

ノート

π 共役系分子と無機系量子ドットの機能性複合体の開発

藤巻 康人^{*1)} 渡辺 洋人^{*1)} 染川 正一^{*1)} 林 孝星^{*1)}

Development of functional composites using inorganic quantum dots and π -conjugate molecules

Yasuto Fujimaki^{*1)}, Hiroto Watanabe^{*1)}, Shouichi Somekawa^{*1)}, Kosei Hayashi^{*1)}

キーワード: 量子ドット, π 共役系分子, 電荷移動遷移, 可視光応答

Keywords: Quantum dot, π -conjugate molecule, Charge transfer transition, Visible light harvesting

1. はじめに

近年, 太陽光エネルギーの変換材料の一つとして, 二酸化チタン (TiO_2) に代表される遷移金属酸化物を用いた光触媒の開発が求められている。しかしながら, 一般的に還元活性が低いことや, 高いエネルギーをもつ紫外光でしか動作しないことなどが問題となり, 広範な普及への障害となっている。特に, 太陽光線の大半を占めながらも低エネルギーである可視光で動作することは, 太陽光エネルギーの有効利用の観点からも重要な要件であると言える。

本研究では, これらの問題を解決する新しい光触媒材料として, π 共役系分子と無機系量子ドットによる複合体の開発を目的とした。 π 共役系分子は, 分子構造の制御や官能基導入によってさまざまなエネルギー準位をとることが可能で, 光エネルギーの受け手として適している。一方, 遷移金属を用いた無機系量子ドットは量子サイズ効果により高い伝導帯準位を有するため, 高い還元活性を發揮できる。したがって, これらを組み合わせることにより, 可視光で高い還元活性を發揮する新しい光触媒材料の開発が可能になると考えられる。光触媒はエネルギー材料としてだけでなく, 環境浄化や悪臭防止など身近な環境でも製品化が進められており, こうした新しい光触媒材料の開発は, 多岐にわたる産業界の飛躍的な発展への寄与が期待できる。

2. 実験方法

2.1 試料および測定装置 π 共役系分子には, ベンゼンおよびナフタレンの各種誘導体を用いた。無機系量子ドットの原料には, 紫外光でのみ活性を示す TiO_2 を用いた。その他, 実験に使用した試薬はすべて高純度の市販品を精製することなく用いた。

紫外可視吸収スペクトルは, 絶対 PL 量子収率測定装置

C9920-02G (浜松ホトニクス株式会社製) の吸収計測モードによって, 300 ~ 900 nm の領域のスペクトルを測定した。

2.2 TiO_2 量子ドットの作製 ナノ細孔をもつ多孔質シリカ (SMPS: スーパーマイクロポーラスシリカ) を鑄型とした浸漬法⁽¹⁾によって, TiO_2 量子ドットを作製した。すなわち, 平均細孔径約 2.6 nm の SMPS に 20% 塩化チタン水溶液を浸漬させ, ろ過水洗後, 600°C で焼成することでシリカ細孔内に TiO_2 量子ドットを生成させた。

2.3 π 共役系分子- TiO_2 量子ドット複合体の作製 SMPS 細孔内に生成した TiO_2 量子ドットを, 種々の官能基をもつ π 共役系分子の飽和ベンゼン溶液に浸漬させ, 複合体形成に伴う発色の様子を目視で観察した。浸漬溶液を密閉したまま室温で最長 6 時間静置し, その時点での色変化を複合体形成の可否の最終判断とした。複合体を内包した SMPS は, ベンゼンおよびアセトンを用いて数回洗浄し, 室温で真空乾燥した。

3. 結果および考察

3.1 π 共役系分子- TiO_2 量子ドット複合体の形成 π 共役系分子と TiO_2 量子ドット, およびそれらの複合体におけるバンド構造の模式図を図 1 に示す。 π 共役系分子の最高被占軌道 (HOMO) から TiO_2 量子ドットの伝導帯準位への電荷移動 (CT: Charge Transfer) 遷移は, 可視領域の光吸収を生じさせる。したがって, もともと可視領域に光吸収のない π 共役系分子を利用すれば, 複合体形成の可否は発色の有無で判断できる。

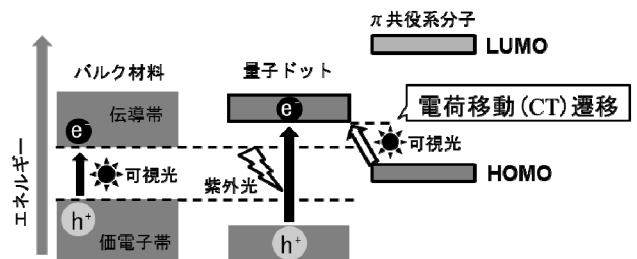


図 1. バンド構造の模式図

事業名 平成 26 年度 基盤研究
*1) 先端材料開発セクター

実際に複合体形成による CT 遷移の発現の調査結果を表 1 に示した。色素増感太陽電池における TiO_2 表面への複合体に関する先行研究ではカルボキシ基を有する色素が汎用されている⁽²⁾ことから、本研究では単純な分子構造を有する安息香酸との複合体を出発点として、各種官能基や分子構造との相関関係を調査した。

