

平成 30 年 6 月 4 日現在

機関番号：11101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05595

研究課題名(和文) 可視～近赤外域応答型の有機 p-n 接合体系光触媒システムの開発

研究課題名(英文) Development of photocatalytic system of organic p-n bilayer responding to both visible-light and NIR energy

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) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：広域太陽光にตอบสนองする光触媒の開発は大量分解・大量出力の観点から重要な課題である。本研究では、p型とn型の有機半導体からなるp-n接合体をいくつか作製し、光触媒反応に適用した。可視～近赤外光にตอบสนองする有機p-n接合体系光触媒を見だし、当該系は全可視光にのみตอบสนองする有機p-n接合体系光触媒よりも高い活性を発現した。本研究により、広域太陽光の利用が光触媒反応を進める上で有効であることを光触媒の応答波長域の点から実証した。

研究成果の概要(英文)：Developing an active photocatalyst that efficiently uses the solar spectrum is a crucial issue to eliminate large amounts of polluting or undesired substances. In the present study, some types of organic p-n bilayers were prepared and applied to a photocatalytic reaction. In particular, an organo-bilayer, comprising n-type perylene derivative (PTCBI) and p-type lead phthalocyanine (PbPc), successfully worked as a photocatalyst responding to both visible-light and Near IR energy, which was superior to a reference system capable of photocatalysis under the full visible-light irradiation [i.e. the system composed of n-type PTCBI and p-type metal-free phthalocyanine (H2Pc)]. This work showed that the effective use of wide range in the solar spectrum is vital for driving a photocatalytic reaction.

研究分野：光触媒・光電気化学

キーワード：有機半導体 p-n接合体 光触媒 光電気化学 可視光応答 近赤外線応答

1. 研究開始当初の背景

光触媒の代表格である酸化チタン(TiO₂)は抗菌・殺菌、悪臭物質・有害物質分解等の用途で優れた効果を発揮し、実用化もなされている。しかし、TiO₂光触媒は紫外光応答性であるが故に、少量・低濃度物質の分解・除去にしか対応できない。大量・高濃度物質を分解するための光触媒の開発は上記の用途向けだけでなく、光/化学エネルギー変換系(つまり、水の光分解による水素生産)に適用する上でも重要である。そのためには、広域の太陽光エネルギーに応答する光触媒の開発が必要であるが、先行研究で主に適用されてきた無機半導体系では活性で革新的な可視光応答性の光触媒が見いだされていない。これまでの主流であったバンド工学的手法によって作製された無機半導体系可視域光触媒はバンドギャップの縮小を必然的に伴うことから、酸化力あるいは還元力(もしくは酸化力および還元力)の低下により、結果として、光触媒活性の低下を引き起こしている。近赤外域の利用にも至っておらず、論文誌上での発表も見られない。

本研究代表者は二層構造のp-n型有機フィルムが既知の太陽電池と同様な原理で、水相中で酸化/還元反応を誘起できることを明らかにしてきた。それらは全可視光応答型の光機能界面を有機材料で創出した例となり、酸素¹⁾や水素²⁾をもたらす例も光電気化学的条件下で見いだしている。さらに、単一のp-n型有機フィルムの適用により光触媒システムを構成できる例も報告した³⁾。

p-n型有機フィルムを構成するp型半導体としては、これまでにフタロシアニンを適用してきた。フタロシアニンはバリエーションに富んだ材料群を形成しており、近赤外に吸収を有する材料も存在する。上述した関連研究の動向や自らの研究成果を背景に、先行の無機光触媒系でも実現していない、可視～近赤外域の光エネルギーに応答する光触媒システムを有機p-n接合体系で開発する研究を着想した。

2. 研究の目的

本研究の目的の中核をなす部分は以下の通りである。

- (1) 可視～近赤外域(400～1100 nm)で活性を示す有機p-n接合体を光電気化学的に探索する。
- (2) (1)で見いだした有機p-n接合体を適用した光触媒システムを構成し、その活性を調べる。
- (3) 可視全域(400～750 nm)応答型光触媒系と可視～近赤外域(400～1100 nm)応答型光触媒系の活性をそれぞれ調べ、光触媒反応における近赤外域利用の有効性を実証する。

本研究の学術的特色は、有機半導体材料の利用およびp-n接合体の形成に基づいて、先行研究でも未踏の可視～近赤外域応答型光触媒システムの開発に取り組むことにある。

「有機半導体」・「p-n接合体」をキーワードとした光触媒研究はそもそも自身のオリジナルである。有機p-n接合体がその内部の光物理過程で生じた正孔キャリアと電子キャリアによりp型半導体上で酸化反応を、またn型半導体上で還元反応をそれぞれ誘起できることを、本研究代表者が他に先駆けて明らかにしている。この新しい光触媒:「有機p/n接合体光触媒」の機能原理を利用波長域の点から更に発展させ、高活性な光触媒の創製に結びつける。

