

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 29 日現在

機関番号：11101

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550145

研究課題名(和文)有機半導体を適用したアンモニア酸化分解用可視光応答性デバイスの開発

研究課題名(英文)Development of visible light-responsive organo-photocatalysis devices for oxidative decomposition of ammonia

研究代表者

阿部 敏之(Abe, Toshiyuki)

弘前大学・理工学研究科・教授

研究者番号：20312481

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：カーボンフリーな水素貯蔵化合物と考えられるアンモニアやヒドラジンの可視光分解により水素をもたらす光触媒デバイスの開発に関する研究を行った。従来の無機半導体を適用する手法とは異なり、有機p型およびn型半導体からなるp/n接合体を適用して、ヒドラジン分解を伴って水素が生じる全可視光応答型の光触媒システムを見いだした。さらに、可視光照射下ではこれまで困難であったアンモニアの酸化分解が可能な有機光触媒デバイスの例も見いだした。

研究成果の概要(英文)：Development of visible light-responsive photocatalysis devices was conducted to aim at producing molecular hydrogen from carbon-free ammonia and hydrazine. Different from conventional approaches by means of inorganic semiconductors, a photocatalysis system of an organic p/n bilayer was designed and fabricated, through which stoichiometric decomposition of hydrazine was successfully confirmed to result in the formation of molecular hydrogen over the entire visible light region. Furthermore, we also exhibited the novel example of the oxidative activation of ammonia at an organic p/n bilayer coated with a cocatalyst, particularly for molecular hydrogen formation.

研究分野：光電気化学・光触媒

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：水素発生 光触媒 有機半導体 p/n接合体

1. 研究開始当初の背景

燃料電池が実用化されつつある現状と相まって、水素エネルギーが大変注目されている。水素を燃料として消費する点においては確かにクリーンなエネルギーであるが、水素をクリーンな方法で製造しなければ、真のクリーンエネルギー体系の確立には至らない。

理想的な水素製造法の一つとして、水の光分解 ($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2$ (還元生成物) + O_2 (酸化生成物)) が挙げられる。1972年の「酸化チタン光電極を用いた水の光増感電解 (ホンダ-フジシマ効果)」の発見以来、現在においても活発に研究が行われているが、基礎研究の域を脱していない。バンドエンジニアリングの手法により、特に可視光の有効利用を企図した無機半導体光触媒の開発が進められているが、効率的に水素をもたらす可視域光触媒は見いだされてこなかった。

その他の水素製造法として、アンモニアの分解による方法も挙げられる ($2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2$ (酸化生成物) + 3H_2 (還元生成物))。紫外光応答性光触媒による窒素及び水素への化学量論的なアンモニア分解に関する報告はごく少例存在するが、可視光誘起のアンモニア分解の例は皆無であった。

2. 研究の目的

本研究代表者は p/n 型有機フィルムを水相中で光電極として用いたところ、その固/液界面で可視光誘起の酸化 (もしくは還元) 反応が起こることを見だし、これまでに報告している: p/n 型有機フィルムによる可視全域 ($< 750 \text{ nm}$) における光吸収に起因して p/n 界面でキャリアが生じ、電子・正孔キャリアが n 型層・p 型層をそれぞれ伝導するため、例えば、固 (p 型)/液 (水) 界面では酸化反応が起こる。これは全可視光応答型の光機能界面を有機材料で創出した好例となった。特に、ペリレン誘導体 (PTCBI, n 型)/コバルトフタロシアニン (CoPc, p 型) 系では、CoPc/水界面で光誘起の水の酸化 (4 電子過程) が起こり、酸素が生じることも明らかにした。この PTCBI/CoPc 系は光電気化学的条件下で化学量論的な水の分解を誘起し、対極で水素をもたらした。

アンモニアの完全分解により、水素を還元的に得るためには、水の完全分解の際と同様に、アンモニアの多電子過程酸化を起こす必要がある。上述のように、p/n 型有機フィルムが光誘起の多電子過程酸化に対しても有効に作用することから、自らの研究成果を背景に、アンモニアの酸化分解 (6 電子過程) を誘起する p/n 型有機接合体の開発に関する研究を着想した。

