



Title	Studies on Organic Semiconductor Nanoparticles and Their Application to Visible-Light-Responsive Photocatalysts
Author(s)	張, 帥
Citation	大阪大学, 2011, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/59239">https://hdl.handle.net/11094/59239</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> 大阪大学の博士論文について <a href="#"></a> をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名	張 帥 (Shuai Zhang)
博士の専攻分野の名称	博士 (工学)
学位記番号	第 24944 号
学位授与年月日	平成 23 年 9 月 20 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科環境・エネルギー工学専攻
学位論文名	Studies on Organic Semiconductor Nanoparticles and Their Application to Visible-Light-Responsive Photocatalysts (有機半導体ナノ粒子とその可視光応答光触媒への応用に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 乗松 孝好  (副査) 教授 猿倉 信彦 准教授 長友 英夫 東京工業大学資源化学研究所准教授 長井 圭治

## 論文内容の要旨

In this thesis, fabrication of organic semiconductor nanoparticles and their applications to photocatalysts for decomposition of several organic compounds were described. The studies included 1) the development of several kinds of organic semiconductor nanoparticles such as biphasic and donor-acceptor (D-A) supramolecular nanoparticles; 2) their application to visible-light-responsive photocatalysts for decomposition of organic compounds; 3) the development of porous adsorbent material of photocatalysts, composed of multifunctional monodisperse polymer spheres.

**1) Photoelectrochemical and photocatalytic properties of biphasic organic p- and n-type semiconductor nanoparticles fabricated by a reprecipitation process**

The organic semiconductor nanoparticles composed of C<sub>60</sub> and partly hydrolyzed aluminum phthalocyanine chloride (denoted as AlPc) were successfully fabricated by a wet-process—reprecipitation, in which a mixed N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) solution of C<sub>60</sub> and aluminum phthalocyanine chloride (AlPcCl) was injected into water. The characterizations showed that the composite nanoparticles contained biphasic crystalline structure—C<sub>60</sub> and AlPc crystalline, probably due to lack of interaction between C<sub>60</sub> and AlPcCl molecules in NMP. Furthermore, they even exhibited p-n junction like photoelectrochemical polarity in comparison with vapor deposited C<sub>60</sub> or/and AlPcCl films on ITO, indicating that p-n junction might be formed. Finally, the nanoparticles were used as photocatalysts to decompose several organic compounds to CO<sub>2</sub>, and the composite showed better performance than either the C<sub>60</sub> or the AlPc nanoparticles, which demonstrated that p-n junction might be utilized to enhance photocatalytic activity.

**2) Organic semiconductor nanoparticles with heterojunctions composed of fullerene C<sub>60</sub> and zinc phthalocyanine and their application to visible-light-responsive photocatalysts**

Composite nanoparticles composed of fullerene C<sub>60</sub> and zinc phthalocyanine (ZnPc) were successfully

synthesized by injecting their mixed NMP solution into water. The nanoparticles had donor-acceptor (D-A) supramolecular structures according to charge-transfer (CT) absorption band of the mixed NMP solution due to  $\pi$ - $\pi$  interaction between C<sub>60</sub> and ZnPc molecules and superior photoanodic current of the composite nanoparticles. The nanoparticles were used as visible-light-responsive photocatalysts without bias potential to decompose organic compounds to CO<sub>2</sub>, and heterojunctions were proved to be critical to enhance the photocatalytic activity of the nanoparticles.

**3) Donor-acceptor nanoarchitecture composed of fullerene C<sub>60</sub> and metal-free phthalocyanine for application to photocatalysts**

In this chapter, the composite nanoparticles composed of fullerene C<sub>60</sub> and metal-free phthalocyanine (H<sub>2</sub>Pc) or the pristine C<sub>60</sub> nanoparticles were prepared by a reprecipitation method, although the only H<sub>2</sub>Pc nanoparticles were not obtained by this method, probably due to extreme low solubility of H<sub>2</sub>Pc in NMP. The characterizations demonstrated that the composite nanoparticles consist of D-A structure because of  $\pi$ - $\pi$  interaction between C<sub>60</sub> and H<sub>2</sub>Pc in NMP. The obtained nanoparticles combined with Nafion were used as photocatalysts to decompose trimethylamine (TMA). The composite nanoparticles show better performance to decompose TMA than blank Nafion or the Nafion containing C<sub>60</sub> nanoparticles under visible-light. However, they could not decompose TMA to CO<sub>2</sub>, and showed poor activity to remove TMA continuously.

