

π 共役系高分子ナノ結晶からなる有機光触媒を用いた 水素発生実験

Photocatalytic hydrogen production using π -conjugated polymer nanocrystals

東北大多元研¹ ○小野寺 恒信¹, 及川 英俊¹

IMRAM Tohoku Univ.¹ Tsunenobu Onodera¹, Hidetoshi Oikawa¹

E-mail: tsunenobu.onodera.a4@tohoku.ac.jp

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。特に二酸化チタン (TiO_2) 光触媒の発表を契機として、無機材料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。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同時に、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について、有機色素の光退色実験を交えて、水素発生実験により明らかにした。

再沈法で作製した PDA ナノ結晶水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。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、この反応のメカニズムを可視光応答型光触媒還元と結論付けた。

次に、銀ナノ粒子が表面に析出した PDA ナノ結晶 (Ag-PDA ナノ結晶) と 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光照射下で RhB の退色実験を行った。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 PDA < 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、参照として用いた (可視域には吸収がない) TiO_2 ナノ結晶より高い活性を示すことが明らかとなった^[1]。

続いて、PDA ナノ結晶水分散液に助触媒 (白金 (Pt) ナノ粒子) の前駆体である塩化白金酸カリウムと正孔犠牲剤としてメタノールを添加し、光源として 500 W キセノンランプ (全光) を用いて水素発生実験を試みた。その結果、誘導期を伴う明確な水素発生を確認した。この誘導期は PDA ナノ結晶上で白金錯イオンが還元され、Pt ナノ粒子が PDA ナノ結晶上に析出するまでの経過時間と考えられる。しかし、当初は水素発生量に再現性が極めて乏しかった。PDA ナノ結晶の粒径や形状の最適化を試みた結果、PDA ナノ結晶ファイバー (長軸数 μm 以上、短軸 50-100 nm) を用いた場合に再現良く水素発生が確認された。作製条件を改めて検討し直した結果、PDA ナノ結晶ファイバーを作製する際に添加する形状制御剤 SDS (アニオン性界面活性剤) に水素発生量が依存することが分かり (図 1)、SEM 観察から PDA ナノ結晶ファイバー上への白金ナノ粒子の担持が促進されていることが分かった。また、再現性が乏しかった PDA ナノ結晶に SDS を添加することでも水素発生量の増加を確認することが出来た。

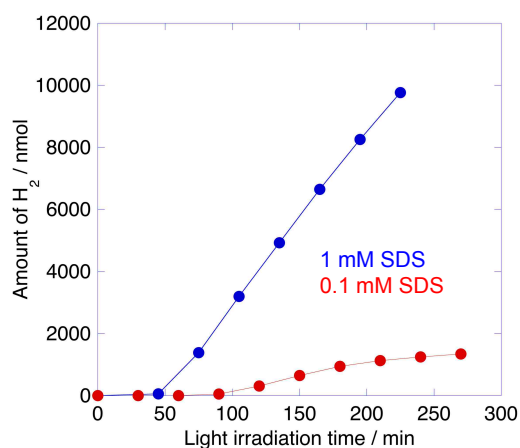


Fig. 1 Hydrogen generation using polydiacetylene nanofibers as a photocatalyst. Light source: Xenon lamp, co-catalyst: Pt nanoparticles, Hole scavenger: Methanol

[1] C. Pornrungrroj, M. Ozawa, T. Onodera, H. Oikawa, *RSC Adv.*, **8**, 38773–38779 (2018).

【謝辞】水素発生実験にご協力いただきました富士フイルム宮下陽介博士に感謝申し上げます。