

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 7 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630497

研究課題名(和文) 新しい電荷分離・輸送機構を有する光エネルギー変換デバイスの創製

研究課題名(英文) Development of light energy conversion device with new charge separation and transportation mechanism

研究代表者

萩原 英久 (Hagiwra, Hidehisa)

九州大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：30574793

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：水の光分解活性を示すKTaO<sub>3</sub>をアセン系色素で表面修飾すると、活性が向上することを見出した。トリイソプロピルシリル (TIPS)ペンタセンで修飾したKTaO<sub>3</sub>の活性の波長依存性や蛍光スペクトル測定の結果から、アセン系色素修飾KTaO<sub>3</sub>中の電荷移動は二段階励起機構であることが推定された。さらに、アセン系色素修飾KTaO<sub>3</sub>の水分解活性と色素のエネルギー準位の関係を調べたところ、LUMOが負な色素で修飾した触媒の方が活性は高くなる傾向を示した。これらの結果から、色素内部の電荷移動よりも色素のLUMO準位からの電子移動がこの触媒では重要であり、光触媒活性に大きな影響を与えることがわかった。

研究成果の概要(英文)：The photocatalytic water splitting activity of KTaO<sub>3</sub> was improved by coating with 6,13-bis(triisopropylsilylethynyl)pentacene (TIPS-PEN). It was assumed that the charge transfer mechanism of TIPS-PEN/KTaO<sub>3</sub> was two-step excitation process from the results of fluorescence spectroscopy and the wavelength dependency of the photocatalytic activity. Furthermore, the photocatalytic activity of the dye-modified KTaO<sub>3</sub> depended on the LUMO energy level of acene dyes, and the dyes that have more positive LUMO energy level showed positive effect on the photocatalytic activity of KTaO<sub>3</sub>. These results suggest that the electron transfer from LUMO was important for the activity of the dye-modified KTaO<sub>3</sub> photocatalysts for overall water splitting.

研究分野：触媒化学、光化学

キーワード：光触媒 水の光分解 色素

1. 研究開始当初の背景

近年、地球規模の環境問題や、化石資源の枯渇等のエネルギー問題を解決するため、再生可能エネルギーからの水素製造が精力的に研究されている。光触媒による水分解は、反応系が単純で大面積化が容易であること、無尽蔵の太陽光と水から水素が製造可能であることなどから、将来的に実用化が期待されている水素製造プロセスである。水分解用の光触媒はこれまでに多くの系が検討され、GaN:ZnO 固溶体等が可視光下で水の光分解活性を示すことが報告されている。しかしながら、太陽光エネルギーの変換効率が1%以下と低く、光触媒による水分解を水素製造法として実用化するための目安である10%を超えるためには、更なる変換効率の向上を目指す必要があった。

従来の研究において、無機半導体の表面を金属錯体色素で修飾すると、水の光分解活性が向上することを見出した。この結果について詳細に検討したところ、無機半導体の光励起電子が色素へ遷移することで生じる長期の電荷分離状態に起因していることがわかった。これは、無機半導体光触媒の表面修飾によって光生成した電子と正孔を空間的に分離することで電荷分離寿命が延び、その結果として光触媒活性が向上することを示している。この手法が詳細に検討されて様々な半導体光触媒に応用されることで、光触媒を用いた水素製造プロセスの実用化の早期実現が期待される。

2. 研究の目的

本研究では、広範囲の波長の可視光エネルギーを捕集し、半導体と助触媒の間のエネルギー伝搬を担う色素を無機半導体光触媒の修飾に用い、可視域の光エネルギーを高効率に変換可能な水分解用色素-無機半導体光触媒の開発を目的とする。特に、修飾する色素として、立体相互作用とπスタッキングにより自己組織化し、高いホール/電子移動度を示すことが報告されているピストロイソプロピルシリルエチルペンタセン (TIPS ペンタセン) とその類縁化合物のアセン系色素を用い、従来の研究で金属ポルフィリンによる修飾効果が発現した Zr 添加 KTaO<sub>3</sub> (KTa(Zr)O<sub>3</sub>) を修飾することで、活性の向上効果を検討する。また、触媒内のエネルギー伝搬機構を調べ、色素修飾光触媒の水の光分解活性を向上させるのに重要な因子を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 光触媒の調製

