

π 共役系有機ナノ結晶を用いた可視光エネルギー変換

(東北大多元研) 小野寺 恒信

【序】従来の一次エネルギー消費は、賦存量に限りがある化石資源に依存していることから、ほぼ無尽蔵とも言える太陽光エネルギー変換に対する期待は大きい。特に、TiO₂ 光触媒の発表を契機として、無機結晶を用いた光エネルギー変換が活発に進められており、近年は太陽電池などπ共役系高分子材料にも裾野が広がられている。しかし、一般にπ共役系高分子材料はアモルファスか低結晶状態で用いられることが多く、これは高分子の結晶化にはエントロピー的不利を伴うことが原因である。一方、我々はπ共役系高分子であるポリジアセチレン (PDA) をナノ結晶化する技術 (再沈法) を独自に開発し、PDA ナノ結晶が光触媒活性を示す知見を得ていた (T. Onodera et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **2007**, *46*, L336.)。すなわち、π共役系高分子は可視域に鮮やかな吸収を示すとともに、無機材料に比べて光吸収係数が大きいという長所を持ち、結晶として用いることが出来れば、荷電キャリアの失活を抑制した高効率な可視光エネルギー変換が期待できると考えた。そこで本研究では、PDA ナノ結晶の光触媒活性を銀イオンの光電析および色素の光退色実験により明らかにした。

【実験】ジアセチレン (DA) には 1,6-di(*N*-carbazolyl)-2,4-hexadiyne を使い、再沈法で DA モノマーナノ結晶の水分散液を作製した。次いで、紫外線照射により DA モノマーナノ結晶を固相重合して PDA ナノ結晶とした。この分散液に、硝酸銀水溶液とアンモニア水を添加し、カラーフィルタを装着したキセノンランプにより可視光を照射し、銀ナノ粒子を担持した PDA ナノ結晶 (Ag-PDA ナノ結晶) を作製した。得られたナノ結晶は、SEM・TEM 観察、粉末法 XRD 測定、光消失スペクトルにより評価した。次に、PDA ナノ結晶と Ag-PDA ナノ結晶それぞれの水分散液にローダミン B (RhB) を加え、RhB の光退色実験を行った。

【結果と考察】再沈法において、水に注入する DA アセトン溶液の濃度や水温を調整し、キューブ、ロッド、ファイバー状の DA ナノ結晶を作製した。水分散液に紫外線照射した結果、ナノ結晶の固相重合により生成したπ共役系主鎖に由来して、分散液は青く呈色した。次いで、この分散液に硝酸銀水溶液とアンモニア水を添加したところ、可視光照射下でのみ分散液は緑色に変色し、銀ナノ粒子が PDA ナノ結晶表面に還元・析出したことを電子顕微鏡観察で確認した。

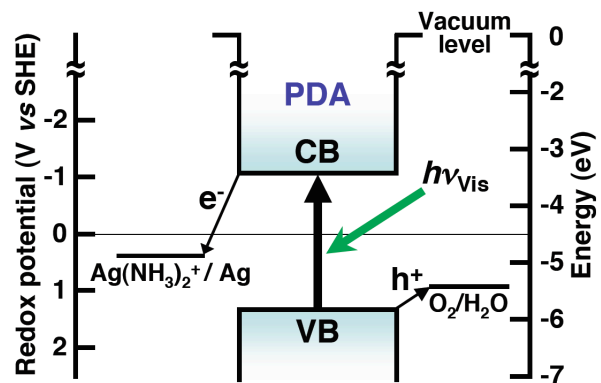


Figure 1 Energy diagram of visible-light-driven photocatalytic reduction.