3. 研究の方法

(1) 有機半導体材料

n型半導体として、3,4,9,10-ペリレンテトラカルボキシリック-ビス-ベンズイミダゾール(PTCBI)およびフラーレン(C₆₀)を用いた。また、p型半導体には、鉛フタロシアニン(PbPc)、チタニルフタロシアニン(TiOPc)、シリコンフタロシアニンジクロリド(SiPcCl₂)、無金属フタロシアニン(H₂Pc)を用いた。

(2) p-n接合体の作製

真空蒸着法により、圧力 < 1 × 10⁻³ Pa、蒸着速度 0.03 nm/s の条件で行った。また、得られた有機p-n接合体の厚さは可視吸収スペクトルから見積もった^{1,2)}。

(3) 電気化学実験

関数発生器、クーロンメータおよびレコーダを備えたポテンショスタットに電気化学セルを接続してサイクリックボルタモグラム(CV)測定や定電位電解等を行った。また、光電流の作用スペクトルの際には、回折格子を用いて単色光を発生させて、有機p-n接合体に照射した。

(4) 光触媒実験

図1に示したように、塩橋で隔てられた二室型セルの一方の室に有機p-n接合体デバイス(酸化サイト)を、もう一方の室にPt線(還元サイト)をそれぞれ設置した。電解

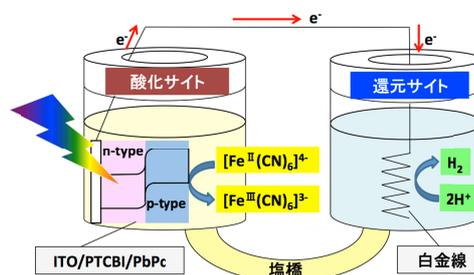


図1 本研究で用いた光触媒反応セルの模式図

質溶液に pH4 の $K_4Fe(CN)_6$ 水溶液（酸化サイト）と pH0 のリン酸水溶液（還元サイト）を用いた。代表的な光源にはハロゲンランプあるいはソーラーシミュレータを用い、光量はパワーメータを用いて測定した。光触媒反応生成物はガスクロマトグラフにより定量した。

4. 研究成果

(1) PTCBI/PbPc 系⁴⁾

PTCBI/PbPc 系有機 p-n 接合体を光アノードとして用い、一室型三極式セルを構成して CV 測定を行った (図 2)。pH4 の 10mM $K_4Fe(CN)_6$ 水溶液中で $[Fe(CN)_6]^{4-}$ の酸化を伴った光アノード電流が観察された。一方、暗所下では電気化学応答は一切見られなかった。

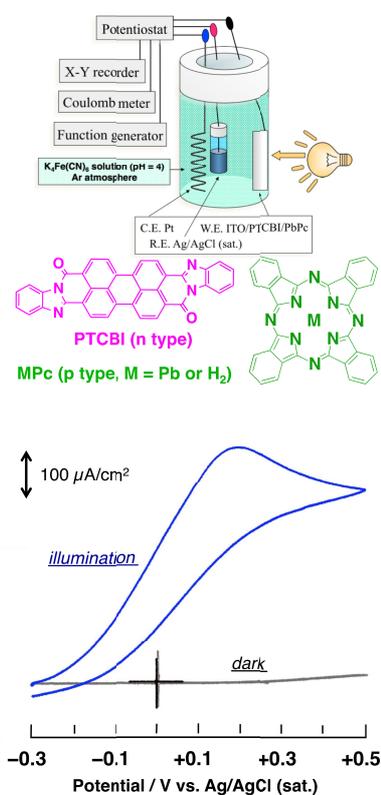


図 2 本実験で用いた光電気化学セル，有機半導体 (PTCBI および PbPc) の化学構造および PTCBI/PbPc 系の CV

また、PTCBI/PbPc 系における光電流の作用スペクトル測定から、400~1100 nm の可視~近赤外域の両層の光吸収に起因して光電流がもたらされたことが明らかとなった (図 3)。さらに、PTCBI 単層と PbPc 単層を作製し、それぞれの自然電位を測定した。その結果、前者の方が負に大きく (-0.05 V vs. Ag/AgCl)、かつ、両者の自然電位の間には約 400 mV の差が存在した。このことから、PTCBI/PbPc 界面には内蔵電場 (電位勾配) が存在していることがわかった。したがって、両層の光吸収により励起子が生成し、励起

