

令和 3 年 6 月 8 日現在

機関番号：11101

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05287

研究課題名（和文）暗所でも同一の酸化還元反応を誘起する有機光触媒によるデュアルカタリシスの開拓

研究課題名（英文）Development of dual-functional catalysis with an organo-photocatalyst that induces the same redox reaction even in the dark

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） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：デュアルカタリシスは、光照射だけでなく、暗所下でも同一の酸化反応を誘起する新しい触媒作用である。p型およびn型の有機半導体からなる有機p-n接合体はデュアルカタリシスを発現可能な材料であるが、特に2電子以上の移動を伴う反応に対しては、さらに、助触媒の担持によってデュアルカタリシスが有効的に発現し、ギ酸、ヒドラジンなどの酸化を誘起できることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

酸化チタン光触媒は環境浄化の点で特に効果を発揮し、日本発の技術として広く実用化されている。しかし、光触媒は一般に、光照射下でのみ作用するため、暗所下における対応が課題であった。本研究で取り上げたデュアルカタリシスは、暗所下でも光照射下と同様に酸化反応を誘起する触媒作用である。このような従来技術には備わっていない触媒作用を、用いる材料や用途も含めて開拓するための研究を行った。

研究成果の概要（英文）：Dual-functional catalysis is the novel catalysis that induces oxidation under irradiation as well as in the dark. Organic p-n bilayer, comprising p-type and n-type semiconductors, is the promising material capable of dual catalysis. The findings of this study are summarized as follow: it is noted that the dual catalyses were found to occur efficiently when co-catalyst was properly loaded at the organo-bilayer towards oxidation involving multi-electrons transfer.

研究分野：光電気化学・光触媒

キーワード：有機半導体 p-n接合体 デュアルカタリシス ダウンヒル反応 酸化反応 フタロシアニン ペリレン誘導体 助触媒

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

光触媒は光照射下で酸化還元反応を誘起する材料である。特にダウンヒル反応(有害・汚染物質等の酸化分解)の点で、紫外光応答性の酸化チタン(TiO_2)光触媒がすでに実用化されている。しかし、 TiO_2 光触媒技術は、太陽スペクトルを踏まえると、対象が少量・低濃度物質に限定されており、暗所下では光照射下と同様の酸化分解処理は決して誘起されない。

本研究代表者は有機 p-n 接合体を水相中の光電極・光触媒として適用するための研究を展開してきた。例えば、インジウム-スズ酸化物(ITO)基板上有機 n 型半導体、有機 p 型半導体の順に積層すると、光アノード(酸化極)として作用することを明らかにしている。一般には、有機 p-n 接合体による光吸収により励起子(電子-正孔対)を形成し、励起エネルギー移動を経て、p-n 界面で励起子分離が起こる。ついで、励起子の電荷分離により生成した電子キャリア・正孔キャリアは n 型層・p 型層をそれぞれ伝導するため、結果として、光電気化学反応の点では p 型表面で酸化反応が誘起される。

有機 p-n 接合体は、光吸収・キャリア伝導の点で、異なる性質を有する二種類の材料で構成される。そのため、広域太陽光を相補的に捕捉することが可能である。また、光照射下で有機 p-n 接合体は酸化力と還元力を p 型表面上と n 型表面上にそれぞれ同時に発生させることができるため、光触媒としての要件を備えた材料と言える。その上で、本研究代表者は、有機 p-n 接合体が、光照射の有無に関係なく、ダウンヒル反応に対して全く新しい触媒作用を発現する例(光照射下および暗所下で同一の酸化反応を誘起するデュアルキャタリシスの第一例)を報告している(図1参照)[1]。

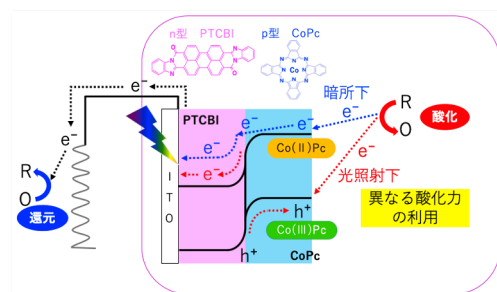


図1 有機 p-n 接合体によるデュアルキャタリシス反応の模式図

本研究では、上述した自身の知見を背景に、ダウンヒル反应用途の触媒として有機 p-n 接合体を取り上げる。広域の太陽光応答性を有し、かつ、デュアルキャタリシスを備えた有機 p-n 接合体を、新しい光触媒技術として大きく育てることができると焦点を当てた研究を行う。