この反応は、コアである PDA ナノ結晶の形状には依存せず進行し、固相重合していない DA ナノ結晶 (無色) では全く進行しなかった。PDA のエネルギー準位や銀錯イオンの酸化還元準位などを比較することで、反応メカニズムは Fig. 1 に示す可視光応答型光触媒還元と結論づけた。得られたナノ結晶分散液の消失スペクトルには、銀ナノ粒子由来の局在型表面プラズモン共鳴 (LSPR) ピ

ークの出現が確認された (Fig. 2)。LSPR ピークは銀ナノ粒子単独のピークと比較して、大きく長波長シフトしたが、これは銀の被覆率の上昇とともに銀ナノ粒子間の平均距離が減少した結果、双極子-双極子相互作用が増大することに起因すると考えられる。

次に、PDA ナノ結晶と Ag-PDA ナノ結晶それぞれの水分散液にローダミン B (RhB) を加え、カラーフィルタを装着したキセノンランプによる照射下で RhB の退色実験を行った。ここで用いた Ag-PDA ナノ結晶には、Ag と PDA ナノ結晶との密着性を高めるためにポ

リドーパミン (Dopa) をスペーサー層として導入した (Ag-Dopa-PDA ナノ結晶)。可視光照射下 ($\lambda > 420 \text{ nm}$) における RhB の吸光度の減少速度は、 $\text{PDA} < \text{Dopa-PDA} < \text{Ag-PDA}$ の順に大きくなった。PDA ナノ結晶における光触媒活性の波長依存性は、PDA 結晶の光伝導特性とほぼ一致しているとともに、銀ナノ粒子だけでなく、吸着層である Dopa も増感剤としての役割を担っていることが明らかとなった。

以上の PDA の光触媒作用は poly[1,6-di(N-carbazolyl)-2,4-hexadiyne]に限らず、他のポリジアセチレン誘導体においても確認でき、加えてフラーレン誘導体 PCBM や電荷移動錯体 Cu-TCNQ 錯体を用いた有機色素の分解反応においても有効であったことから、光触媒作用は無機化合物に限らず有機化合物においても有効であることが明らかになった。今後は、有機色素の可視光応答性を利用した水素発生実験に展開したい。

研究成果

【論文】

1. Rie Chiba, Tsunenobu Onodera, Hitoshi Kasai, Hidetoshi Oikawa, Solid-State Polymerization Behaviors of Polydiacetylene Nanofibers, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **704(1)** 89–96 (2020).
2. Edward Van Keuren, Chanon Pornrunroj, Chang Fu, X. Zhang, Shuji Okada, H. Katsuyama, K. Kikuchi, Tsunenobu Onodera, Hidetoshi Oikawa, Polydiacetylene Ribbons Formed Using the Controlled Evaporative Self-Assembly (CESA) Method, *MRS Commun.*, **9(1)**, 229–235 (2019).
3. Chanon Pornrunroj, Tsunenobu Onodera, Hidetoshi Oikawa, PCBM nanoparticles as visible-light-driven photocatalysts for photocatalytic decomposition of organic dyes, *MRS Commun.*, **9(1)**, 321–326 (2019)

【その他】

学会発表：計 6 件

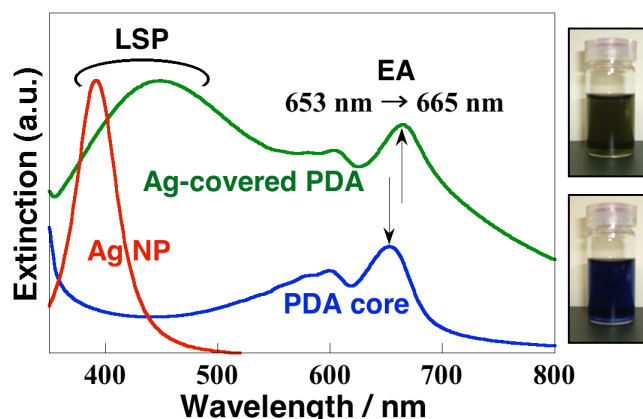


Figure 2 Extinction spectra of (a) bare and (b) Ag-covered PDA nanocrystals, and (c) Ag nanoparticles (ca. 15 nm) in aqueous dispersion. Photographs are (top) Ag-covered and (bottom) bare PDA nanocrystal aqueous dispersion.