



有機薄膜太陽電池の仕組みを利用した水素生成有機光触媒

三木江 翼 Tsubasa MIKIE

有機半導体は、分子設計によってエネルギー準位や光吸収波長を自在に制御できることから、可視光応答型光触媒材料として注目されている。近年では、有機薄膜太陽電池の p/n ヘテロ接合の仕組みを利用したナノ粒子光触媒が開発され、水素生成活性が飛躍的に向上した。本稿では、有機 p/n ヘテロ接合ナノ粒子光触媒の反応機構を概説するとともに、ナノ粒子の構造制御や分子設計による高効率化戦略について紹介する。

はじめに

太陽光を利用して水から水素を作る光触媒水分解反応は、持続可能なエネルギー社会の実現に向けた重要な技術として注目されている。現在は、酸化チタンなどの無機半導体が主に研究されている。しかし、多くの無機半導体は紫外光から青色光 (300~500 nm) しか利用できず、太陽光の大部分を占める緑色~赤色光 (500~800 nm) を十分に活用できない。一方、有機半導体は、分子設計の自由度が高く、エネルギー準位や光吸収波長を精密に制御できる。そのため、可視~近赤外光まで利用可能な次世代光触媒材料として注目されている。しかし、単一の有機半導体では、光励起によって生じた電子と正孔が励起子として強く束縛されているため、電荷分離が起こりにくく、水素生成に利用できる電子を十分に得難い。この課題を解決するために開発されたのが、有機薄膜太陽電池 (Organic Photovoltaic: OPV) の仕組みを利用した有機 p/n ヘテロ接合ナノ粒子光触媒 (Organic Photocatalyst: OPC) である (図 1)。OPV では、電子供与 (p 型) 材料と電子受容 (n 型) 材料の界面 (p/n ヘテロ接合界面) で、両者のエネルギー準位差を電荷分離の駆動力として、励起子

みきえ・つばさ

広島大学大学院先進理工系科学研究科 准教授
〔経歴〕2015 年大阪大学大学院工学研究科博士課程修了、博士 (工学)。同年ポスドク研究員 (マサチューセッツ工科大学、理化学研究所、広島大学)、18 年日本学術振興会特別研究員、20 年テニユアトラック助教、26 年より現職。〔専門〕有機半導体、有機デバイス、有機光触媒。〔趣味〕ウルトラマラソン。

E-mail: mikie@hiroshima-u.ac.jp

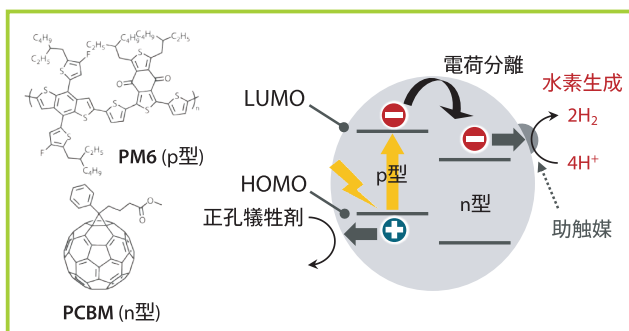


図 1 OPC に用いられる p 型および n 型有機半導体材料と電荷分離機構 (p 型が光を吸収する場合)

を効率良く電子と正孔に分離できる。この原理を OPC へ応用することで、水素生成活性が飛躍的に向上することが、2020 年に I. McCulloch らにより初めて報告された¹⁾。この研究では、界面活性剤を用いて p/n ヘテロ接合構造を持つナノ粒子を水中で形成・安定化させ、その後ナノ粒子表面に白金助触媒を光析出法により担持することで、700 nm において 6% を超える量子効率を実現した。さらに 2022 年には、J. R. Durrant らが過渡吸収分光法を用いて、詳細な解析を行った。OPC が光を吸収すると、p/n ヘテロ接合界面では 1 ピコ秒以内に p 型材料から n 型材料へ高速な電子移動が生じる。その後、励起子は効率的に電荷分離し、ミリ秒から秒に及ぶ長寿命の電荷分離状態が維持されることが明らかとなった²⁾。この長寿命電荷分離状態は、白金助触媒や正孔犠牲剤が存在しない条件でも生成する。この結果から、p/n ヘテロ接合構造が電荷分離を促進するとともに電荷再結合を抑制し、高い水素生成活性の発現に重要な役割を果たすことが示された。

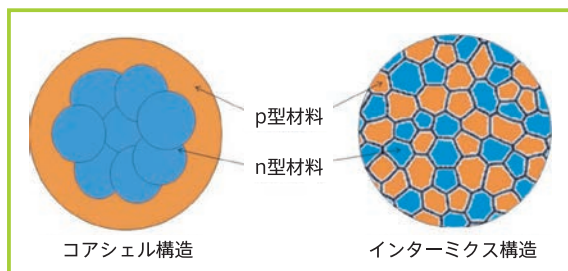


図2 ナノ粒子内部構造の模式図：コアシェル構造とインターミクス構造

Reprinted with permission from Ref.4, Copyright (2018) American Chemical Society.

