

有機 p-n 接合体を用いた水相中における 光電極反応・光触媒反応

Photoelectrochemical and Photocatalytic reactions Featuring Organic p-n Bilayer in the Water Phase

阿部敏之*

1. はじめに

光触媒はエネルギーや化成品の生産反応 ($\Delta G^\circ > 0$) や有害・汚染物質の分解反応 ($\Delta G^\circ < 0$) に適用され、現在も活発に研究が進められている。酸化チタン (TiO_2) は代表的な光触媒であり、上記のそれぞれの反応に対して活性であることが知られてきた^{1, 2)}。 TiO_2 を光アノードとして適用した水の光増感電解による水素生成は「ホンダ-フジシマ効果」と呼ばれ、広く知られている。しかし、 TiO_2 は紫外光応答性であり、太陽光スペクトルを活かすことができないため、 TiO_2 による実用レベルの水素生産は難しい。 TiO_2 光触媒は有害・汚染物質の分解

にも有効であり、「日本発の技術」として実用化されているが、上述した光学特性を反映して、分解対象が少量・低濃度物質に限定されている。 TiO_2 光触媒の市場規模は今後もセルフクリーニング等の用途で堅調に拡大すると予測されている³⁾。水素を実用指向で効率的に生産したり、大量・高濃度の有害・汚染物質を分解するためには、広域の太陽光エネルギーに応答する光触媒材料の開発が不可欠である。先行研究で多くの知見が蓄積されている単一の無機半導体光触媒で例えれば、一般的には、バンドギャップの縮小を伴って、広域の太陽光に応答する光触媒材料が見いだされている。しかし、このような場合、光触媒上に発生する酸化力 (and/or 還元力) の低下を必然的に伴うため、光触媒活性も低下する。以上のことから、用途を問わず、広域の太陽光に応答し、かつ、高い活性を発現する光触媒材料の開発が長年の課題となっている。

筆者は p 型及び n 型の低分子有機半導体で構成される有機 p-n 接合体の光物理特性に着目し、その水相中における反応特性について調べてきた。有機 p-n 接合体は、そもそも、光ボルト電池材料である⁴⁾。図1に示すように、照射下では p 型半導体上と n 型半導体上に正孔と電子が生じ、それぞれが酸化力と還元力となるため、有機 p-n 接合体を光触媒材料として捉えることができる。ここでは、水相中における有機 p-n 接合体の光電極反応・光触媒反応の例について述べる。