2. 研究の目的

本研究代表者は最近、 TiO_2 をはじめとする先行の無機半導体光触媒にも例がない、有機 p-n 接合体によるデュアルキャタリシスの第一例を示した。本研究では、この新しい触媒機能：デュアルキャタリシスを深究するべく、「有機 p-n 接合体」と「対象物質」の組み合わせをトライアルアンドエラーすることにより、ライブラリの構築を図り、新しい光触媒技術を創出するための基盤を形成する。

3. 研究の方法

(1) 用いた有機半導体材料

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)を用いた。また、p 型半導体には、コバルトフタロシアニン(CoPc)、鉄フタロシアニン(FePc)、あるいは、無金属フタロシアニン(H_2Pc)を用いた。

(2) 有機 p-n 接合体の作製

真空蒸着法により、圧力 $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 以下、蒸着速度 0.03 nm/s の条件で、ITO 上に n 型半導体、p 型半導体の順に積層した。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。

(3) 有機 p-n 接合体への助触媒の担持

有機 p-n 接合体の p 型層表面に亜酸化銅(Cu_2O)、酸化銀(Ag_2O)などを適宜担持して本研究を実施した。

(4) 光電気化学実験・触媒反応実験

作製した有機 p-n 接合体の一次評価は、それを作用極として用い、一室型三極式セルを構成して各種の光電気化学実験を行った。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オ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の測定、光電流の作用スペクトル測定等の実験を行った。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。

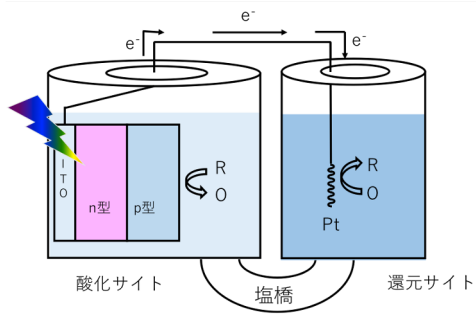


図2 触媒反応に用いた実験系の模式図

また、触媒反応実験に際しては、図2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(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。酸化側には被酸化体を溶質に含む電解質溶液、還元側では酸性の電解質水溶液をそれぞれ用いた。光電気化学条件を採用した実験においては、Pt 線とともに参照極 Ag/AgCl(sat.)を同一室内に設置した。反応生成物の定量はガスクロマトグラフィー、あるいは、分光光度法により行った。

4. 研究成果

(1) システイン酸化

ITO 上に PTCBI、CoPc を順に積層した系 (ITO/PTCBI/CoPc 系) でシステインの酸化反応に対するデュアルキャタリシス活性を調べた。システインはアミノ酸の一種であり、電子供与性のアミノ基、カルボキシ基およびチオール基を含む。電解質水溶液の pH を調整しながら、上記の官能基が電子供与剤として作用する条件を種々設定して実験を行った結果、ITO/PTCBI/CoPc 系は解離したチオール基に対してのみデュアルキャタリシス活性を発現した(図1参照)。この結果は、被酸化体として 2-メルカプトエタノールを用いた既報の結果とも一致し[1]、さらに、システイン中のチオール基が水酸基に置換されたセリンを対照物質として用いた場合に、ITO/PTCBI/CoPc 系がセリンに対してデュアルキャタリシス活性を示さなかったことから支持された。

(2) ギ酸酸化

ITO/PTCBI/CoPc 系を採用して、ギ酸の酸化反応に対するデュアルキャタリシス活性を光電気化学的に調べた。pH 5 で ITO/PTCBI/CoPc 系を用いた場合、光照射下でのみギ酸の酸化が誘起された。そのため、CoPc 表面に Cu_2O を担持した系 (ITO/PTCBI/CoPc- Cu_2O 系) でさらに検討を進めた。その結果、ITO/PTCBI/CoPc- Cu_2O 系では、ギ酸の酸化に対するデュアルキャタリシスを発現することが確認され、これまでにデュアルキャタリシスを示した系と同様に、光照射下ではギ酸の酸化が一層促進された(+0.6 V におけるギ酸酸化に伴う水素発生量: 光照射下、44.0 $\mu\text{L}/3\text{h}$; 暗所下、28.3 $\mu\text{L}/3\text{h}$)。暗所下での反応後に、XRD パターンを測定したところ、Cu の生成が確認された(図3参照)。このことから、ITO/PTCBI/CoPc- Cu_2O 系では、 Cu_2O がギ酸(還元剤)と作用することにより Cu が析出したと推定された。したがって、暗所下では、Cu が助触媒として作用することにより、ギ酸の酸化が誘起され、それにより放出された電子が CoPc および PTCBI の伝導帯下端を経由して輸送され還元反応により消費されたと考察した。また、光照射下では、CuO の生成が一部認められたものの、 Cu_2O の大部分が残存していた(図3参照)。 Cu_2O はギ酸分解用の光触媒として知られているが[2]、ITO に Cu_2O を単独で担持し、ITO 基板側から照射した条件では、ギ酸の酸化は活性化されなかった。これらの結果から、光照射下では ITO/PTCBI/CoPc- Cu_2O 系の有機 p-n 接合体内部で発生した正孔が Cu_2O の伝導帯下端に輸送され、 Cu_2O が助触媒として作用することにより、ギ酸酸化が誘起されたものと結論した。

