

平成21年 6月 1日現在

研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19550129
 研究課題名（和文） p/n型有機二重層フィルムを用いた高活性固/液界面の構築に関する研究
 研究課題名（英文） Study on the Fabrication of Efficient Photofunctional Interface of Organic p/n Bilayer Working in the Liquid Phase
 研究代表者
 阿部 敏之 (ABE TOSHIYUKI)
 弘前大学・大学院理工学研究科・准教授
 研究者番号：20312481

研究成果の概要： p/n型の有機二重層フィルムは広範な可視光エネルギーに応答する液相利用型の光電極材料として機能する。高出力化を図る観点から、新規材料の探索に加えて、p/n型有機フィルムの作製方法を検討し、動的な視点に立脚して光電極特性の評価を行った。固/液界面構造を制御する方法で、固/液界面における反応速度を向上させることも可能であることが明らかとなった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2008年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：固/液界面、有機半導体、光エネルギー変換、光触媒

1. 研究開始当初の背景

昨今の地球規模的な環境（地球温暖化）問題と将来のエネルギー問題の観点から、光エネルギーを積極的に利用したエネルギー体系の確立が待望されている。光/化学エネルギー変換は新しいエネルギーシステムの有力な候補の一つとして注目されているが、酸化チタン光電極を用いた水の光増感電解（本多-藤嶋効果）の発見から30年以上経過している現在においても、未だ基礎研究の域を出ていない。太陽光エネルギーを有効に利用する観点から、その約半分を占

める可視光エネルギーの利用が望まれており、特に可視光の利用波長域の長波長化は光利用効率との関連で重要な課題とされている。無機半導体光触媒は光化学変換系を構築する上で有力な材料の一つであるが、一般に、長波長域の可視光エネルギーの利用は光触媒上に発生する酸化力・還元力の低下を招く。この両者がトレードオフの関係となるため、可視光照射下において安定でかつ活性な光触媒材料は最近までほとんど見いだされなかった。水の分解による水素エネルギーの生産は一段階の多電子移動過程を含む反応となるため、効率的な光機能

界面を構築することが重要であるが、可視全域の光エネルギーを利用しながら、効率的な固/液界面を如何に創出するか、従来の発想とは一線を画した研究戦略も必要と考えられる。

光電気化学法は光エネルギー変換系の構築を図る上で有効な手段である。近年、可視光エネルギーの有効利用を目指して、色素分子を含む自己組織化単分子膜やラングミュア-プロジェクトフィルムからなる構造規制系光電極デバイスの開発が盛んに行われてきた。これらの光電極デバイスは単方向性の電子移動チャンネルを有するために効率的な電荷分離を達成する。しかし、その一方で、大抵の場合は光吸収層が薄いため、出力が小さい。水の電子供与能や電子受容能と共役した反応（酸素や水素の発生）の例もない。

2. 研究の目的

最近、申請者はp/n型の有機二重層フィルムを光電極として用いたところ、その固/液（水）界面で可視光誘起の酸化/還元反応が起こることを見だし、報告した。有機二重層による可視全域（ $\lambda < 750$ nm）の光吸収により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。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/水界面で水の酸化が起こり、酸素発生が光誘起されることを見だした。つまり、これまで無機材料系でも成し得なかった全可視光応答型の光機能界面を有機材料系で創出することができた。しかし、この酸素発生系の光利用効率（0.04%）は小さく、それを向上させることが当面の課題となっている。

また、最近の研究から、有機二重層系光電極の動的特性は固/液界面の電荷授受過程により支配されていることが確認された。したがって、固/液界面をいかに活性化させるか（反応効率を上げるか）が、光利用効率を向上させるためのポイントであることが理解された。以上を背景に、有機二重層フィルム光電極系における高効率固/液界面の構築に関する研究を着想した。

本研究の全体構想はp/n型有機二重層フィルムを用いて高効率固/液界面を創出し、実用化レベルの光利用効率を有する穏和な条件（可視光利用、低過電圧（もしくは過電圧ゼロ）、室温・常圧など）で動作する水の分解システムを開発することであるが、本研究期間内では以下の項目に絞った研究を行った。