界面活性剤によるナノ粒子の内部構造制御

界面活性剤を用いて単一の有機半導体をナノ粒子化し、水素生成用光触媒として利用した先駆的な研究は、2016年にH. Tianらにより報告された³⁾。その後、2017年には本手法がp/nヘテロ接合ナノ粒子へと発展し、界面活性剤の種類を変えることで、ナノ粒子内部構造をコアシェル構造から、電荷分離に有利なインターミクス構造(p型・n型材料がナノスケールで均一に混合した構造)へ制御できることが明らかとなった(図2)⁴⁾。この内部構造の制御法は、2020年に報告されたOPCにも応用され、p/n界面の増加によって電荷分離が促進されることで、水素生成活性が大幅に向上した²⁾。

高効率化に向けた分子設計指針

さらなる高効率化に向けて、有機半導体ならではの高い分子設計自由度を活かした材料設計が進められている。例えば、側鎖にオリゴ(エチレングリコール)(OEG)基を導入した半導体ポリマーgIDTBTは、対応するアルキル体IDTBTと比較して高い比誘電率を示す(図3a)⁵⁾。その結果、励起子束縛エネルギーが低下し、電荷分離が促進された。さらに、OEG側鎖の導入でナノ粒子表面と水や正孔犠牲剤との親和性が向上することで、水素生成活性の向上につながることが明らかとなった。また、OPV用途で開発された、可視光から近赤外光領域にわたる吸収を示す非フラーレンアクセプター(NFA)と呼ばれるn型低分子材料も、OPCへ応用されている(図3b)⁶⁾。NFAでは、規則正しい分子配列により電荷が非局在化し、励起子束縛エネルギーが低下する。その結果、p型材料とのエネルギー差(電荷分離の駆動力)が小さい場合でも、高効率な電荷分離が可能となる⁷⁾。さらに、カルボニル基を導入

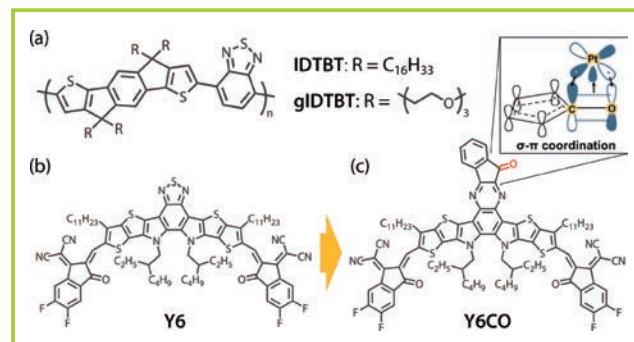


図3 水素生成の高効率化へ向けに開発された(a) p型半導体ポリマー、(b) 代表的なNFAであるY6、(c) カルボニル基を有するNFAであるY6COの化学構造

Reprinted with permission from Ref.8, Copyright (2023) WILEY-VCH.

したY6COが開発され、カルボニル基を σ - π アンカーとして利用することで、白金助触媒前駆体の固定化や光析出を促進する分子設計が提案された(図3c)。この分子設計により白金助触媒への電子移動が促進され、可視光全域において水素生成の量子効率が10%を超えることが示された⁸⁾。

おわりに

有機半導体の分子設計とナノ粒子構造の制御が進み、OPCの水素生成活性は飛躍的に向上した。一方、これまでに報告されたOPCはいずれも正孔犠牲剤を必要としており、水の完全分解には至っていない。今後は、水素生成OPCのさらなる高効率化に加え、OPCによる水の完全分解の実現に向けた分子設計や界面設計が、重要な研究課題になると筆者は考えている。

- 1) J. Kosco, M. Bidwell, H. Cha, T. Martin, C. T. Howells, M. Sachs, D. H. Anjum, S. G. Lopez, L. Zou, A. Wadsworth, W. Zhang, L. Zhang, J. Tellam, R. Sougrat, F. Laquai, D. M. DeLongchamp, J. R. Durrant, I. McCulloch, *Nat. Mater.* **2020**, *19*, 559.
- 2) J. Kosco, S. Gonzalez-Carrero, C. T. Howells, T. Fei, Y. Dong, R. Sougrat, G. T. Harrison, Y. Firdaus, R. Sheelamanthula, B. Purushothaman, F. Moruzzi, W. Xu, L. Zhao, A. Basu, S. D. Wolf, T. D. Anthopoulos, J. R. Durrant, I. McCulloch, *Nat. Energy* **2022**, *7*, 340.
- 3) L. Wang, R. Fernández-Terán, L. Zhang, D. L. A. Fernandes, L. Tian, H. Chen, H. Tian, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 12306.
- 4) S. Subianto, R. Balu, L. de Campo, A. Sokolova, N. K. Dutta, N. R. Choudhury, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 44116.
- 5) J. Kosco, S. Gonzalez-Carrero, C. T. Howells, W. Zhang, M. Moser, R. Sheelamanthula, L. Zhao, B. Willner, T. C. Hidalgo, H. Faber, B. Purushothaman, M. Sachs, H. Cha, R. Sougrat, T. D. Anthopoulos, S. Inal, J. R. Durrant, I. McCulloch, *Adv. Mater.* **2022**, *34*, e2105007.
- 6) Y. Zhu, Z. Zhang, W. Si, Q. Sun, G. Cai, Y. Li, Y. Jia, X. Lu, W. Xu, S. Zhang, Y. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 12747.
- 7) X.-K. Chen, P. C. Y. Chow, Y. Zou, J.-L. Bredas, H.-L. Yip et al., *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 3943.
- 8) Y. Liang, T. Li, Y. Lee, Z. Zhang, Y. Li, W. Si, Z. Liu, C. Zhang, Y. Qiao, S. Bai, Y. Lin, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2023**, *62*, e202217989.

© 2026 The Chemical Society of Japan