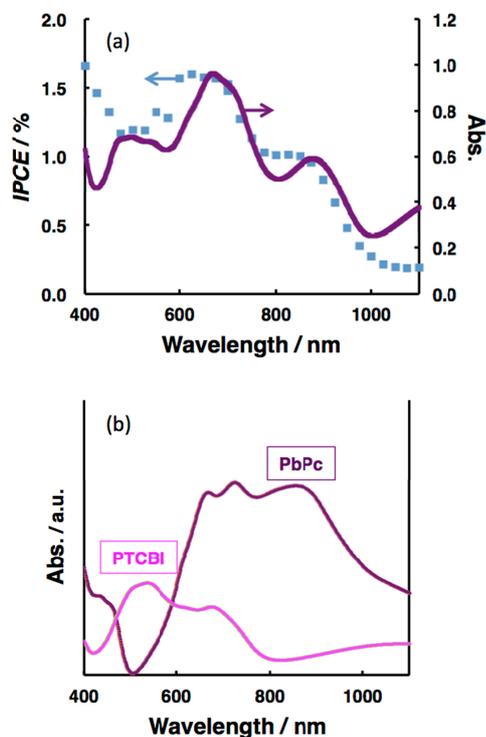


図 3 (a) PTCBI/PbPc 系で発生した光電流の作用スペクトルと用いた有機 p-n 接合体の吸収スペクトルおよび (b) PTCBI 単層と PbPc 単層の吸収スペクトル

エネルギー移動を経て内蔵電場が存在する p-n 界面に到達後、電子キャリアと正孔キャリアへの分離が起こったと考えられる。正孔キャリアは PbPc 層を電導し、結果として PbPc 表面に酸化力を生じるため、そこで酸化反応が誘起されたと考察される。

また、図 1 中の Pt 線を設置した室内に参照極 (Ag/AgCl) も導入し、光電気化学的条件下で PTCBI/PbPc 系光アノードの耐久性について検討した。0 V vs. Ag/AgCl で 1 時間照射を 1 サイクルとして、各サイクルにおいて光アノードを繰り返し利用して実験を行った。この条件では定電位電解により $[Fe(CN)_6]^{4-}$ が酸化され、水素が還元的に生じた。そのため、サイクル数と水素発生量 (累積発生量) の関係を図 4 に示した。サイクル数に対して水素発生量がほぼ一次に増加した (換言すると、各サイクルにおいてほぼ同程度の水素が発生した)。この結果から、光アノードの安定性が確認された。

図 1 に示した実験系で光触媒反応を行った。その結果、PTCBI/PbPc 系の PbPc 上における $[Fe(CN)_6]^{4-}$ の酸化を伴って還元的に水素が生じた ($21.2 \mu\text{L}/\text{h}^{4)}$ 。一方、暗所下や $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 非存在下では水素は生じなかった。また、PTCBI 単層および PbPc 単層の条件でも水素発生は見られなかった。これら対照実験系の結果を踏まえると、二層構造化された PTCBI/PbPc 系有機 p-n 接合体が有効

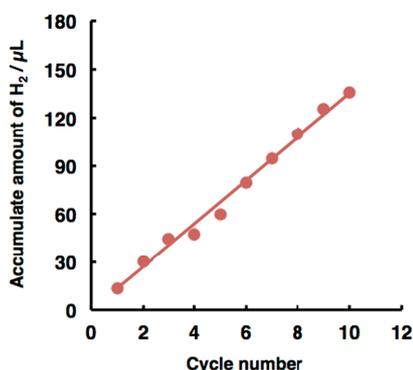


図4 繰り返し利用実験のサイクル数と累積水素発生量の関係

に作用し、上述の光触媒反応を誘起したと考えられる。

可視～近赤外域に吸収を有する PTCBI/PbPc 系と全可視域に吸収を有する PTCBI/H₂Pc 系をそれぞれ用いて、照射波長域を制御して光触媒実験を実施した。PTCBI/H₂Pc 系にソーラーシミュレータを用いて照射した場合、水素発生量は 5.43 μL/h であり、PTCBI/PbPc 系(上記参照)を下回った。さらに、バンドパスフィルタ(RT830)を用いて 700～1200 nm の光を選択的に照射した実験においては、PTCBI/PbPc 系では 4.56 μL/4h の水素が発生したものの、PTCBI/H₂Pc 系では水素発生は見られなかった。以上のことから、PTCBI/PbPc 系は可視～近赤外域の光エネルギーに応答する光触媒材料であり、さらにここまで述べた結果から、広域太陽光の利用が光触媒反応を効率的に進める上で有効であることも実証された。