(1) 蒸着フィルムの作製条件を詳細に検討する方法で、高効率固/液界面を構築する。

(2) 本研究はまだ緒についたばかりであり、これまでは低分子有機半導体材料のみを扱ってきた。本研究期間内において、高分子系半導体材料の探索も並行して行い、高効率固/液界面の創出の可能性を探る。

3. 研究の方法

【用いた有機半導体材料】n型半導体として、PTCBI, フラーレン(C_{60})およびフェニル- C_{61} -酪酸メチルエステル(PCBM)を、p型半導体として、フタロシアニン(MPc, $M = H_2, Zn, Cu$)およびポリ(3-ヘキシルチオフェン)(P3HT)を用いた。いずれの材料も高純度品もしくは昇華精製したものを使用した。

【フィルムの作製法】低分子系有機フィルムの作製は真空蒸着法により行った。高分子系有機フィルムの作製はスピコート法により行った。系によっては、フィルム作製時に適宜加温を施した。

【測定法】光電気化学測定は常法に従って実施した。

4. 研究成果

(1) p/n型有機二重層フィルム光電極系の動的特性評価

① PTCBI/MPc系光アノード

ITO上にPTCBI, MPc($M = H_2, Zn,$ 及び Cu)を順に積層した場合(ITO/PTCBI/MPc), MPc/水界面で光誘起の酸化反応が起こった(図1参照)。いずれの系においても、可視全域($\lambda < 750$ nm)の光エネルギーに応答する光アノードとして機能することがわかった。動的な観点から光アノード電流の経時変化を観察したところ、照射初期にスパイク状の光電流(J_{in})が生じ、その後定常電流値(J_s)に達した。被酸化体(チオール)の濃度を種々変化させた場合においても同様な光アノード特性を示した。 J_{in} 及び J_s の濃度依存性に関するデータを用いて、動的解析を行った。ラングミュア型の吸着平衡モデルを適用した速度解析が可能で、MPc/水界面における電荷授受過程が律速段階であることが実証された。照射下においてMPc表面に発生する酸化力は $ZnPc > H_2Pc > CuPc$ の順に減少するが、解析の結果から、実際の出力は $H_2Pc > ZnPc > CuPc$ の順であった。出力は酸化力と被酸化体の表面吸着量のそれぞれに比例することを考慮すると、ITO/PTCBI/ H_2Pc 系の高出力は H_2Pc の被酸化体の高い表面濃度によるものと結論した。

また、ITO/PTCBI/ H_2Pc 系を取り上げ、光ア

ノードの動的特性を $K_4[Fe^{II}(CN)_6]$ を含む電解質水溶液 (pH4, 7 及び 10) で調べた. 弱酸性～塩基性の pH 条件下では, 上述したように H_2Pc /水界面における電荷授受過程が律速段階であることに加え, 酸化速度の大きさも不変であることを明らかにした. このことは, 当該の pH 範囲では H_2Pc は脱プロトン化した状態であり, 固/液界面が変わらないためと考察された.

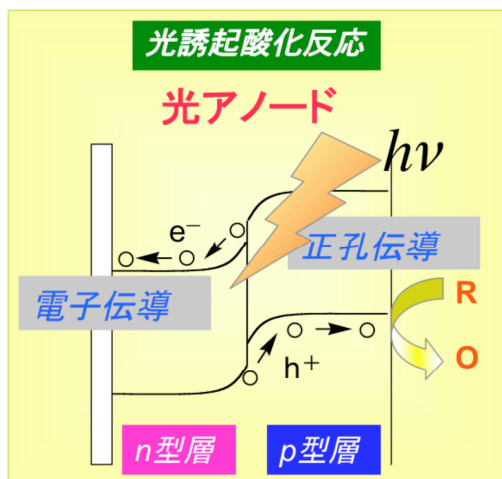


図1 p/n型有機フィルム系光アノードの動作スキーム

② H_2Pc/C_{60} 系光カソード

電極基板 (M) 上に H_2Pc , C_{60} を順に積層した場合 ($M/H_2Pc/C_{60}$), C_{60} 表面上で光誘起の還元反応が起こった. 乾式の有機太陽電池系では, フィルム内部の各過程 (キャリア発生, 輸送, および再結合) のバランスがセル特性に影響を及ぼすことや, 電極基板に ITO を用いた場合には, 特に ITO の絶縁性に起因した H_2Pc への低い電子注入効率が問題視されてきた. しかし, $M/H_2Pc/C_{60}$ 系では, C_{60} /水界面における電子移動過程が律速段階であることから, 本系の動的特性は電極基板の種類 ($M = ITO$ もしくは Au) には依存しないことが明らかとなった.