(3) ヒドラジン酸化

ITO/PTCBI/CoPc 系は光照射下でヒドラジン(N_2H_4)の酸化を誘起でき、結果として、 N_2H_4 の完全分解により、化学量論的に窒素と水素をもたらすことをこれまでに報告している[3]。本研究では、 N_2H_4 を対象としたデュアルキャタリシス反応系の構築にも取り組んだ。ITO/PTCBI/CoPc 系は、暗所下では N_2H_4 の酸化を誘起しないが、ナフィオン膜(Nf)で覆った Ag_2O を CoPc 表面に担持した系 (ITO/PTCBI/CoPc/Nf[Ag_2O])系) では N_2H_4 に対するデュアルキャタリシスが発現することを光電気化学的に明らかにした。pH11 における光照射下および暗所下での酸化反応後の XRD パターンから Ag の生成がともに確認された(図4参照)。このことから、いずれの場合においても、 N_2H_4 が還元剤として作用することにより Ag_2O から Ag が生成したと推定された。暗所下では N_2H_4 の酸化が Ag 助触媒上で活性化され、それにより放出された電子が CoPc および PTCBI の伝導帯下端を経由して輸送され還元反応を誘起したと考察された。また、光照射下では有機 p-n 接合体内部で発

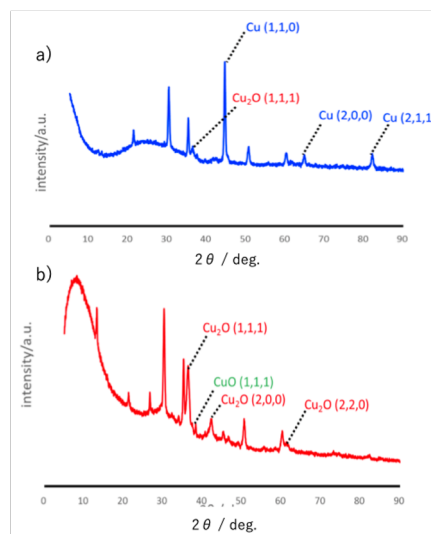


図3 反応後の XRD パターン
a) 暗所下および b) 光照射下における反応後

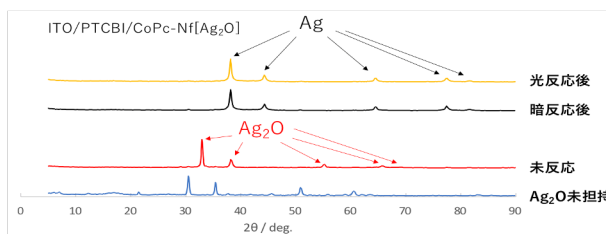


図4 各種条件における XRD パターン

生じた正孔が Ag 上に輸送され、Ag が助触媒として作用することにより、 N_2H_4 の酸化が誘起されると考察された。

さらに、ITO/PTCBI/CoPc/Nf[Ag₂O]系と Pt 線を用いた図 2 に従った実験系では、デュアルキャタリシスの発現に基づいて、 N_2H_4 の酸化を伴った酸素還元が起こった。これは N_2H_4 の燃焼反応 ($N_2H_4 + O_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$) に相当、勿論、光照射下での窒素生成速度は暗所下よりも顕著に大きかった(電位印加無しにおける N_2H_4 の燃焼に伴う窒素発生速度：光照射下、4.95 μ L/h; 暗所下、0.535 μ L/h)。

(4) 過酸化水素酸化

p 型層として FePc を採用し、ITO/PTCBI/FePc 系で過酸化水素(H_2O_2)の酸化に対するデュアルキャタリシス活性を調べた。この実験では、2 電子過程で酸化される H_2O_2 の分解量はメチレンブルー(MB)の 2 電子還元体の生成量を通してモニターした。その結果、 H_2O_2 の酸化が光照射下でも暗所下でも誘起され、前者においてより高い活性を示すことがわかった。しかし、ITO/PTCBI/FePc 系で反応中の可視吸収スペクトルの経時変化を追跡したところ、FePc に起因する吸収が時間とともに減少し、完全に消失した後、可視全域における吸収の増大が見られた。さらに、反応後に得られた XRD パターンから、FePc の消失と、それに伴う鉄や酸化鉄(Fe_2O_3)を含む鉄化合物の生成が確認された。これは H_2O_2 と FePc 中の Fe(II)イオンとのフェントン反応により活性酸素種($\cdot OH$)を生じ、FePc の開環が誘起されたため、特に H_2O_2 存在下では鉄や鉄化合物が生成したと考えられた。尚、同条件における H_2Pc の XRD パターンからは、フタロシアニン環の分解は認められなかった。電位-pH 図を踏まえると、今回採用した実験条件(pH 12)で安定に存在しうるのは Fe_2O_3 のみと推定された。つまり、本系では、PTCBI の伝導帯下端および価電子帯上端が暗所下と光照射下における酸化力となり、 Fe_2O_3 が助触媒として作用することで、ITO/PTCBI 上でデュアルキャタリシス活性が発現したと結論された(図 5 参照)。