3. 研究の方法

【有機半導体材料】n 型半導体として、PTCBI およびフラーレン (C_{60}) を、p 型半導体として、各種フタロシアニン (MPc, $\text{M} = \text{H}_2, \text{Co}, \text{Zn}$

など) をそれぞれ用いた。いずれの材料も高純度品もしくは昇華精製品を使用した。

【フィルムの作製法】ITO 付きガラスを基板として、その基板の上に p/n 型有機フィルムを真空蒸着法により積層した (参考: 器内圧力, $5.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$; 蒸着速度, 約 0.03 nm/s ; 基板温度, 室温)。

【光電気化学測定】p/n 型有機フィルムを光電極化したものを作用極, Ag/AgCl 電極を参照極, 白金線を対極として、可視光照射下で常法に従って実施した。反応セルは一般に、CV 測定時には一室型セルを、定電位電解時には二室型セルをそれぞれ用いた。

【光触媒実験】二室型反応セルを用い、一方の室に p/n 型有機フィルムを、もう一方の室に白金線を設置し、さらに両者を外部導線で連結する方法で光触媒システムを構成した。

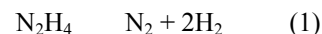
4. 研究成果

(1) p/n 型有機フィルムのヒドラジン酸化に対する反応特性

ヒドラジンはアンモニアの酸化時の中間体であるとともに、水素貯蔵材料としても位置づけられる。ヒドラジンを完全分解した場合、酸化生成物として窒素が、還元生成物として水素がそれぞれ生じる。ヒドラジンの光触媒分解は少例あったが、その例は紫外域光触媒である酸化チタンを適用したもののみであった。

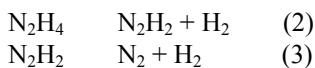
まず、 C_{60} と各種 MPc を組み合わせた光電極 (ITO/ C_{60} /MPc) を用いてサイクリックボルタモグラム測定を行った。その結果、MPc/水界面におけるヒドラジンの酸化に伴う光アノード電流の発生が確認された。特に、ZnPc を p 型層として適用した場合に最も良好な光アノード特性が得られた。さらに、カチオン交換膜であるナフィオン (Nf) を ZnPc の表面に担持したところ、Nf がヒドラジンの濃縮剤として作用し、ヒドラジンの表面濃度が増したため、光アノード特性 (出力) が一層向上した。一般に、p/n 型有機フィルム系光電極においては、固/液界面における電荷授受過程が律速段階となる。その場合、出力はキャリアの表面濃度と反応物質の表面濃度の両者に支配されることから、Nf は後者に有効に寄与したと考えられる。

上述のボルタモグラム特性は電位規制下での光電解実験によっても支持された。可視光照射下における定電位電解の結果を表 1 にまとめた。また、同実験で用いた反応セルを図 1 に示した。ITO/ C_{60} /ZnPc 系および ZnPc の表面に Nf を担持した ITO/ C_{60} /ZnPc/Nf 系ともに、化学量論比 1:2 で窒素と水素が生じた (式 1)。



式 1 に従った場合、ヒドラジンの 4 電子酸化により窒素が生じる。光電解時の通電量 (窒素発生量理論値) と窒素発生量 (実測値) を

用いてファラデー効率を求めたところ、90%以上の効率であった。また、ヒドラジンの酸化に起因した窒素発生は2電子酸化体であるジアゼン(N_2H_2)の生成(式2)およびその自己分解(式3)を経て起こりうる。



しかし、この場合のファラデー効率は約50%となることから、ファラデー効率の点から、ヒドラジンの4電子酸化の進行が支持された。

表1 ヒドラジンの光電解データ^a

	N ₂ 発生量 / μL (Compartment A)	H ₂ 発生量 / μL (Compartment B)	備考
Entry 1 ^b	69.7	147.6	
Entry 2 ^c	31.2	65.8	Nf 非担持
Entry 3 ^c	1.3	0	電位印加せず ^d
Entry 4 ^c	0	0	未照射
Entry 5 ^c	0	0	N ₂ H ₄ 無添加