(2) p/n 型有機二重層フィルムの活性化とそれらからなる光電極系の動的特性評価

① PTCBI/ H_2Pc 系光アノード

PTCBI/ H_2Pc 系の高出力化を図ることを目的として, PTCBI/ H_2Pc フィルムの作製を加温条件下で実施し, その光アノード特性を調べた. $120^\circ C$ (真空度: $< 1.0 \times 10^{-3}$ Pa, 蒸着速度: ~ 0.03 nm/s) で作製したフィルム系の酸化速度は, 室温条件下で作製したものに比べ, 約 2 倍程度増大した. フィルム作製時に加温条件を採用することにより, 固/固

(PTCBI/ H_2Pc) 界面の面積の拡大が TEM 像の観察により確認された (図 2 参照). つまり, 固/固界面の改良により, 固/液界面の活性化を図ることができることが明らかとなった.

さらに, H_2Pc 表面に金粒子を担持する方法でも出力の向上を図ることができ, 予備的知見ではあるが, 非担持の場合に比べて, 約 10 倍程度酸化速度の増大が見込まれる結果も得た.

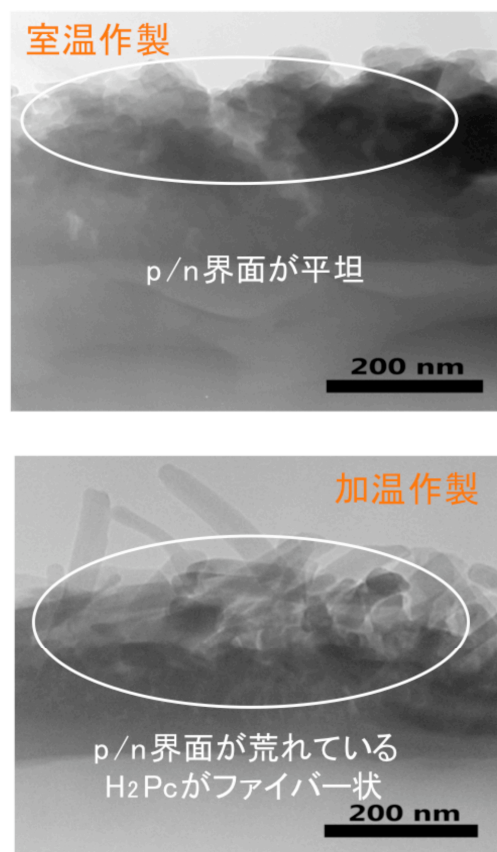


図2 PTCBI/ H_2Pc 界面の TEM 像

② C_{60}/H_2Pc 系光アノード

C_{60}/H_2Pc 系についても, フィルムの作製時に加温条件 ($50^\circ C$, 真空度: $< 1.0 \times 10^{-3}$ Pa, 蒸着速度: ~ 0.03 nm/s) を採用する方法で高出力化の検討を行った. 本系は律速段階が照射光量の強度で変化した. 照射光量が < 5 mW/cm^2 の条件ではフィルム内部の光物理過程が, > 5 mW/cm^2 の条件では固/液界面での電荷授受 (酸化) 過程が律速段階であった. 特に上述の低光量条件では, 加温を施したフィルム作製が有効で, 固/固 (C_{60}/H_2Pc) 界面の面積の拡大がキャリア発生量の増加をもたらし, 出力の向上を導いた [量子収率 (5 mW/cm^2 , 500 nm): 40% ($50^\circ C$ 作製), 20% (室温作製)]. しかし, 高光量条件の場合は, フィルム内部の各過程の方が動的に有利な

ため、解析の点からは固／液界面における定常状態のホール濃度がファイルの作製条件に依存しない結果となった。本系はキャリア再結合の確率が本質的に高いと推定でき、そのため、ファイルの作製条件が酸化速度の大小に影響を及ぼさなかったものと考えられる。

(3) その他

① 有機相中における光電極特性

I_3^-/I^- 対を含むアセトニトリル中でITO/PTCBI/ H_2Pc 系の光電極特性を調べた。水中と同様に、有機相中에서도安定な光アノードとして機能を示すことが確認された。

