、主要な 11 件を記す)

Enhanced Emission of Dyes on an Anionic Clay Surface: Surface-fixation Induced Emission (S-FIE), S. Takagi, T. Shimada, Asian Photochemistry Conference (APC), Nanyang (Singapore), December, 4-8 2016.

Construction of Clay-dye Membrane Aiming at Environment Responsive Light-harvesting System, H. Nishina, S. Hoshino, Y. Ohtani, T. Shimada, S. Takagi, Asian Photochemistry Conference (APC), Nanyang (Singapore), December 4-8, 2016.

Novel Photo-oxygenation Reaction with Light-harvesting Functionality Through the Active Species Transfer on the Clay Surface, S. Suzuki, D. Tatsumi, T. Tsukamoto, T. Shimada, S. Takagi, Asian Photochemistry Conference (APC), Nanyang (Singapore), December 4-8, 2016.

Surface-Fixation Induced Emission of Dyes on Inorganic nanosheets, S. Takagi, HKUST Department of Chemistry Symposium, Hong Kong (China), November 24, Invited lecture, 2016.

Surface-fixation induced emission (S-FIE) of dyes on the clay surface, S. Takagi, The 3rd Asian Clay Conference (ACC-2016), Guangzhou (China), November 20, 2016.

Enhanced emission of stilbazolium derivatives on an anionic clay surface, N. Kudo, D. Tokieda, T. Tsukamoto, T. Shimada, S. Takagi, The 3rd Asian Clay Conference (ACC-2016), Guangzhou (China), November 19-21, 2016.

How to control collision reactions on the clay surface for hydrogen production, N. Morita, Y. Ohtani, T. Shimada, S. Takagi The 1st International Symposium on Hydrogen Energy-based Society, Tokyo (Japan), August 26-27, 2016.

Unique Photochemical Behavior of Dyes on the Inorganic Surfaces and Their Application to Artificial Photosynthesis, S. Takagi, International Symposium on Novel Chemistry and Engineering, Rayong (Thailand), June 30, Invited lecture, 2016.

Sequential Energy and Electron Transfer Reaction in Organic Capsule Molecules – Inorganic Nanosheet Complexes, S. Takagi, International Symposium on Novel Chemistry and Engineering, Rayong (Thailand), June 30, Invited lecture, 2016.

Construction of Nano Structured Materials Aiming at Artificial Light

Harvesting System, S. Takagi, UK-Japan Solar Driven Fuel Synthesis Workshop: Materials, Understanding and Reactor Design, British Embassy Tokyo (Japan, Chiyoda), June 23-24, Invited lecture, 2016.

A construction of artificial light-harvesting system with energy migration functionality of xanthene derivative on the inorganic nano-sheet, Y. Ohtani, T. Shimada, S. Takagi, XXVIth IUPAC Symposium on Photochemistry, Osaka University (Osaka, Suita), April 3-8, 2016.

〔図書〕(計 2 件)

Inorganic Nanosheets and Nanosheet-Based Materials (Chapter 1.&14.), S. Takagi, Springer (2017) 542 ページ(3-32,357-362)

②二次元物質の科学 グラフェンなどの分子シートが生み出す新世界 (第 11 章 光化学の舞台としての無機ナノシート), 高木慎介, 化学同人 (2016) 224 ページ(120-125)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ : <http://www.apchem.ues.tmu.ac.jp/labs/takagi/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高木 慎介 (TAKAGI, Shinsuke)

首都大学東京・都市環境科学研究科・教授
研究者番号 : 40281240

(2) 研究分担者

嶋田 哲也 (SHIMADA, Tetsuya)

首都大学東京・都市環境科学研究科・助教
研究者番号 : 50252317