^a ITO/C₆₀/ZnPc/Nf を光アノードとして用いた(ただし, Entry 2を除く)。^b フィルムの厚さ: C₆₀ = 200 nm, ZnPc = 150 nm, Nf = 1 μm; 光アノードの有効面積(幾何学的面積), 1 cm²; 電解質水溶液(in compartment A), 5 mM N₂H₄ (pH = 11); 電解質水溶液(in compartment B), H₃PO₄ (pH = 2); 印加電圧, +0.3 V vs. Ag/AgCl (sat.); 光量, ca. 70 mW·cm⁻²; 照射方向, ITO 非被覆面; 電解時間, 1 時間。^c 各光電解実験は Entry 1 と同様の条件を採用して行った。^d ITO/C₆₀/ZnPc/Nf に対する光照射は開回路の条件で行った。

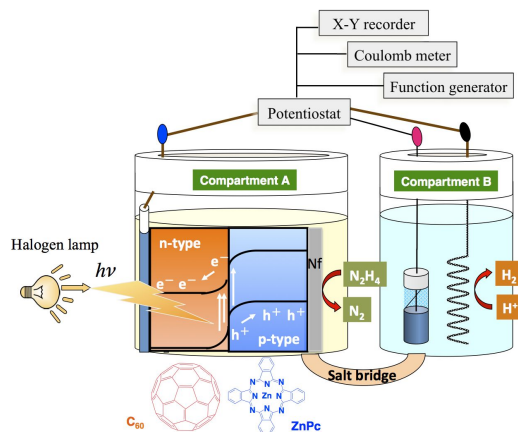


図1 ヒドラジンの光電解実験に用いた反応セルおよび実験系の模式図

ITO/C₆₀/ZnPc/Nf 系を適用した光触媒システムを設計・構成し(上記「3. 研究の方法」を参照), ヒドラジンの光触媒分解を行った。その結果を表2にまとめた。光電解の結果を支持するように、この場合においても化学量論的なヒドラジンの分解が確認された(Entry 1)。また、電子受容体として酸素を導入した条件(Entry 2)でもヒドラジン分解実験を行ったが、窒素発生量にほとんど変化は見られなかった。このことから、ヒドラジンの酸化が律速段階であると推定された。さらに、光触媒システムを構成せずに単に光照射を行った場合(Entry 3), Entry 1の条件を採用して光

照射を行わなかった場合(Entry 4)およびヒドラジンを添加しなかった場合(Entry 5), いずれの対照実験系でもヒドラジンの分解の進行は認められなかった。

表2 ヒドラジンの光触媒分解データ^a

	N ₂ 発生量 / μL (Compartment A)	H ₂ 発生量 / μL (Compartment B)	備考
Entry 1 ^b	10.7	20.4	
Entry 2 ^c	14.6	----	酸素存在下(B室)
Entry 3 ^c	1.3	0	開回路条件
Entry 4 ^c	0	0	未照射
Entry 5 ^c	0	0	N ₂ H ₄ 無添加

^a 本実験においては、表1の場合よりもより大きなケミカルバイアスが投入された。^b フィルムの厚さ: C₆₀ = 200 nm, ZnPc = 150 nm, Nf = 1 μm; 光触媒デバイスの有効面積(幾何学的面積), 1 cm²; 電解質水溶液(in compartment A), 5 mM N₂H₄ (pH = 11); 電解質水溶液(in compartment B), H₃PO₄ (pH = 0); 印加電圧, +0.3 V vs. Ag/AgCl (sat.); 光量, ca. 70 mW·cm⁻²; 照射方向, ITO 非被覆面; 電解時間, 1 時間。^c 各対照実験は Entry 1 と同様の条件を採用して行った。

さらに、ITO/C₆₀/ZnPc/Nf 系光触媒システムにおいて、1 サイクル6 時間照射を5 回繰り返した後も、ヒドラジンの完全分解が安定して進行していることを確認した。また、水素発生に対する外部量子収率(EQE)の照射波長依存性を検討した(図2)。その結果、従来の無機半導体光触媒系とは異なり、長波長域の可視光エネルギーも利用可能な光触媒システムであるとともに、可視全域の光エネルギーを利用してヒドラジンの分解が進行していることが明らかとなった。