② 湿式条件下における高分子フィルム系光電極の特性

ITO上にP3HT:PCBMからなるフィルムをコートしたものを水中における光電極として適用し、その特性を調べた。その結果、本系は光カソード特性を示さず、光アノード特性のみを発現した。このことから、P3HTが表面に露出したフィルム構造となっていることが推定された。100℃(真空度： $\sim 10^{-2}$ Pa)で加熱処理することに光アノード特性の向上も見られた。加熱によりフィルム内部の相分離が促進され、キャリア発生が効率的に起こったためと考えられる。

③ 水素発生を誘起する光カソードの創出

ITO/ H_2Pc/C_{60} 系が光カソードとして機能することについては上述の通りであるが、 C_{60} 表面に白金を担持した条件では水素発生をもたらす光カソードとなることも見いだした[約 330 μ l/3 hours (光量：100 mW/cm^2)](図3参照)。これは C_{60} が水素発生に関わった初めての例と考えられ、可視全域の光エネルギーが利用可能な点も特筆される。本系における水素発生の際時変化を観察すると、照射初期に誘導期が存在し、照射開始約20分後から定常的な水素発生がもたらされた。照射下における活性種の形成を経て、水素発生が起こったものと考えられたことから、in situ 分光電気化学法(VIS-NIR スペクトルおよびラマンスペクトル)による活性種の解明も行った。

(4) 総括と展望

p/n型有機二重層フィルムを湿式条件の光電極として用いる研究は当研究代表者のオリジナルである。本研究期間内においては、高効率の固／液界面を構築することに主眼を置いて研究を行った。特にPTCBIを含む蒸着フィルムに関しては、加温条件下でフィルムを作製することにより、キャリア発生

に有利な固／固界面構造が形成されることから、結果として、定常状態のキャリア濃度の高まった固／液界面となることが明らかとなった。作製方法・条件の検討は高効率固／液界面を構築する上で有効な手法と言えるが、本研究は着手して日も浅いことから、新規な有機半導体材料の探索も行いながら、動的解析を主軸として今後も高効率固／液界面の構築研究を継続していく予定である。予備的知見ではあるが、有機材料系で光触媒的な水の分解反応(無バイアス条件)が起こることも別途見いだしている。従来の無機光触媒系ではほとんど見られない、広範な可視光エネルギーに応答する固／液界面が形成できる点で、有機材料を基盤とした光／化学エネルギー変換研究の今後の展開に大いに期待がもたれる。

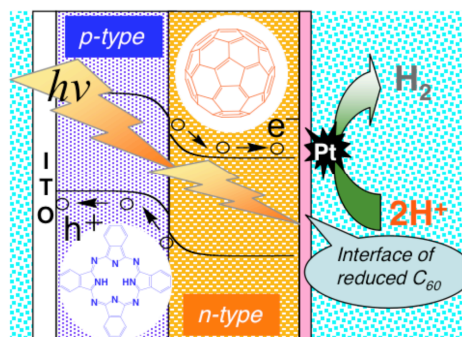


図3 H_2Pc/C_{60} 系光カソード上での水素発生
の推定スキーム

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)

- ① 阿部敏之, 可視光照射下における p/n 型有機フィルムの固／液界面機能, 化学工業, 60 (2), 96-100, 2009, 査読無.
- ② T. Abe, S. Tobinai, K. Nagai, Photocathode Kinetics of Phthalocyanine/Fullerene with respect to the Base Electrode for the Bilayer Coating, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 48(2), 021503, 2009, 査読有.
- ③ T. Abe, S. Miyakushi, K. Nagai, T. Norimatsu, Study of the Factors Affecting the Photoelectrode Characteristics of a Perylene/Phthalocyanine Bilayer Working in the Water Phase, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10(11), 1562-1568, 2008, 査読有.

- ④ T. Abe, S. Ogasawara, K. Nagai, T. Norimatsu, Photoelectrode Characteristics of Perylene/Phthalocyanine Bilayer Film in Acetonitrile, *Dyes and Pigments*, 77(2), 437-440, 2008, 査読有.