(2) その他の系

PTCBI/TiOPc 系および PTCBI/SiPcCl₂ 系について光電気化学的な検討を行った。両者ともに、光アノード活性を示すとともに、近赤外域の光エネルギーにも応答する光触媒材料であることがわかった。

また、C₆₀/PbPc 系に関する検討から、興味深い知見が得られた。この系は n 型層を PTCBI から C₆₀ に変更した系に相当する。(1)に記載した PTCBI/PbPc 系と同様の光触媒実験を行ったところ、C₆₀/PbPc 系での水素発生量は 7.52 μL/h であった。RT830 フィルタを用いた照射波長を制御した実験においては C₆₀/PbPc 系は光触媒活性を全く示さなかった。PTCBI/PbPc 系と C₆₀/PbPc 系の相違は n 型上の形成された PbPc 層の結晶構造に起因すると考察された。つまり、PbPc の結晶生長は下地に依存し、PTCBI 上では可視～近赤外線に反応する三斜晶形(相)が、一方、C₆₀上では可視にのみ反応する単斜晶形(相)がそれぞれ形成されたためと考えられる。C₆₀上での PbPc 層の相の形成については、作製条件を工夫することにより実現可能と考えられることから今後検討する予定である。

<引用文献>

T. Abe, K. Nagai, S. Kabutomori, M. Kaneko, A. Tajiri, T. Norimatsu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45(17), 2778-2781 (2006).

T. Abe, S. Tobinai, N. Taira, J. Chiba, T. Itoh, K. Nagai, *J. Phys. Chem. C*, 115(15), 7701-7705 (2011); T. Abe, Y. Hiyama, K. Fukui, K. Sahashi, K. Nagai, *Int. J. Hydrogen Energy*, 40(30), 9165-9170 (2015).

T. Abe, N. Taira, Y. Tanno, Y. Kikuchi, K. Nagai, *Chem. Commun.*, 50(16), 1950-1952 (2014); T. Abe, Y. Tanno, N. Taira, K. Nagai, *RSC Adv.*, 5(57), 46325-46329 (2015).

D. Mendori, T. Hiroya, M. Ueda, M. Sanyoushi, K. Nagai, T. Abe, *Appl. Catal. B: Environmental*, 205, 514-518 (2017).

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 1件)

“Novel Photocatalytic Material of Organic p-n Bilayer Responsive to Near-Infrared Energy”, D. Mendori, T. Hiroya, M. Ueda, M. Sanyoushi, K. Nagai, T. Abe, *Appl. Catal. B: Environmental*, 205, 514-518 (2017), 査読有,
DOI: 10.1016/j.apcatb.2016.12.071

[学会発表](計 6件)

「有機 p-n 接合体系光触媒の材料特性・反応特性」, 藤根健太郎, 妻鳥大輝, 奥村優人, 阿部敏之, 青森地域グリーン産業・雇用創出促進産学交流会, 2017年11月, 青森市。

「有機半導体 p-n 接合体のナノ構造評価」, 阿部敏之, ダイナミック・アライアンス 環境エネルギー物質・デバイスグループ(G2)分科会, 2017年7月, 札幌市。

「可視～近赤外領域の光エネルギーに反応する n-ペリレン誘導体/p-鉛フタロシアニン系光触媒材料」, 妻鳥大輝, 長井圭治, 阿部敏之, 電気化学会第84回大会, 2017年3月, 東京都八王子市。

「可視～近赤外応答性を有するペリレン誘導体/鉛フタロシアニン系有機 p-n 接合体の光触媒活性」, 妻鳥大輝, 廣谷昂駿, 上田めぐみ, 算用子容睦, 長井圭治, 阿部敏之, 電気化学会東北支部第29回東北若手の会, 2016年11月, 青森市。

“Photoelectrochemical and

photocatalytic studies of perylene derivative/lead phthalocyanine p-n bilayer responsive to VIS-NIR photoenergy”, D. Mendori, K. Nagai, T. Abe, 平成 28 年度化学系学協会東北大会, 2016 年 9 月, 福島県いわき市.

“Photocatalysis characteristics of perylene derivative/lead phthalocyanine p-n bilayer acting in VIS-NIR region”, D. Mendori, K. Nagai, T. Abe, 日本化学会第 96 春季年会, 2016 年 3 月, 京都府京田辺市.

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: 2 0 3 1 2 4 8 1

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

長井 圭治 (NAGAI, Keiji)
東京工業大学・科学技術創成研究院・准教授
研究者番号: 3 0 2 8 0 8 0 3
妻鳥 大輝 (MENDORI, Daiki)
廣谷 昂駿 (HIROYA, Takatoshi)
上田 めぐみ (UEDA, Megumi)
算用子 容睦 (SANYOUSHI, Masachika)