

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 8 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05227

研究課題名(和文) 共役系高分子ナノ結晶の構造制御と可視光応答型有機光触媒の創出

研究課題名(英文) Fabrication of visible-light-driven organic photocatalysts by structural control of pi-conjugated polymer nanocrystals

研究代表者

小野寺 恒信 (ONODERA, Tsunenobu)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：10533466

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：近年、共役系高分子が新しい光触媒として登場したものの、従来の共役系高分子からなる光触媒はHOMO/LUMOエネルギー特性が制限されることや主鎖が分解することによる低耐久性が原因で、無機系光触媒ほど効果的ではなかった。本研究では、ポリジアセチレン(PDA)誘導体からなるナノ結晶の光触媒特性(光退色と水素発生)を明らかにした。特に、PDA誘導体であるpolyDCHDナノ結晶が可視光照射下において有機色素ローダミンBを光退色する能力は、TiO<sub>2</sub>ナノ粒子(P25)よりも高かった。また、光退色能に対するナノ結晶の形状効果、耐光性、光退色のメカニズムを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

光学特性に特有のサイズ効果を有する共役系高分子ナノ結晶では、協同的反応ダイナミクスと生成したナノ結晶の機能との相関に興味を持たれる。本研究では、ジアセチレンナノ結晶における構造相転移型固相重合反応を対象に、相転移ダイナミクスのサイズ効果を解明するとともに、生成したポリジアセチレンナノ結晶の光学特性および可視光応答型光触媒能(色素退色能と水素発生能)との構造相関を明らかにすることで、有機ナノ結晶の内部構造と機能との相関の解明とバルク結晶を凌駕する有機光触媒を創出する道筋を立てることが出来た。

研究成果の概要(英文)：Conjugated polymers have recently emerged as a new class of photocatalysts. However, many conjugated polymer photocatalysts are not as effective as inorganic materials due to the limited electronic properties of their LUMO and HOMO and low long-term stability caused by the degradation of the conjugated backbone. In the present study, we have demonstrated, for the first time, the superior Visible (Vis) light-driven photocatalytic activity (photodegradation and hydrogen generation) of conjugated polymer nanocrystals (NCs) of polydiacetylene (PDA) derivatives, especially, polyDCHD NCs for the photodegradation of Rhodamine B (RhB) compared with that of the state-of-the-art P25 TiO<sub>2</sub> nanoparticles (NPs). In addition, we have revealed the morphological effects of polyDCHD NCs, long-term stability, and the photocatalytic degradation mechanisms.

研究分野：有機材料化学

キーワード：共役系高分子 ナノ結晶 有機光触媒

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

光触媒の研究は藤嶋らによる  $\text{TiO}_2$  光触媒の発表を契機として、我が国が先導してきた材料分野である。有機材料を用いた光触媒についても、80年代の柳田らによる水の還元反応 (S. Yanagida, *Chem. Commun.*, 1985.) に端を発する。しかし、有効なナノ結晶作製技術も開発されておらず、結晶化度の低下がその後の発展を阻んだことは想像に難くない。また、当時はパラフェニレンビニレンなど可視光吸収を示す材料は検討されていなかった。一方で、研究代表者らはポリジアセチレン (PDA) ナノ結晶の非線形光学特性を向上させる研究の過程で、可視光照射によって PDA ナノ結晶の表面で金属イオンが光触媒還元され、金属ナノ粒子が吸着することを本研究に着手する以前に見出していた。PDA の分子構造は、“ 共役系主鎖 ” と “ 側鎖がスタッピングしたカラム構造 ” に分けて考えることができ、電荷移動錯体結晶における分離積層構造と類似している。構造を最適化することで、分子構造に電荷分離とキャリア移動の機能を備えた PDA ナノ結晶が作製できないかと考えた。そもそも有機材料は無機材料と比較して、可視光の吸収係数が格段に大きい。しかし、励起子の結合エネルギーが大きく、キャリア寿命も短いという一長一短の性質を有している。また無機材料に比べて、結晶化度が高いナノ粒子の作製手法が未成熟だった背景下、キャリア移動度が大幅に低下したことがこれまで有機光触媒の開発を妨げてきた一因と考えられる。そこで、これまで培った有機ナノ結晶の作製スキルを活かし、有機光触媒の研究に着手するに至った。

### 2. 研究の目的

本研究では、1) PDA の前駆体であるジアセチレン (DA) モノマーナノ結晶における固相重合ダイナミクスを結晶サイズ依存性と関連づけて議論することで、構造相転移を伴う固相重合反応における結晶サイズ効果と生成する PDA ナノ結晶の内部構造と光学特性に及ぼす影響を解明するとともに、2) PDA ナノ結晶の可視光応答型光触媒特性 (色素退色実験と水素発生実験) について、ナノ結晶のエネルギー準位や励起子ダイナミクスを交えて総合的に議論することで、高活性な有機光触媒の設計指針 (化学構造や結晶サイズ・形態) を確立する。