上述したように、ITO/PTCBI/CoPc 系は水の4電子酸化により酸素をもたらす光アノードであることを既に報告しているが、ITO/C₆₀/ZnPc/Nf 系と同様に、Nfを担持した系(ITO/PTCBI/CoPc/Nf 系)でヒドラジン分解を検討した。光電気化学と光触媒の両面から検討を行ったところ、ITO/C₆₀/ZnPc/Nf 系よりも ITO/PTCBI/CoPc/Nf 系の方が、活性が約2 倍程度大きかった。以上のことから、ITO/PTCBI/CoPc 系が多電子過程酸化に対して有効であることが改めて認識された。

(2)p/n 型有機フィルムのアンモニア酸化に対する反応特性

上記で研究した ITO/C₆₀/MPc 系や ITO/PTCBI/MPc 系では、それらをそのまま光アノードとして用いてもアンモニア酸化に伴う応答は見られなかった。しかしながら、ITO/PTCBI/H₂Pc 系を光アノードとして適用し、H₂Pc 表面に触媒膜(カーボンナノチューブに担持した Ir-Pt をナフィオン中に分散した触媒膜, 東京高専 城石准教授提供)を結合したところ、可視光照射下でアンモニア酸化に対する活性の発現がボルタモグラム上で認められた。さらに、一室型の三極式セルを構成し、塩基性条件(pH=11)でアンモニアの分解反応を電位規制下(+0.6 V vs. Ag/AgCl)で検討した。その結果、水の酸化が競争的に起こっているものの、アンモニアの化学量論的

な分解に伴う窒素発生（酸化生成物）と水素発生（還元生成物）を確認できた。

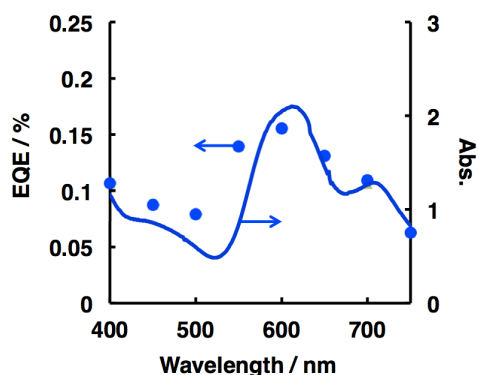


図2 単色光照射波長とITO/C₆₀/ZnPc/Nf系光触媒システムで生じた水素発生に対するEQE値(●)の関係および用いたC₆₀/ZnPcフィルムの吸収スペクトル(実線)。光触媒実験は表2のEntry 1の条件を適用して実施された。ただし、本実験においては、単色光(各波長の光量0.83 mW·cm⁻²)が照射された。

(3) 総括

本研究を通して、アンモニアの酸化中間体と位置づけられるヒドラジンの完全分解が可能な光触媒システムを有機p/n接合体の適用により見いだすことができた。無機半導体光触媒系でも例のない、可視全域の光エネルギー利用型の光触媒システムを有機半導体により構築した点が特筆される。また、ヒドラジンの酸化分解よりもアンモニアの酸化分解が動的に不利であったが、有機p/n接合体への助触媒の結合によりアンモニアの酸化分解が可能な光触媒デバイスの創製に向けての大きな手がかりも得た。アンモニアの完全分解が可能な可視域光触媒システムの例はほとんどなく、これが実現すれば、アンモニア処理と水素製造の両面への影響が非常に大きい。今後、触媒調製を含めた諸条件の最適化に関する検討を進めながら、アンモニア分解用の可視域光触媒システムの創製に向けて研究を継続・展開していく。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計4件)

T. Abe, N. Taira, Y. Tanno, Y. Kikuchi, K. Nagai, "Decomposition of hydrazine by an organic fullerene/phthalocyanine p-n bilayer photocatalysis system over the entire visible-light region", 査読有, *Chem. Commun.*, 50(16), 1950-1952 (2014). DOI: 10.1039/C3CC46701E.