**4) Pristine simple organic semiconductor nanoparticles as visible-light-responsive photocatalysts**

Pristine C<sub>60</sub> nanoparticles and platinum deposited C<sub>60</sub> nanoparticles (Pt-C<sub>60</sub>) were prepared successfully by a reprecipitation method and following photodeposition method. The size of the deposited Pt nanoparticles could be controlled by the ratio of loading Pt amount to C<sub>60</sub> nanoparticle amount. Besides, photocatalytic properties of the C<sub>60</sub> and Pt-C<sub>60</sub> nanoparticles were studied. The Pt-C<sub>60</sub> nanoparticles showed better activity to decompose several organic compounds to CO<sub>2</sub> than that of the C<sub>60</sub> nanoparticles under visible-light.

**5) Porous polymer matrix composed of multifunctional monodisperse spheres for potential application to adsorbent material of photocatalysts**

A facile and rapid method for synthesis of a number of monodisperse polymer and copolymer spheres with different cross-linkage and functional surfaces was introduced. The high cross-linked spheres with carboxyl groups on their surface were useful for fabrication of porous and regular polymer matrix with good stability to organic solvents, which may be used as adsorbent for amine capture. Based on this method, we also prepared organic dye doped polymer spheres by swelling, and they have the potential to be combined with semiconductors for the application to dye-sensitized photocatalysts.

In conclusion, we investigated fabrication of several kinds of organic semiconductor nanoparticles and their application to visible-light-responsive photocatalysts, and indicated that p-n junction and D-A supramolecular structure could enhance the organic semiconductors' photocatalytic activity for decomposition of organic compounds through inducing more efficient charge separation than the mono component organic semiconductor. In addition, compared to the reported inorganic photocatalysts, the organic photocatalysts herein had predominance in visible-light-response, which could response to the full spectrum of visible-light. To further increase the activity of the photocatalysts, porous and stable polymer matrix as adsorbent for amine capture was also studied. The present research would open a new research direction for visible-light-responsive photocatalysts.

本論文では湿式法によるナノ粒子の合成とその光機能に関して述べられている。中でも有機半導体ナノ粒子を湿式法で p-n 接合化させる方法の開発とその光触媒としての機能が中心的に研究されている。光触媒の分野は 1960 年代後半に発見された酸化チタンによる紫外光誘起水分解、本多-藤嶋効果に端を発し、現在では汚濁物質の分解を始めとした、セルフクリーニング機能が実用的に用いられている。大量の汚濁物質を分解したり、屋内で使用するために可視光応答光触媒の開発が盛んに行われている。一方で有機半導体薄膜太陽電池は全可視光応答の次世代高効率フレキシブル軽量太陽光発電素子として盛んに研究されており、太陽光エネルギーの変換効率が 10% に迫っている。この有機太陽電池の構成要素である有機半導体 p-n 接合体をそのまま光触媒として活用する試みが大阪大学から始まっており、透明吸着材上に有機 p 型、n 型半導体を蒸着し複合させた、全可視光応答型有機光触媒がごく最近報告されている。本論文では、蒸着法を用いない簡便なプロセスで p-n 接合を形成させ光触媒化させる研究について述べられている。

第 1 章では、緒言として有機半導体 p-n 接合の諸機能が総説されており、実用化レベルにある有機電界発光デバイスから、有機半導体レーザー、有機 FET、有機薄膜太陽電池、センサー、光触媒に至るまで俯瞰されている。また、ナノ粒子化する際に発現される量子サイズ効果や、ナノ粒子の合成の先行研究についてもまとめられている。