### 3. 研究の方法

#### (1) PDA ナノ結晶のサイズ形状 / 制御

ナノ結晶では『応力-歪み挙動』の変化が期待されることから、固相重合前後で結晶格子定数の変化が大きい分子であっても、ナノ結晶化することで定量的に固相重合が進む可能性がある。そこで、バルク結晶で固相重合が進みにくい DA モノマーであっても、ナノ結晶化の対象として、固相重合性を評価した。

#### (2) DA ナノ結晶の固相重合ダイナミクスと構造評価

紫外光照射時間に対する励起子吸収 (EA) ピークの吸光度変化を追跡する。得られた固相重合ダイナミクスは、ロジスティック関数で解析し、EA ピーク波長と結晶サイズ / 形状との相関を調べた。

#### (3) PDA ナノ結晶の光触媒活性評価

助触媒 (Pt, Ag など) を担持した PDA ナノ結晶について、以下の活性評価を行った。

##### 色素退色実験

色素にローダミン B を用いて、色素退色実験を行う。PDA ナノ結晶の吸収スペクトルは、結晶サイズが sub- $\mu\text{m}$  の領域で結晶サイズ依存性を示すことから、光触媒能の波長依存性と結晶サイズとの相関を明らかにする。

##### 水素発生実験

PDA ナノ結晶について、光照射下での水素発生実験を実施する。水素発生能とナノ結晶サイズおよび形態との相関を明らかにし、高活性な可視光エネルギー変換を指向した 共役系高分子ナノ結晶材料を開発する。

### 4. 研究成果

一般に PDA 結晶は、対応するモノマー結晶の単結晶 - 単結晶トポケミカル重合によって得られるものの、理想的な固相重合条件 (Baughman's rule) とのずれなどから、バルク結晶中には格子欠損や歪みが生じており、本来有する優れた光学特性が損なわれている可能性が高い。一方、研究代表者らには有機ナノ結晶科学に従事してきた経験から、有機ナノ結晶では結晶格子のソフト化によって、結晶格子歪みの蓄積 / 解消挙動がバルク結晶とは異なる傍証を得てきた。そこで、固相重合ダイナミクスの結晶サイズ依存性を議論することで、結晶内の残留歪みが少ない結晶の創出を目指した。ジアセチレン誘導体 DCHD のナノ結晶 (80 nm) およびナノ結晶ファイバー (> 1  $\mu\text{m}$ ) における固相重合ダイナミクスを調べた結果、いずれの場合もロジスティック関数で良好なフィッティングが可能であり、ナノ結晶ファイバーではより急激な相転移と短い重合時間を示すことが分かった。一方で、PDA ナノ結晶の光消失スペクトルの結晶サイズ依存性については、興味深いことに PDA ナノ結晶ファイバーの励起子吸収 (EA) ピーク ( $\lambda = 660 \text{ nm}$ ) がバルク結晶の値 ( $\lambda = 655 \text{ nm}$ ) よりも長波長シフトしていた。これは、ナノ結晶ファイバーではバルク結晶より有効 共役系が長いかわりに歪みが小さいことを示唆し、光触媒活性

にもサイズ効果が期待される。DA ナノ結晶ファイバーでは、結晶格子歪みの蓄積/解放のバランスが理想的な固相重合反応を引き起こす条件を満たしたものと推定している。

典型的な一次元共役系高分子 PDA は、これまで高い三次非線形光学感受率とサブピコ秒オーダーの高速光応答性から、有機系非線形光学材料の最有力候補としての幅広い研究がなされてきた。一方、PDA 誘導体 polyDCHD の電子構造は伝導帯 (CB) = -1.06 V vs. SHE (-3.44 eV)、価電子帯 (VB) = 1.27 V vs. SHE (-5.77 eV)、 $\Delta E_g = 2.33$  eV ( $\lambda = 532$  nm) であることから、酸素の酸化還元電位 = 1.23 V vs. SHE を参照すると、他の共役系高分子より優れた光触媒機能が期待されることから、PDA 誘導体の光触媒能を評価した。