市販の試薬は前処理無しで用いた。K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> と ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を懸濁させた水溶液を蒸発乾固した後、空气中で 900°C、10 時間焼成することで KTa(Zr)O<sub>3</sub> を調製した。得られた KTa(Zr)O<sub>3</sub> に対し、ピリジンを溶媒とする蒸発乾固法により、TIPS ペンタセン等のアセン系色素を表面に修飾した。さらに、

Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 水溶液の蒸発乾固によって Pt 助触媒を担持し、光触媒とした。

(2) 水の光分解反応

水の光分解反応は閉鎖循環系反応装置を用い、Ar ガスをキャリアーガスとして循環させた。純水 30ml に光触媒 (50 mg) を懸濁後、マグネチックスターラーで攪拌し、pH が 11 となるように KOH を添加した後、300W Xe ランプを外部より照射した。生成した気体は TCD ガスクロマトグラフを用いて分析した。

(3) 各種分光測定

吸収スペクトル測定には、紫外可視吸光度計 (HITACHI, U-3310) を、蛍光スペクトル測定には蛍光光度計 (Shimadzu Corp., RF-5300PC) を用いた。

4. 研究成果

(1) 光触媒活性に与える色素修飾の効果

本研究で用いたアセン系色素を Fig. 1 に、アセン系色素で修飾した KTa(Zr)O<sub>3</sub> 光触媒の紫外可視吸収スペクトルを Fig. 2 にそれぞれ示した。

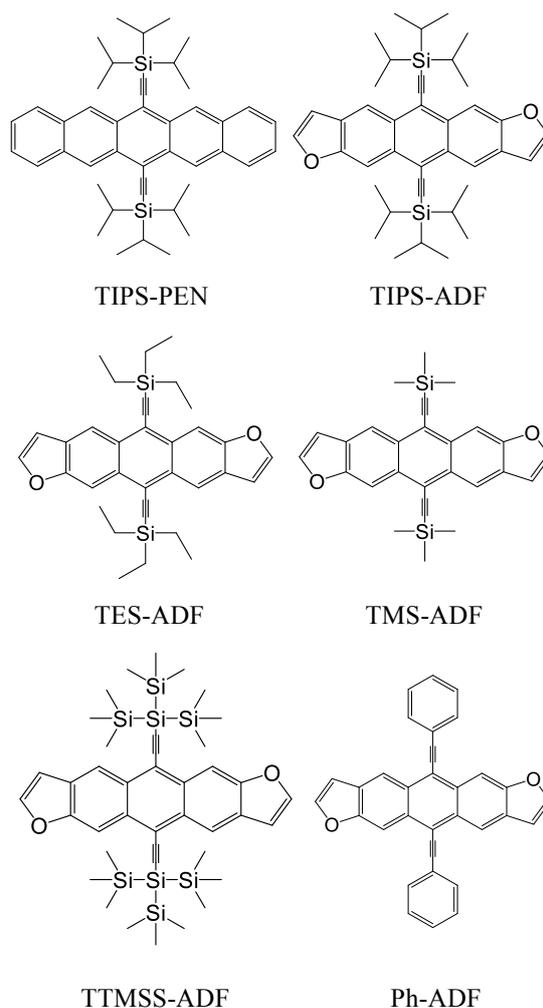


Fig. 1 Molecular structure of modification dyes used in this study.