第 2 章では、ナノ粒子の中でも、とくに、有機半導体のナノ粒子化の新技术の開発と、その結果新規に合成可能となった有機半導体ナノ粒子 p-n 接合体の合成方法と詳細なキャラクタリゼーションに関して論述されている。p 型半導体として、アルミニウムフタロシアニンが、n 型半導体としてフラレンが用いられている。紫外可視吸収、赤外吸収、x 線回折、TEM、SEM によるキャラクタリゼーションにより、得られたナノ粒子はバルクと同型であることがしめされている。良溶媒から貧溶媒に混合させることによりナノ粒子化させる再沈殿法による有機半導体ナノ粒子の合成は既知のものだが、先行研究では、非極性の良溶媒から極性の貧溶媒に混合させているのに対して、本論文では、極性の良溶媒溶液から水に混合させるという新規方法が取られている。この溶媒効果についての比較も十分に議論され、新方法により、p 型粒子と n 型粒子が分離結合する形態が得られたと考察している。さらにそのナノ粒子の電気化学的な酸化還元特性について可視光照射下において、また酸化剤や還元剤の存在下において検討し、p 型、n 型、さらには p-n 接合を特徴とする光電気化学的挙動が現れることを実験的に示すと共に、先行研究である蒸着膜の p-n 接合電極の電気化学と比較した考察を行い、ナノ粒子においても p-n 接合の形成が起こることを結論づけている。さらに、ここで合成された p-n 接合ナノ粒子が光触媒として働くことをトリメチルアミンの酸化反応を例に示している点は、有機半導体を湿式法で光触媒化できることを初めて示したものであり、特筆に値する。応答する波長領域が全可視光に渡っている点や、 $20\text{mW}/\text{cm}^2$  という屋外光強度の可視光で光触媒作用が見られる点は、応用的観点から見ても重要であると評価できる。

第 3 章および 4 章では、それぞれ、p 型半導体に亜鉛フタロシアニンと無金属フタロシアニンが用いられている。N 型半導体はフラレンである。これらの場合には、フタロシアニンは良溶媒においても溶媒和よりもフタロシアニン分子間相互作用が強く、二量体を形成している。また、フラレンとの N-メチルピロリジノン混合溶媒から水への再沈殿により得られたナノ粒子は、p-n 接合を形成せず、フタロシアニンとフラレンが交互積層した電荷移動錯体結晶を形成することがあきらかとなった。これらの電荷移動錯体結晶も p-n 接合同じように複合化することで光触媒効率が増強されることが、トリメチルアミン、N-メチルピロリジノン、アルデヒド類、メルカプトエタノールの光触媒参加による  $\text{CO}_2$  生成により明らかとされている。ただし、p-n 接合体よりも効率が劣ることが示唆されている。

また第 5 章ではフラレンナノ粒子そのものの光触媒特性が実験的にしらべられ、先行研究同様の光触媒挙動が再現されている。また、第 2 章-第 5 章で述べられている、フタロシアニンとの複合体よりも光触媒効率が劣ることが確認されている。

第 6 章では、100 nm 程度の高分子ナノ粒子の合成とその凝集体のフォトニッククリスタルとしての機能が述べられている。類似の研究は多いが、ここではナノ粒子間の空隙に有機色素を含浸させて、捕集した光を効率的に利用することを意図しているところが新規であり、第 2 章-第 5 章で示した 10 nm 程度の半導体ナノ粒子を空隙に複合化させることが可能なデザインとなっている。この章で述べられている方法もすべて湿式法でなされている点も、合成上の

特徴である。

以上のように、本論文では、有機半導体ナノ粒子 p-n 接合体や電荷移動錯体ナノ粒子の湿式法合成法とそのキャラクタリゼーションが検証されると共に、それらが自然光利用型光触媒として求められている全可視光応答型高効率光触媒として作用することが示されている。後者は、従来の光触媒がなしえなかったこととして特筆すべき進歩である。また、p-n 接合の存在が高効率化に寄与することをアルミニウムフタロシアニンを例にした場合を例に明らかにされている点は、世界的にも先駆的な取り組みを系統的に研究していると位置づけることができる。新規、安価で再現性の良い有機半導体ナノ粒子の p-n 接合化、合成プロセスを開発した意義は学術的にも産業応用的にも重要である。合成されたナノ粒子が p-n 接合体として作用して可視光応答型光触媒として水中の汚濁物質の酸化分解に用いることができる点を学術的に明らかにしていることは重要である。以上の学術的貢献により、本論文は博士（工学）の博士論文として価値あるものとして認める。