再沈法でサイズ・形態制御した PDA ナノ結晶に助触媒として Ag ナノ粒子を担持し、色素にローダミン B を用いた色素退色実験を行ったところ、Ag 担持条件下で高い活性を示し、TiO<sub>2</sub> ナノ結晶 (P-25) と比較して、紫外光照射下ではほぼ同等、可視光照射下 ( $> 420$  nm) ではより高い活性を示すことが分かった (図 1)。ここで、“dopa”はコア-シェル界面の接着層として導入したポリドーパミンであるが、その電子構造から光増感作用も示した。Ag シェルの有効なポテンシャル勾配により、VIS 光励起により polyDCHD コアに生じた励起子のコア-シェル界面での電荷分離と電子・正孔のナノ結晶表面への拡散が促進され、光触媒機能が向上したと解釈した。

光触媒能の波長依存性と結晶サイズとの相関を調査した結果、光触媒能は照射波長 450 nm で最も高い活性を示し、波長の増加とともに単調減少し、波長 650 nm 付近まで活性を示した。一方、結晶サイズについては結晶サイズが約 100 nm まではサイズの増加とともに活性も増加し、それ以上では活性が減少した (図 2)。これは、“ナノ結晶の結晶化度”と“発生した電荷キャリアが失活せずに界面まで到達できるか”に依存しているものと考えられる。一方、PDA ナノ結晶を過渡透過分光法で評価したところ、励起状態の寿命は sub-ps~数 ps のオーダーと非常に速い緩和を示し、PDA ナノ結晶が高い活性を示す反応ダイナミクスには依然として不明な点があることが分かった。また、RhB の光分解は、PDA NCs の CB における酸素分子の還元により生成するヒドロキシルラジカルとの反応と VB での正孔による直接酸化反応で進行すると推定された。

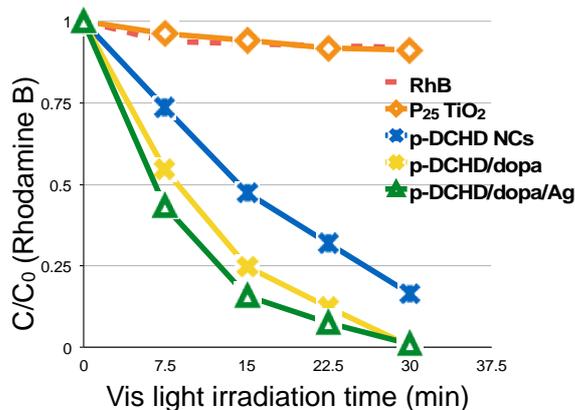


図 1 polyDCHD ナノ結晶を用いたローダミン B (RhB) の光退色実験

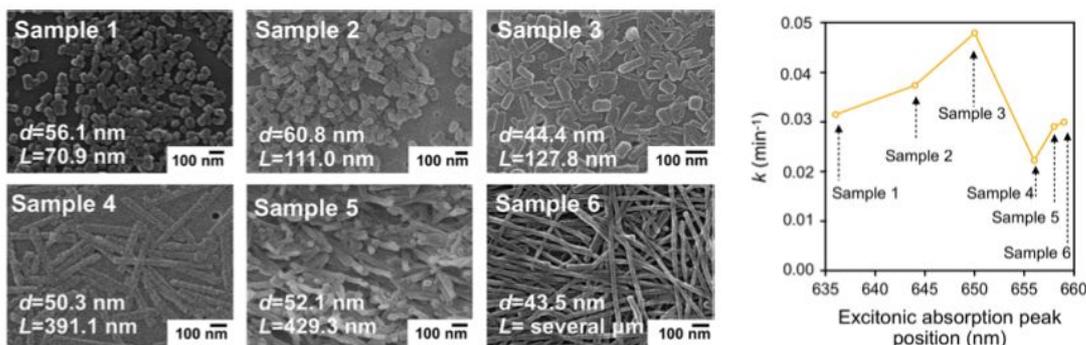


図 2 (左) polyDCHD ナノ結晶の SEM 像と (右) RhB の光分解における速度定数 (k) の結晶サイズ依存性

最後に、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期間と考えられる。しかし、当初は水素発生量の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、PDA ナノ結晶ファイバー上への白金ナノ粒子の担持を促進していることが分かった。実際、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が増加し、TEM 観察により Pt 粒子の吸着量が増加することも確認することが出来た。

謝辞 水素発生実験にご協力いただいた富士フィルム宮下陽介博士に感謝申し上げます。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Rie Chiba, Tsunenobu Onodera, Hitoshi Kasai, Hidetoshi Oikawa	4. 巻 704
2. 論文標題 Solid-State Polymerization Behaviors of Polydiacetylene Nanofibers	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Molecular Crystals and Liquid Crystals	6. 最初と最後の頁 89-96
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1080/15421406.2020.1741807	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Maki Haruki, Chiba Rie, Onodera Tsunenobu, Kasai Hitoshi, Sato Rodrigo, Takeda Yoshihiko, Oikawa Hidetoshi	4. 巻 9
2. 論文標題 Morphological effects on the third-order nonlinear optical response of polydiacetylene nanofibers	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 MRS Communications	6. 最初と最後の頁 1087-1092
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1557/mrc.2019.97	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Chanon Pornrunroj, Mamiko Ozawa, Tsunenobu Onodera, Hidetoshi Oikawa	4. 巻 8
2. 論文標題 A promising visible light-driven photocatalytic activity of conjugated polymer nanocrystals	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 38773-38779
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/c8ra07837h	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Chanon Pornrunroj, Tsunenobu Onodera, Hidetoshi Oikawa	4. 巻 9
2. 論文標題 PCBM nanoparticles as visible-light-driven photocatalysts for photocatalytic decomposition of organic dyes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 MRS Communications	6. 最初と最後の頁 321-326
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1557/mrc.2018.229	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Edward Van Keuren, Chanon Pornrunroj, Chang Fu, X. Zhang, Shuji Okada, Haruka Katsuyama, Kohei Kikuchi, Tsunenobu Onodera, Hidetoshi Oikawa	4. 巻 9
2. 論文標題 Polydiacetylene ribbons formed using the controlled evaporative self-assembly (CESA) method	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 MRS Communications	6. 最初と最後の頁 229-235
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1557/mrc.2018.201	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計12件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 5件)

1. 発表者名 小野寺恒信、Pornrunroj Chanon、小澤真美子、及川英俊
2. 発表標題 ポリジアセチレンナノ結晶を用いた可視光応答型光触媒の開発
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小野寺恒信、Pornrunroj Chanon、小澤真美子、及川英俊
2. 発表標題 共役系高分子ナノ結晶を用いた有機光触媒の開発
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 國久夏夕、小野寺恒信、Sato Rodrigo、武田良彦、及川英俊
2. 発表標題 ポリジアセチレンナノファイバーと銀ナノ粒子とのハイブリッドナノ構造制御
3. 学会等名 2019年度高分子学会東北支部研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tsunenobu Onodera, Chanon Pornrunroj, Mamiko Ozawa, Hidetoshi Oikawa
2. 発表標題 Development of visible-light-driven photocatalysts using polydiacetylene nanocrystals
3. 学会等名 KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics 2019 (KJF-ICOMEF 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Nayu Kunihiisa, Tsunenobu Onodera, Rodrigo Sato, Yoshihiko Takeda, Hidetoshi Oikawa
2. 発表標題 Hybridization of Polydiacetylene Nanofibers with Deposited Gold Nanoparticles
3. 学会等名 KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics 2019 (KJF-ICOMEF 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Nayu Kunihiisa, Tsunenobu Onodera, Rodrigo Sato, Yoshihiko Takeda, Hidetoshi Oikawa
2. 発表標題 Hybridization of Polydiacetylene Nanofibers with Silver Nanoparticles toward Photonic Devices Applications
3. 学会等名 CEMS International Symposium on Supramolecular Chemistry and Functional Materials 2019 (CEMSupra2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小野寺恒信、Pornrunroj Chanon、小澤眞美子、及川英俊
2. 発表標題 ポリジアセチレンナノ結晶を用いた有機光触媒の開発
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小野寺恒信、千葉理絵、眞木晴季、和田康佑、Sato Rodrigo、武田良彦、及川英俊
2. 発表標題 ポリジアセチレンナノファイバー/金属ナノ粒子ハイブリッド薄膜における非線形光学特性
3. 学会等名 2018年度高分子学会東北支部研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小野寺恒信、千葉理絵、眞木晴季、和田康佑、Sato Rodrigo、武田良彦、及川英俊
2. 発表標題 ポリジアセチレンナノファイバー/銀ナノ粒子ハイブリッド薄膜における非線形光学特性
3. 学会等名 第18回東北大学多元物質科学研究所研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小野寺恒信、Pornrungrroj Chanon、武田良彦、及川英俊
2. 発表標題 共役高分子ハイブリッドナノ結晶における最近の展開 - 非線形光学特性から光触媒機能まで -
3. 学会等名 日本化学会東北支部岩手地区講演会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Tsunenobu Onodera, Yoshihiko Takeda, Hidetoshi Oikawa
2. 発表標題 Nonlinear Optics of Hybridized Nanomaterials Based on Polydiacetylene
3. 学会等名 Energy Materials and Nanotechnology (EMN) meeting on Photonics 2018（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Tsunenobu Onodera, Wakana Ito, Kosuke Wada, Haruki Maki, Rodrigo Sato, Yoshihiko Takeda, Hidetoshi Oikawa
2. 発表標題 Nonlinear optical properties of polydiacetylene hybridized nanofibers
3. 学会等名 KJF-ICOME2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関