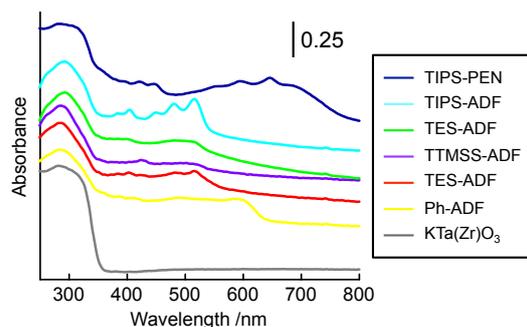


Fig. 2 UV-vis spectra of dye-modified  $\text{KTa}(\text{Zr})\text{O}_3$  photocatalysts.

色素修飾していない  $\text{KTa}(\text{Zr})\text{O}_3$  の吸収端は 350 nm 付近であり、 $\text{KTaO}_3$  のバンドギャップエネルギーの文献値である約 3.6 eV と良く一致した。一方、アセン系色素で修飾した触媒は、いずれの色素を用いた場合も可視光領域にブロードな光吸収を示した。本研究に用いたアセン系色素は、有機溶媒中では鋭い吸収ピークを示すことから、アセン系色素は  $\text{KTa}(\text{Zr})\text{O}_3$  上で凝集状態であることが示唆された。これらの触媒を用いて、水の光分解反応を行った。Table 1 に、アセン系色素で修飾した  $\text{KTa}(\text{Zr})\text{O}_3$  の水の光分解活性を示した。

Table 1. Dye modification effect on the water splitting activity of  $\text{KTa}(\text{Zr})\text{O}_3$  photocatalysts.<sup>a</sup>

Dye	Formation rate / $\mu\text{mol h}^{-1}$		Ratio ( $\text{H}_2/\text{O}_2$ )
	$\text{H}_2$	$\text{O}_2$	
TIPS-PEN	96.3	47.6	2.0
Ph-ADF	88.8	45.4	2.0
TMS-ADF	85.2	27.2	3.1
TES-ADF	77.3	29.3	2.6
TTMSS-ADF	76.6	35.7	2.2
TIPS-ADF	73.9	36.1	2.1
None	6.9	2.4	2.9

<sup>a</sup>Catalyst:  $\text{PtO}_x$  (0.2 wt%)/Dye (0.8 wt%)/ $\text{KTa}(\text{Zr})\text{O}_3$ , 50 mg; Light source : 300 W Xe lamp (Full arc).

$\text{KTa}(\text{Zr})\text{O}_3$  の伝導帯準位は水素の生成準位よりも 0.2 V 程度負であると報告されており、バンドギャップは約 3.6 eV であることから、一段階励起で水を光分解することが可能なバンド構造を有している。そのため、色素修飾していない  $\text{Pt}/\text{KTa}(\text{Zr})\text{O}_3$  でも水の光分解反応が進行した。一方、アセン系色素で  $\text{KTa}(\text{Zr})\text{O}_3$  表面を修飾することで、水の光分解活性は向上した。光触媒活性に与える ADF 色素の分子構造の影響に着目すると、嵩高い TTMSS や TIPS を構造内に有する ADF 色素よりも、Ph や TMS 等を有する色素の方が活性の向上効果が高いことが分かる。また、同じ TIPS を置換基に有する TIPS-PEN と

TIPS-ADF にも修飾効果に大きな差が生じたことから、 $\text{KTa}(\text{Zr})\text{O}_3$  の水分解活性を向上させる要因が存在することが示唆された。このように、アセン系色素による表面修飾は  $\text{KTa}(\text{Zr})\text{O}_3$  の水分解活性の向上に有効な手法であることが明らかとなった。

## (2) TIPS-PEN 修飾 $\text{KTa}(\text{Zr})\text{O}_3$ 触媒の電荷移動機構の検討

アセン系色素で修飾した  $\text{KTa}(\text{Zr})\text{O}_3$  触媒中の電荷移動機構の解明を目的として、検討した中で最も高い活性が得られた TIPS-PEN 修飾触媒について詳細に検討した。Fig.3 には、TIPS-PEN 修飾  $\text{KTa}(\text{Zr})\text{O}_3$  光触媒の蛍光スペクトルを示した。