カルボキシ基やハロゲン基、官能基を持たない π 共役系分子では可視光吸収は観測されなかったが、水酸基をもつ π 共役系分子では可視光吸収が観測された。 TiO_2 量子ドット表面への水酸基の配位⁽³⁾によって複合体が形成され、CT 遷移が発現したと考えられる。特にフェノール性水酸基が 2 つ以上の分子、かつそれらが隣接する位置にある分子では、極めて迅速に可視光吸収が観測され、この部分構造が TiO_2 量子ドットとの複合体形成に有利に働いていると考えられる。

表 1. π 共役系分子- TiO_2 量子ドット複合体における複合体形成の可否

π 共役系分子	複合体形成
安息香酸	×
フタル酸	×
フェナントレン	×
コラニユレン	×
フェノール	○
カテコール	◎
レゾルシノール	○
ヒドロキノ	○
ピロガロール	◎
2,3-ジヒドロキシナフタレン	◎
2,3-ビス (ヒドロキシメチル) ナフタレン	△
<i>o</i> -ジクロロベンゼン	×

×: CT 遷移が発現しない △: CT 遷移発現まで 1 分以上かかる
○: 1 分以内に CT 遷移が発現する ◎: 数秒以内に CT 遷移が発現する

3.2 TiO_2 量子ドットの物性 SMPS 細孔内に生成した TiO_2 量子ドットの紫外可視吸収スペクトルを測定した(図 2 の実線)。吸収端の波長より、バンドギャップは約 3.3 eV であり、有効質量近似より算出した TiO_2 量子ドットのサイズは約 1.4 nm と見積もられた。

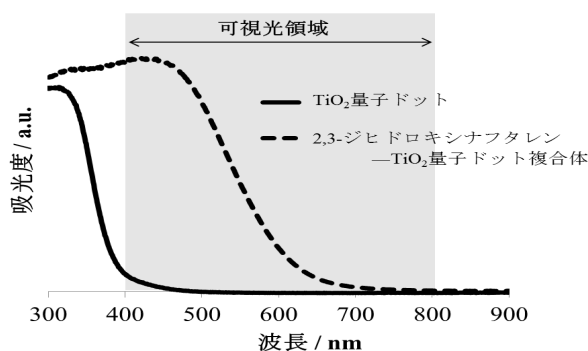


図 2. TiO_2 量子ドットと 2,3-ジヒドロキシナフタレン- TiO_2 量子ドット複合体の紫外可視吸収スペクトル

3.3 複合体の紫外可視吸収スペクトル 目視で可視光吸収が観測された π 共役系分子のうち、飽和ベンゼン溶液を滴下してから、最も迅速に可視光吸収が観測された 2,3-ジヒドロキシナフタレンとの複合体について、紫外可視吸収スペクトルを測定した(図 2 の破線)。複合体は、400~600 nm にも及ぶ大きな可視光領域の吸収が生じており、このとき実際の複合体は橙色を示していた。

4. まとめ

π 共役系分子と TiO_2 量子ドットの複合体実験を行い、複合体の形成にはフェノール性水酸基を隣接する位置に有する分子構造が有効であることがわかった。特に、2,3-ジヒドロキシナフタレンと TiO_2 量子ドットの複合体は、CT 遷移に伴う大きな可視光吸収を有していた。先行研究の結果⁽³⁾から、2,3-ジヒドロキシナフタレンは TiO_2 量子ドット表面に配位していると考えられるため、SMPS 細孔内の複合体は図 3 に示すような状態で存在していると考えられる。本研究の成果を活用し、今後は可視光応答型の光触媒材料などの開発を進めていく予定である。

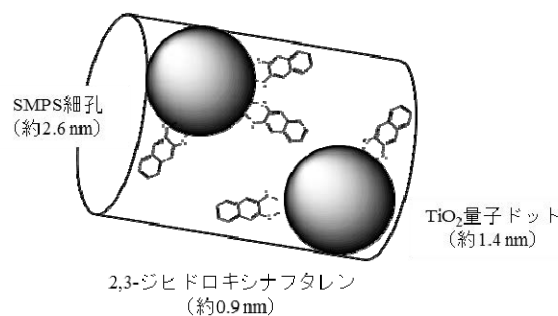


図 3. 2,3-ジヒドロキシナフタレン- TiO_2 量子ドット複合体のモデル図

謝辞

本研究の実施にあたりご協力いただいた慶應義塾大学理工学部応用化学科材料化学研究室 今井宏明教授、緒明佑哉准教授に厚く御礼申し上げます。

(平成 28 年 6 月 28 日受付, 平成 28 年 7 月 27 日再受付)

文 献

- (1) Hiroto Watanabe, Kenji Fujikata, Yuya Oaki and Hiroaki Imai: "Band-gap expansion of tungsten oxide quantum dots synthesized in sub-nano porous silica", Chem. Commun., Vol.49, pp.8477-8479 (2013)
- (2) Peng Wang, Bernard Wenger, Robin Humphry-Baker, Jacques-E. Moser, Joel Teuscher, Willi Kantlehner, Jochen Mezger, Edmont V. Stoyanov, Shaik M. Sakeeruddin and Michel Gratzel: "Charge Separation and Efficient Light Energy Conversion in Sensitized Mesoscopic Solar Cells Based on Binary Ionic Liquids", J. Am. Chem. Soc., Vol.127, pp.6850-6856 (2005)
- (3) Shaozheng Hu, Fayun Li, and Zhiping Fan: "Preparation of Dihydroxy Naphthalene/ TiO_2 Complex via Surface Modification and Their Photocatalytic H_2 Production Performances Under Visible Light", Bull. Korean Chem. Soc., Vol.34, p.7 (2013)