



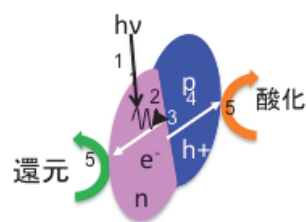
## エネルギー利得向上への新設計

東京工業大学 長井圭治

有機半導体を水中や気相中に置いて、光照射すると光触媒作用が得られる。有機半導体の幅広い吸収波長の可変性により、可視光や近赤外光への応答も容易である。汚れの分解、消臭・脱臭、抗菌・殺菌、有害物質の除去などのいわゆる環境浄化型光触媒の形では、高効率に働くことが実証されて、実用応用の検討が進んでいる。高分子膜との複合化とその積層により、ハイスループットのリアクターの構築が可能である。また、マイクロ流体デバイスにより、低コストに大量生産することも可能である。光吸収に対する反応速度の比である量子収率は p-n 接合体とすることで高めることができる。外部電圧を加えたバイアス存在下では水の水素と酸素への分解も実証されている。有機半導体の幅広さにより、可視全域の光エネルギーを吸収して利用できる。また、重金属を含まない点は安全性はもちろん、元素戦略的観点からも大きなメリットである。

p-n 接合体とすることにより、電荷分離効率が高まり、反応速度論的には有利となった。しかしそのトレードオフとして、酸化力、還元力の低下が起こってしまった。その解決法として2つを提案したい。ひとつは、より長波長の光吸収で同等の反応を引き起こさせる電荷移動吸収帯励起である。電子供与性分子と電子受容体分子の会合により新しくどちらにも存在しない長波長の吸収が起こることが知られている。ここで取り上げた H<sub>2</sub>Pc(p 型)/PTCBI(n 型)においても p-n 接合界面においては、この電荷移動錯体が形成されこの吸収体

への光照射でも、図1の電荷分離以降のプロセスが進み、酸化還元を引き起こすことができると考えられる。実際に、光電気化学実験ではあるが、酸化反応を起こすことが可能なことが確かめられている<sup>1)</sup>。特に、PTCBIとH<sub>2</sub>Pcの共蒸着膜では、電荷移動錯体の形成が多くなると考えられるが、実際に共蒸着膜では二層膜よりも光照射に対する酸化反応の効率が向上する。この電荷移動錯体の吸収波長はエネルギーの低い長波長側に現れるので、光子エネルギーに対するエネルギー利得が向上したとすることができる。



- 1)光吸収
- 2)励起子拡散
- 3)電荷分離
- 4)伝導
- 5)キャリア回収(酸化還元)

図1 p-n 接合型有機半導体光触媒の原理図

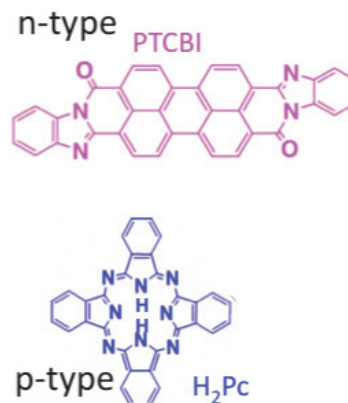


図2 光触媒として用いた有機半導体の例

もう一つの設計は、p-n 接合を膜面内方向に形成させることである<sup>2)</sup>。有機半導体のケルビンフォース測定では、無機半導体と異なる大変興味深い電位構造が明らかになっているが、更に近年のケルビンフォースプローブ顕微鏡を用いると、微小領域の電位分布を測定することが可能である。この手法により、有機薄膜太陽電池の断面の電位構造が明らかにされつつある。我々は、断面ではなく、水平面に p-n 接合を形成させて、その電位構造をケルビンフォースプローブ顕微鏡により観測した。その結果、接合線付近に 0.1V 程度プラス側にシフトした極大値が現れることが明らかとなった。この電位は 0.1V 分の酸化力が増強されたと解釈することができる。そこで、この接合線の多くなる p-n 接合体をマスク蒸着により作成し、その光電気化学特性や光触媒特性を調べた。光電気化学実験の結果は実際に、0.1V 少ないバイアス電位でも光照射時に酸化電流が見られ、光触媒実験の結果でも酸化生成物の増加が観察された。

以上の2つの設計はどちらも素材を全く変えずに、ナノ、もしくはマイクロサイズの接合を変えるだけで起こる興味深い方法である。また、他の有機半導体分子を用いても同様の効果が期待できるので、エネルギー利得向上へ向けた新しい光触媒設計法として重要と考えている。

1) *Electrochemistry*, **86** (5), 235-242, (2018).

doi.org/10.5796/electrochemistry.18-00001

2) *NPG Asia Mater.*, **10** (7), 630-641, (2018). doi.org/10.1038/s41427-018-0058

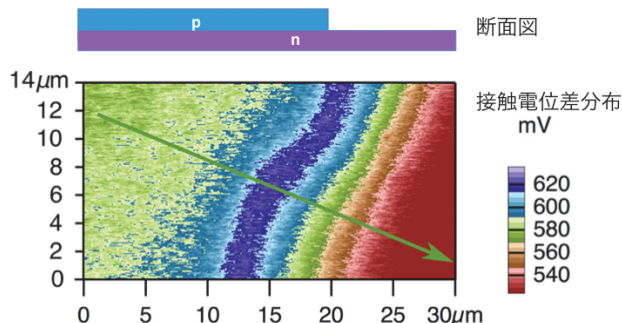


図3 ケルビンフォースプローブ顕微鏡によって明らかとなった面内方向 p-n 接合部分の電位構造。接合線に沿って 0.1V 正な電位の極大値が現れている。

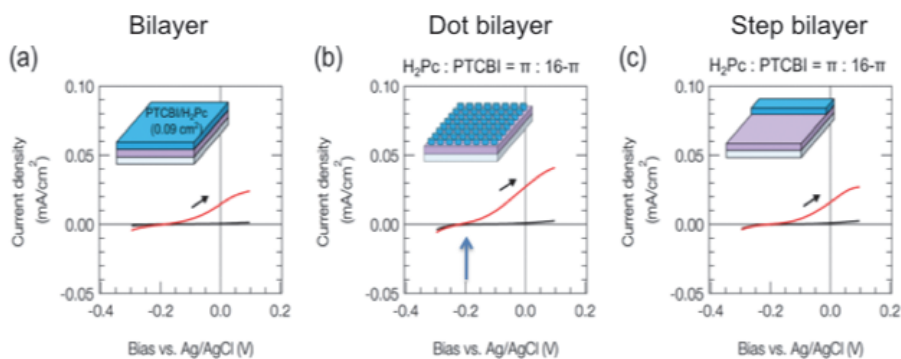


図4 面内方向 p-n 接合部分の多い(b)では、0.1V 少ない過電圧で酸化がおこっている。(a)や(c)と比べると p 型や n 型の面積の差では説明できない。