長井圭治, 阿部敏之, 「有機太陽電池の活性層を用いた全可視光応答光触媒-汚濁物質分解・水分解に向けて-」, 査読有,

高分子論文集, 70(9), 459-475 (2013). URL: <http://main.spsj.or.jp/c5/koron/koron.php>

K. Nagai, Y. Yasuda, T. Iyoda, T. Abe, "Multilayerization of Organophotocatalyst Films that Efficiently Utilize Natural Sunlight in a One-pass-flow Water Purification System", 査読有, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 1(8), 1033-1039 (2013). DOI: 10.1021/sc400095f.

T. Abe, Y. Tanno, T. Ebina, S. Miyakushi, K. Nagai, "Enhanced photoanodic output at an organic p/n bilayer in the water phase by means of the formation of whiskered phthalocyanine", 査読有, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5(4), 1248-1253 (2013). DOI: 10.1021/am302209b.

[学会発表](計10件)

阿部敏之, 「有機p/n接合体を基盤とした水素発生用光触媒デバイスの創成研究」, 新学術領域研究「人工光合成」第4回フォーラム, 平成26年3月26日, 名古屋大学東山キャンパス.

阿部敏之, 「有機p/n接合体を基盤とした水素発生用光触媒デバイスの創成研究」, 新学術領域研究「人工光合成」第2回公開シンポジウム, 平成25年10月26日, 立命館朱雀キャンパス.

阿部敏之, 飛内俊輔, 平良直大, 千葉準平, 石戸谷美咲, 伊藤隆, 長井圭治, 「水素発生を誘起するフタロシアニン/フラーレン系有機フィルムの光電極・光触媒機能」, 電気化学会第80回大会, 平成25年3月29日, 立命館大学びわこくさつキャンパス.

阿部敏之, 平良直大, 丹野寿則, 長井圭治, 「ヒドラジン酸化を誘起するp/n型有機フィルム系光電極デバイス」, 日本化学会第93春季年会, 平成25年3月22日, 立命館大学びわこくさつキャンパス.

T. Abe, K. Nagai, "Function and characteristics of organic p/n bilayers as photoelectrodes and photocatalysts in the water phase", The 9th SPSJ International Polymer Conference (IPC2012), Kobe, Japan (2012. 12).

阿部敏之, 市川美幸, 日景隆仁, 角田世治, 長井圭治, 「ポリチオフェン/フラーレン誘導体系コンポジットのモルフォロジーと水相中における光電極特性の相関」, 第61回高分子討論会, 平成24年9月19日, 名古屋工業大学.

丹野寿則, 海老名紀廣, 宮串彰一, 長井圭治, 阿部敏之, 「ウィスカー構造の形成に起因したペリレン誘導体/フタロシアニン系光アノードの高出力化」, 平成24年度化学系学協会東北大会, 平成24年9月15日, 秋田大学手形キャンパス.

平良直大，長井圭治，阿部敏之，「ヒド
ラジンの多電子過程酸化を誘起する p/n
型有機フィルム系光電極」，平成 24 年度
化学系学協会東北大会，平成 24 年 9 月
15 日，秋田大学手形キャンパス。

千葉準平，石戸谷美咲，飛内俊輔，平良
直大，伊藤 隆，長井圭治，阿部敏之，
「水素発生を誘起するフタロシアニン/
フラレン系フィルムの光カソード特性
とその光触媒への応用」，第 1 回 CSJ 化
学フェスタ，平成 23 年 11 月 13 日，早稲
田大学早稲田キャンパス。

中村和基，一戸弘昌，長井圭治，阿部敏
之，「p/n 型有機フィルム系光アノード
の亜鉛フタロシアニン/水界面で誘起さ
れる酸化反応の速度解析」，平成 23 年度
化学系学協会東北大会，平成 23 年 9 月
17 日，東北大学川内キャンパス。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

阿部 敏之 (ABE TOSHIYUKI)
弘前大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号：20312481

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし