

高効率水素発生へ向けた有機半導体ナノ粒子光触媒の開発

広島大学大学院先進理工系科学研究科 三木江 翼

1. Introduction

太陽光を利用して水から水素を生成する光触媒水分解は、クリーンな化学エネルギー製造法として期待されている。水分解は、半導体への光照射により生成したホールと電子がそれぞれ、水を酸化および還元して水素と酸素を生成する反応であり、高効率化には、半導体の吸収領域拡大と電荷分離能向上が鍵である。従来、光触媒には、高い電荷分離能を有する金属酸化物半導体がいわれてきたが、それらはバンドギャップが大きいことにより主に紫外光しか利用できない。実用的な水素生成効率の達成に向けて、太陽光スペクトルの大半を占める可視光を利用できないことは極めて不利である。そこで近年、バンドギャップの狭小化が容易な有機半導体が光触媒として注目され始めた。特に、有機薄膜太陽電池 (OPV) の光活性層として用いられる p 型および n 型有機半導体を界面活性剤により内包した p/n ヘテロ接合ナノ粒子光触媒は、従来の無機半導体を凌駕する水素生成量を示すことが報告された (*Nat. Mater.*, **2020**, *19*, 559)。これは、p/n 型有機半導体のエネルギー差を駆動力として、可視光照射下、ナノ粒子内の p/n ヘテロ接合界面で電荷分離が効率的に生じた結果である。すなわち、OPV において高い変換効率を示す材料は、光触媒としても有用であると考えられる。

我々の研究グループでは最近、フラーレン型 OPV において世界最高水準の変換効率を示す半導体ポリマー PTNT2T を開発した。そこで、予備検討として、PTNT2T と PCBM から成る p/n ヘテロ接合 (PTNT2T:PCBM 系) ナノ粒子光触媒を作製し、水素生成速度 (Hydrogen Evolution Rate: HER, 時間・重さ当たりの水素発生量) を評価したところ、非常に効率よく水素を生成することがわかった。一般的な半導体ポリマーであるポリチオフェン (P3HT) からなる P3HT:PCBM 系ナノ粒子と比較すると、PTNT2T:PCBM 系ナノ粒子は 40 倍以上高い HER を示した。一方、PTNT2T:PCBM 系ナノ粒子は P3HT:PCBM 系ナノ粒子よりも 100 nm 程度長波長側に吸収を持つものの、HER にここまで大きな差が出るとは考えにくい。また、水分散ナノ粒子中の消光実験を行ったところ、どちらのナノ粒子においても 100% に近い消光率を示し、電荷移動過程までは効率的に生じていた。では、なぜ PTNT2T:PCBM 系ナノ粒子は効率的に水素生成できるのか？本研究では、この性能支配因子がナノ粒子内部構造に起因すると考え、中性子小角散乱 (SANS) 測定によるナノ粒子の構造解析を実施した。

2. Experiment

0.5 g L⁻¹ の p/n ヘテロ接合ナノ粒子を含有した様々な重水：軽水コントラスト (100:0、90:10、70:30、50:50、30:70、10:90、0:100) の 10 mM 界面活性剤水溶液を調整し、約 0.4 mL を SANS 用標準セルに充填した。BL20/iMATERIA にて、試料厚 1 mm、 $q = 0.003\sim 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ の領域で測定を行った。また、バックグラウンド補正のため、重水および軽水のみサンプルの測定も行った。測定された中性子小角散乱プロファイルから、粒子形状と内部構造を解析した。

3. Results

図 1 に SANS 測定から得られたプロファイルを示す。その結果、どちらのナノ粒子においても広角側、低角側にピークが観測され、先行研究 (*ACS Nano* **2014**, *8*, 4313, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 44116) に従い解析したところ、典型的なコア・シェル構造を持つことが示唆された (図 1a,b)。コア半径は 10~20 nm 程度、シェル半径は 70~100 nm 程度であると考えられる。では、どちらの材料がコア、またはシェルを構成しているのか？これを調べるために界面張力測定を行った。その結果、P3HT は PCBM よりも界面張力が小さく、PTNT2T は PCBM よりも界面張力が大きいことがわかった (図 1c)。すなわち、

P3HT:PCBM 系ナノ粒子ではコアに PCBM、シェルに P3HT が偏析し、PTNT2T:PCBM 系ナノ粒子ではコアに PTNT2T、シェルに PCBM が偏析していると推測できる (図 1d)。ここで、p/n ヘテロ接合ナノ粒子光触媒による水分解では、電荷分離した電子が PCBM 中を流れ、PCBM 上に担持された助触媒である白金 (Pt) を表面反応場として水還元による水素生成が生じる。つまり、シェルに PCBM が偏析した PTNT2T:PCBM 系ナノ粒子では Pt が水界面に多数存在するため効率的な水分解が生じ、この内部構造の違いが水素発生の性能支配因子であると考えられる。

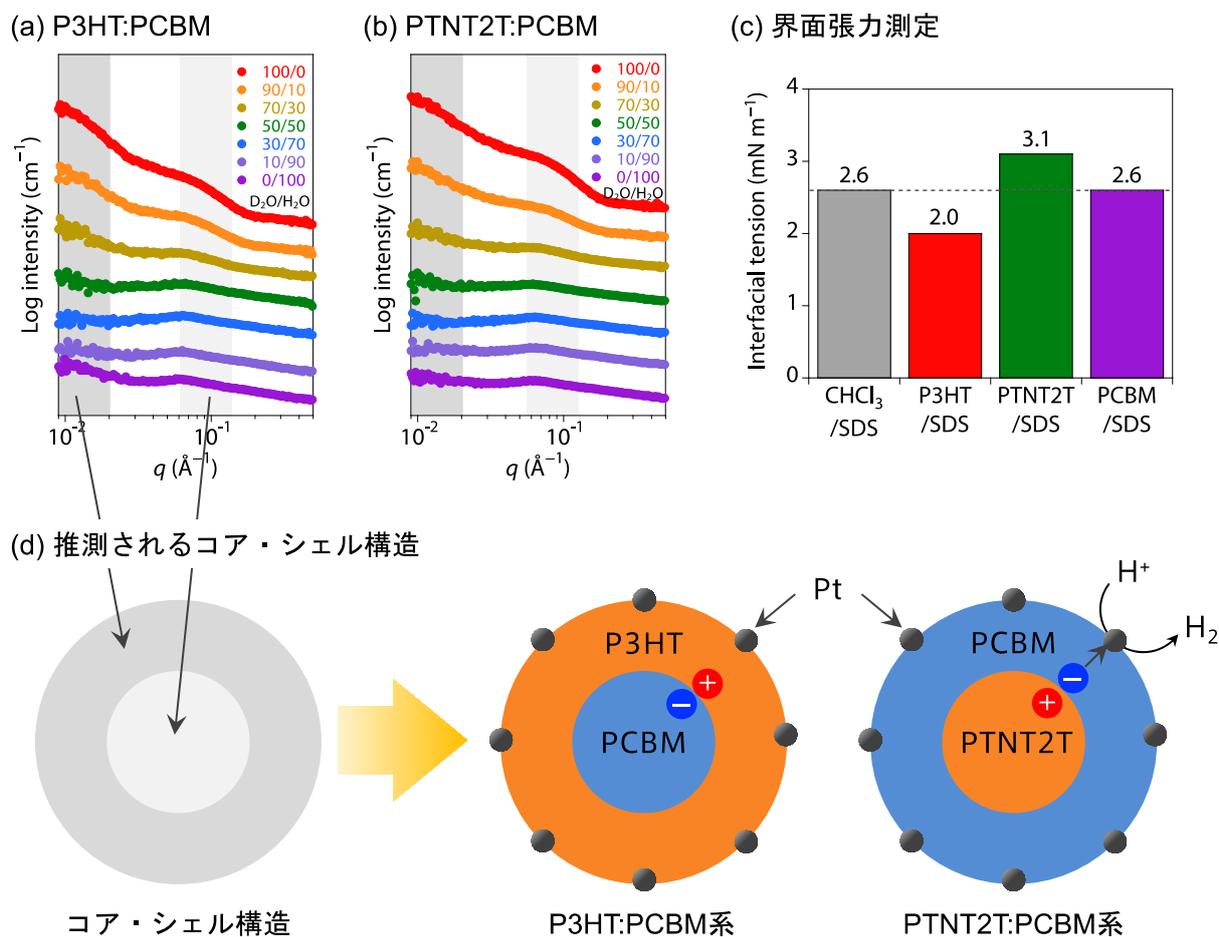


図 1. (a) P3HT:PCBM 系、(b) PTNT2T:PCBM 系ナノ粒子の様々な重水：軽水のコントラストにおける SANS 測定のプロファイル、(c) ナノ粒子の界面張力、(d) SANS 測定と界面張力測定から推測されるナノ粒子の内部構造

4. Conclusion

今回のトライアルユースにおいて、2 種類の p/n ヘテロ接合ナノ粒子光触媒を様々な重水：軽水コントラストにて SANS 測定を行うことにより、ナノ粒子の内部構造を同定することができた。その結果、どちらのナノ粒子もコア・シェル構造であることが示唆されたが、界面張力測定を併用することにより、内部構造と性能支配因子の推測に至った。今後、種々の半導体ポリマーを用いたナノ粒子において SANS 測定を行い、ナノ粒子の内部構造が水素発生効率に及ぼす影響を明らかにする。