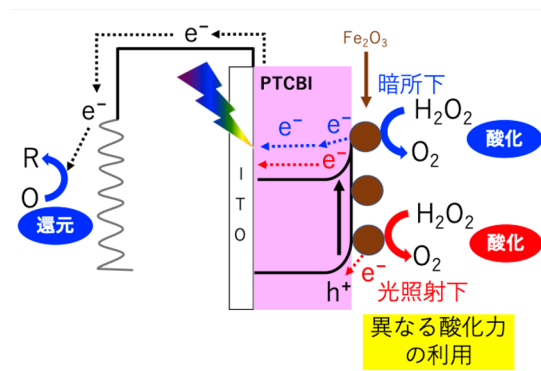


図 5 Fe_2O_3 助触媒が担持された ITO/PTCBI 系におけるデュアルキャタリシス反応の模式図

上述したように、本研究の遂行により、有機 p-n 接合体(有機 n 型半導体単体も含む)が、先行の無機半導体光触媒にも例がない、デュアルキャタリシスを備えた新しい光触媒技術を創出する上で、有力な材料であることを実証した。

<引用文献>

- [1] T. Abe, M. Okumura, Y. Kikuchi, T. Itoh, K. Nagai, *J. Mater. Chem. A*, 5, 7445-7450 (2017).
- [2] S. Kakuta, T. Abe, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 1, 2707-2710 (2009).
- [3] T. Abe, Y. Tanno, N. Taira, K. Nagai, *RSC Adv.*, 5, 46325-46329 (2015).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Ryuhei Watanabe and Toshiyuki Abe	4. 巻 14
2. 論文標題 Electrochemical and Catalytic Studies of Cysteine Oxidation Induced by an Organic p-n bilayer both under Illumination and in the Dark	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Int. J. Electrochem. Sci.	6. 最初と最後の頁 3315-3325
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.20964/2019.04.17	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 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 1件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 渡部竜平、阿部敏之
2. 発表標題 アミノ酸に対してデュアルカタリシス活性を発現する有機p-n接合体の光電気化学分析
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 阿部敏之
2. 発表標題 有機p-n接合体の適用を特徴とした水相中における光電極反応・光触媒反応
3. 学会等名 第50回セミコンファレンス（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 渡部竜平、阿部敏之
2. 発表標題 システイン酸化に対する有機p-n接合体のデュアルカタリシス活性
3. 学会等名 電気化学会第86回大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ryuhei Watanabe, Keiji Nagai and Toshiyuki Abe
2. 発表標題 Examination of dual catalysis activity of organic p-n bilayer in terms of the oxidation of amino acids
3. 学会等名 平成30年度化学系学協会東北大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 佐藤 衛、阿部敏之
2. 発表標題 過酸化水素の酸化に対するペリレン誘導体/鉄フタロシアニン系有機p-n接合体のデュアルカタリシス
3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Mamoru Sato, Toshiyuki Abe
2. 発表標題 Decomposition of hydrogen peroxide by dual-functional catalysis of an organic p-n bilayer under illumination and in the dark
3. 学会等名 令和2年度化学系学協会東北大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Mamoru Sato, Toshiyuki Abe
2. 発表標題 Dual-catalysis activity of organic p-n bilayer for hydrogen peroxide oxidation induced both under illumination and in the dark
3. 学会等名 2019年度化学系学協会東北大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計3件

産業財産権の名称 触媒電極、その製造方法およびそれを用いたギ酸酸化方法	発明者 阿部敏之、渡部竜平	権利者 国立大学法人弘前大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-100190	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 過酸化水素分解用触媒電極およびその製造方法	発明者 阿部敏之、佐藤 衛	権利者 国立大学法人弘前大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-90759	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 ヒドラジン酸化用触媒電極およびその製造方法	発明者 阿部敏之、佐藤 衛	権利者 国立大学法人弘前大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-90760	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔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
研究協力者	渡部 竜平 (Watanabe Ryuhei)		
研究協力者	佐藤 衛 (Sato Mamoru)		

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
---------	---------