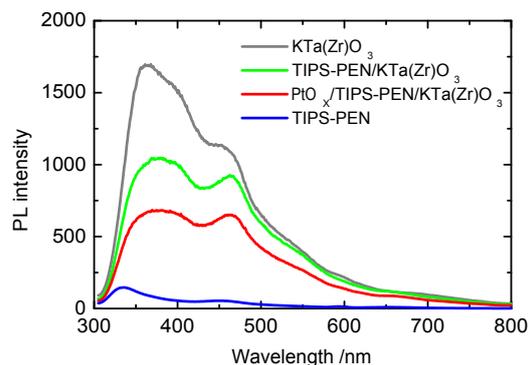


Fig. 3 Fluorescence spectra of  $\text{KTa}(\text{Zr})\text{O}_3$  photocatalysts modified with TIPS-PEN. Excitation wavelength: 295 nm.

$\text{KTa}(\text{Zr})\text{O}_3$  のバンド間の発光に由来すると見られる 380 nm 付近の蛍光は、TIPS-PEN で表面修飾することで強度が減少し、Pt 助触媒を担持することでさらに減少した。これらの結果は、 $\text{KTa}(\text{Zr})\text{O}_3$  から TIPS-PEN、TIPS-PEN から Pt 助触媒へと励起エネルギーが伝搬していることを示唆している。さらに Table 2 には、TIPS-PEN 光触媒の水分解活性の照射光波長依存性について調べた結果を示す。

Table 2. Wavelength dependency of the photocatalytic activity of TIPS-PEN/ $\text{KTa}(\text{Zr})\text{O}_3$  for water splitting.

Light 1 <sup>a</sup>	Light 2 <sup>b</sup>	Formation rate / $\mu\text{mol h}^{-1}$	
		$\text{H}_2$	$\text{O}_2$
UV ( $\lambda=300\text{nm}$ )	Vis ( $\lambda>610\text{nm}$ )	1.8	0.9
UV ( $\lambda=300\text{nm}$ )	None	1.1	0.4
None	Vis ( $\lambda>610\text{nm}$ )	0.0	0.0

<sup>a</sup>Light 1: 300W Xe lamp with 300 nm band-pass filter, <sup>b</sup>Light 2: 300W Xe lamp with 610 nm long-pass filter, Cat.:  $\text{PtO}_x$ (0.2wt%)/TIPS-PEN(0.8wt%)/ $\text{KTa}(\text{Zr})\text{O}_3$ .

TIPS-PEN 修飾  $\text{KTa}(\text{Zr})\text{O}_3$  に 610 nm より長波長域の可視光を照射した場合、水の光分解反応は進行しなかった。一方、300 nm の紫外光

下での結果と比較すると、300 nm の紫外光と 610 nm 以上の可視光を同時に照射することで、高い気体生成速度が得られた。この結果は、色素が可視光を吸収・励起することで  $\text{KTa}(\text{Zr})\text{O}_3$  の光触媒活性が向上することを示しており、TIPS-PEN 修飾  $\text{KTa}(\text{Zr})\text{O}_3$  中の電荷移動機構が  $\text{KTa}(\text{Zr})\text{O}_3$  と TIPS-PEN の二段階励起であることを示唆している。

### (3)アセン系色素の修飾効果に影響を与える因子の検討

$\text{KTa}(\text{Zr})\text{O}_3$  の活性に与えるアセン系色素の修飾効果について検討するため、DFT 計算を用いて色素凝集体中の電子移動の再配列エネルギーを算出した。Table 3 には、B3LYP/6-31G(d, p)レベルで計算した際のアセン系色素の再配列エネルギーを示した。さらに Fig. 4 には、算出されたアセン系色素の再配列エネルギーと光触媒活性の関係をまとめた。

Table 3 Reorganization energy of TIPS-pentacene and anthracenodifuran derivatives.

Dye	$\lambda$ /meV
TIPS-PEN	200
Ph-ADF	206
TMS-ADF	299
TES-ADF	-*
TTMSS-ADF	291
TIPS-ADF	190

B3LYO/6-31G(d, p), \*Error.