[学会発表] (計 13 件)

- ① 長井圭治, 阿部敏之, 保田ゆづり, 水中でも使用可能な可視光応答型有機半導体光触媒, 日本化学会第 89 春季年会, 平成 21 年 3 月 27 日, 日本大学船橋.
- ② 阿部敏之, 湿式条件下における p/n 型有機半導体フィルム系光電極の素子特性, 第 3 回半導体電気化学セミナー「半導体材料と電気化学反応-持続可能な社会へ向けて-」, 2009 年 1 月 16 日, 東北大学.
- ③ 阿部敏之, p/n 型有機半導体フィルム系光電極の固/液界面特性, 平成 20 年度化学系学協会東北大会, 2008 年 10 月 11 日, 八戸工業大学.
- ④ 長井圭治, 阿部敏之, 保田ゆづり, 張帥, 有機半導体 p-n 接合系の無バイアス光触媒化, 2008 年 光化学討論会, 2008 年 9 月, 大阪府立大学.
- ⑤ K. Nagai, Y. Yasuda, S. Zhang, T. Abe, Perylene/phthalocyanine/Nafion organophotocatalyst film responsive to whole visible light, The 15th China-Japan Bilateral Symposium on Intelligent Electrophotonic Materials and Molecular Electronics, 2008. 9, Dalian, China.
- ⑥ K. Nagai, T. Abe, Perylene/phthalocyanine organophotocatalyst film responsive to whole visible light, The 236th ACS National Meeting, 2008. 8, Philadelphia, PA, USA.
- ⑦ K. Nagai, T. Abe, Photocatalytic properties of organic p-n bilayer responsive to a widespread visible light of <750 nm, The 14th China-Japan Bilateral Symposium on Intelligent Electrophotonic Materials and Molecular Electronics, 2007. 11, Nanjing, China.
- ⑧ 阿部敏之, 一戸弘昌, 長井圭治, 乗松孝好, フラーレン/フタロシアニン二重層のフィルム作製条件とその湿式系光アノード特性の関係, 平成 19 年度化学系学協会東北大会, 2007 年 9 月 22 日, 山形大学.
- ⑨ 阿部敏之, 宮串彰一, 長井圭治, 乗松孝好, ペリレン誘導体/フタロシアニン系光アノードにおける酸化反応速度解析, 平成 19 年度化学系学協会東北大会, 2007 年 9 月 21 日, 山形大学.
- ⑩ 阿部敏之, 飛内俊輔, 長井圭治, 伊藤 隆, 乗松孝好, フタロシアニン/フルーレン系光カソード上で誘起される水素発生, 平成

19 年度化学系学協会東北大会, 2007 年 9 月 21 日, 山形大学.

- ⑪ 長井圭治, 阿部敏之, ペリレン・フタロシアニン・二層膜有機半導体とナフィオン膜の複合化による有機半導体の可視域応答型光触媒機能, 2007 年電気化学秋季大会, 平成 19 年 9 月 19 日, 東京工業大学.
- ⑫ 阿部敏之, 長井圭治, p/n 型有機フィルムの湿式条件下における光電極特性, 2007 年秋季 第 68 回応用物理学会学術講演会, 平成 19 年 9 月 6 日, 北海道工業大学.
- ⑬ 長井圭治, 阿部敏之, 有機半導体の可視域応答型光触媒機能, 2007 年秋季 第 68 回応用物理学会学術講演会, 平成 19 年 9 月 6 日, 北海道工業大学.

[図書] (計 1 件)

- ① T. Okada, T. Abe, and M. Kaneko, Springer, Historical Overview and Fundamental Aspects of Molecular Catalysts for Energy Conversion (Chap. 1): in *Molecular Catalysts for Energy Conversion* (Eds. by Tatsuhiro OKADA and Masao KANEKO), 2008, pp. 1-36.

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

① 名称: 有機光応答素子用反応セル

発明者: 阿部敏之, 長井圭治

権利者: 弘前大学

種類: 特許

番号: 特願 2008-210301

出願年月日: 2008 年 8 月 19 日

国内外の別: 国内

② 名称: 有機光触媒フィルムの製造方法

発明者: 阿部敏之, 長井圭治

権利者: 弘前大学

種類: 特許

番号: 特願 2008-201950

出願年月日: 2008 年 8 月 5 日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

なし

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・准教授

研究者番号: 20312481

(2)研究分担者
なし

(3)連携研究者
なし