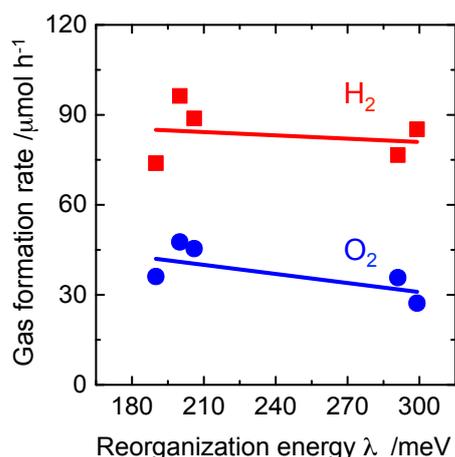


Fig. 4 Relationship between the reorganization energy of acene dyes and the photocatalytic activity of the dye-modified  $\text{KTa}(\text{Zr})\text{O}_3$  photocatalysts.

Fig. 4 に示すように、アセン系色素の再配列エネルギーと気体生成速度の間に相関は見られなかった。この結果は、色素凝集体内部の電荷移動の起こりやすさに差はあるものの、 $\text{KTa}(\text{Zr})\text{O}_3$  の光触媒活性を左右するほど

大きな影響を及ぼす因子ではないことを示唆している。

次に、アセン系色素のエネルギー準位と光触媒活性の関係について調べるため、サイクリックボルタンメトリーと分光測定から、今回用いた色素の HOMO と LUMO の準位を見積った。Fig. 5 と 6 には、光触媒活性と HOMO 準位、LUMO 準位のエネルギーの関係をそれぞれ示した。

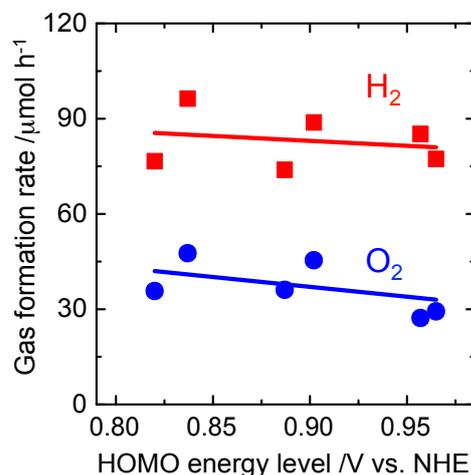


Fig. 5 Relationship between the HOMO energy levels of acene dyes and the photocatalytic activity of the dye-modified  $\text{KTa}(\text{Zr})\text{O}_3$  photocatalysts.

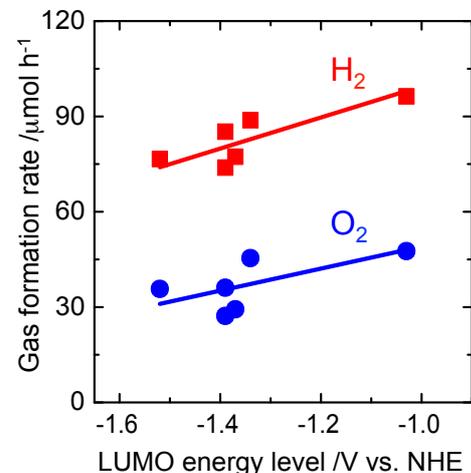


Fig. 6 Relationship between the LUMO energy levels of acene dyes and the photocatalytic activity of the dye-modified  $\text{KTa}(\text{Zr})\text{O}_3$  photocatalysts.

光触媒活性と HOMO のエネルギー準位との間には相関が見られなかった一方で、LUMO 準位が貴な色素で修飾した触媒の方が、水分解活性が高くなる傾向を示した。従来の研究において、ポルフィリン系色素を用いた際にも、 $-0.6$  V vs. NHE 付近に LUMO のエネルギー準位を有する色素が高い色素修飾効果を示したことから、アセン系色素においても同様の傾向を示す可能性がある。二段階励起型の色素修飾光触媒における水の光分解では、

励起電子の還元能と酸化物半導体への電子注入確率が LUMO のエネルギー準位によって変化し、活性に影響を与えらる。よって、本研究においては LUMO のエネルギー準位が貴な色素を用いることで、アセン系色素修飾  $\text{KTa}(\text{Zr})\text{O}_3$  の水分解活性が向上したと考えられる。色素の有する LUMO のエネルギー準位が最適値を超えるとポルフィリンの場合と同様に活性は低下すると推測されるが、本研究で用いたアセン系色素の分子構造上の違いは置換基のみであったため、エネルギー準位の違いも小さく、最適値を確認するには至らなかった。しかしながら、アセン系色素の LUMO のエネルギー準位が  $\text{KTa}(\text{Zr})\text{O}_3$  の光触媒活性に大きな影響を与える要因であることを見出した。

以上より、アセン系色素による表面修飾は  $\text{KTa}(\text{Zr})\text{O}_3$  の光触媒活性の向上に正の効果をもたらすことを見出した。アセン系色素修飾  $\text{KTa}(\text{Zr})\text{O}_3$  は二段階の光励起機構で水分解反応が進行すると推測され、LUMO のエネルギー準位が貴のアセン系色素の方が  $\text{KTa}(\text{Zr})\text{O}_3$  の光触媒活性の向上に効果的であることが分かった。

#### 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 3 件)

① 萩原英久、東航平、渡邊源規、柿木亮太、伊田進太郎、石原達己、 $\text{KTaO}_3$  光触媒の水分解活性に与えるポルフィリンの分子構造の効果、*Catalysts*、査読有、3 巻、2016、42  
DOI: 10.3390/catal6030042

② 渡邊源規、土井康嵩、萩原英久、A. Staykov、伊田進太郎、松本泰輔、新名主輝男、石原達己、アントラセノジフラン誘導体の合成と構造、物性、電気化学特性に与える置換基の効果、*The Journal of Organic Chemistry*、査読有、80 巻、2015、9159-9166  
DOI: 10.1021/acs.joc.5b01525

③ 渡邊源規、萩原英久、緒方雄大、A. Staykov、S. R. Bishop、N. H. Perry、Y. J. Chang、伊田進太郎、田中敬二、石原達己、カルバゾール系色素で増感した光触媒による可視光水素生成に与えるアルコキシ鎖の影響、*Journal of Materials Chemistry A*、査読有、43 巻、2015、21713-21721  
DOI: 10.1039/c5ta04991a

[学会発表] (計 21 件)

① 萩原英久、東航平、伊田進太郎、石原達己、アセン系色素で修飾した  $\text{KTaO}_3$  による水の光完全分解、第 25 回日本 MRS 年次大会、2015

年 12 月 8 日～10 日、横浜市開港記念会館他

② 柿木亮太、東航平、土井康嵩、渡邊源規、萩原英久、伊田進太郎、石原達己、水の光完全分解における光触媒へのアセン系色素の修飾効果、日本化学会第 95 春季年会、2015 年 3 月 26 日～29 日、日本大学船橋キャンパス

③ 東航平、萩原英久、渡邊源規、酒井孝明、伊田進太郎、石原達己、アセン系色素で修飾した  $\text{KTaO}_3$  系光触媒による水の光完全分解、第 115 回触媒討論会、2015 年 3 月 23 日～24 日、成蹊大学

④ 土井康嵩、渡邊源規、萩原英久、伊田進太郎、石原達己、新規ジフラノアントラセン類の合成と構造、物性、第 51 回化学関連支部合同九州大会、2014 年 6 月 28 日、北九州国際会議場

[その他]

ホームページ等

<http://www.cstf.kyushu-u.ac.jp/~ishihara-lab/>

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

萩原 英久 (HAGIWARA, Hidehisa)

九州大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：30574793