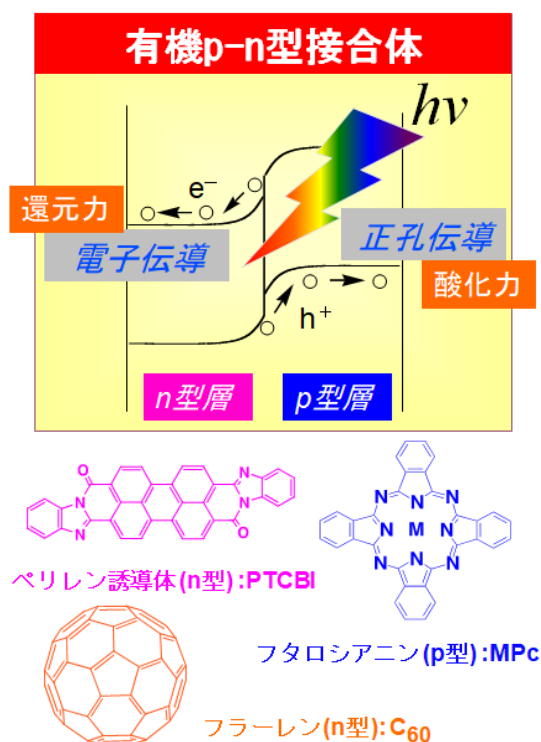


図1 有機 p-n 接合体の模式図と有機半導体の化学構造

2. 有機 p-n 接合体を用いた人工光合成反応

2.1 有機 p-n 接合体の光カソード機能

有機 p-n 接合体を基板上に成膜すると、光電極としての評価が可能である。例えば、基板上に p 型

* 弘前大学大学院理工学研究科・教授

層としてフタロシアニン (MPc, M = H₂, もしくは Zn) を, そして, n 型層としてフラーレン (C₆₀) をそれぞれ順に積層すると, MPc/C₆₀系は光カソードとして作用し, C₆₀ 表面上で還元反応を誘起する (図2参照)^{5, 6}. 特に C₆₀ 表面に白金 (Pt) を担持した場合には, 水素発生極 (MPc/C₆₀-Pt) となる. 有機 p-n 接合体を構成する MPc と C₆₀ の両者の光吸収に起因したキャリア発生が起こり, 電子キャリアが C₆₀ 層の伝導帯下端を電導し, Pt に輸送されることで水素を生じる. H₂Pc/C₆₀-Pt 系は, C₆₀ が光誘起の水素発生に関わった珍しい例となったことから, 二種類の in situ 分光法 (近赤外吸収スペクトルおよびレーザーラマン分光法) により活性種の究明を行った⁵. それらの結果から, 光照射下で C₆₀ の表面に C₆₀²⁻ が局所的に生成していることがわかり, これが還元力となって水素をもたらすと結論した. MPc/C₆₀-Pt 系は, 光電流の作用スペクトル

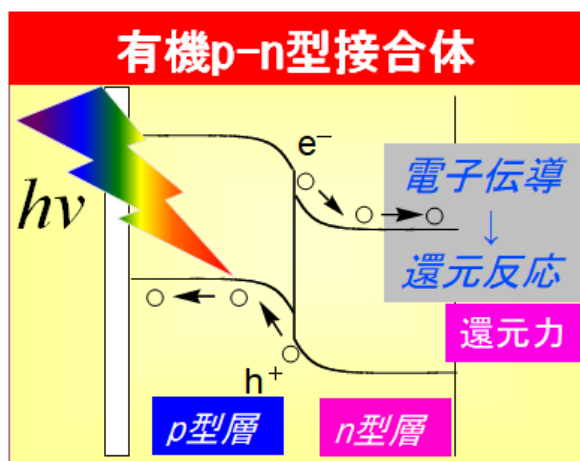


図2 有機 p-n 接合体系光カソードの模式図

測定の結果から, 可視全域の光エネルギーを利用して, 水素を生成することができる^{5, 6}. 図3 (a) に ZnPc と C₆₀ 各単層の吸収スペクトルを示す. 両者は相補的に可視全域の光エネルギーを捕捉できる. ZnPc の吸収が弱いもしくは無い短波長領域 (< 500 nm) では C₆₀ の吸収により, 550 nm 以上の領域では主に ZnPc の吸収により水素がもたらされることが光電流の作用スペクトルから理解できる (図3 (b)). また, ZnPc/C₆₀-Pt 系は⁶, H₂Pc/C₆₀-Pt 系よりも⁵, 定常状態における電子キャリア濃度が高いと考えられ, 水素発生に対してより活性であった.

2.2 有機 p-n 接合体を適用した水分解システム

水の光分解は, 光触媒粒子を用いる方法と光電極を用いる方法の両面から検討されている. 特に後者は, 酸素発生極と水素発生極の間に電圧バイアスを印加することで反応速度の制御が可能である. 水素発生極を ZnPc/C₆₀-Pt に固定し, 酸素発生極として三種類の酸化物半導体 (酸化チタン⁷, 酸化タングステン⁸, およびバナジン酸ビスマス⁹) を用いて, 図4のような実験系で水分解反応を調べた. TiO₂ 光アノードと Pt 対極からなる系 (以下, 従来系) は, 象徴的な水の光分解系であるが, 電圧バイアスを印加しない限り, 化学量論的な水素および酸素の発生は起こらない¹⁰. しかし, Pt 対極を ZnPc/C₆₀-Pt に置き換えることで, 効率は低いながらもバイアスフリーの水分解を実現することができた⁷. この結果は, TiO₂ 光アノード上に生じる電子の行き先が従来系とは異なるためと考えられる. TiO₂ 光アノードと ZnPc/C₆₀-Pt 光カソードを用いた場合, それぞれの光電極上に, 酸化力と還元力が別個に発生し,

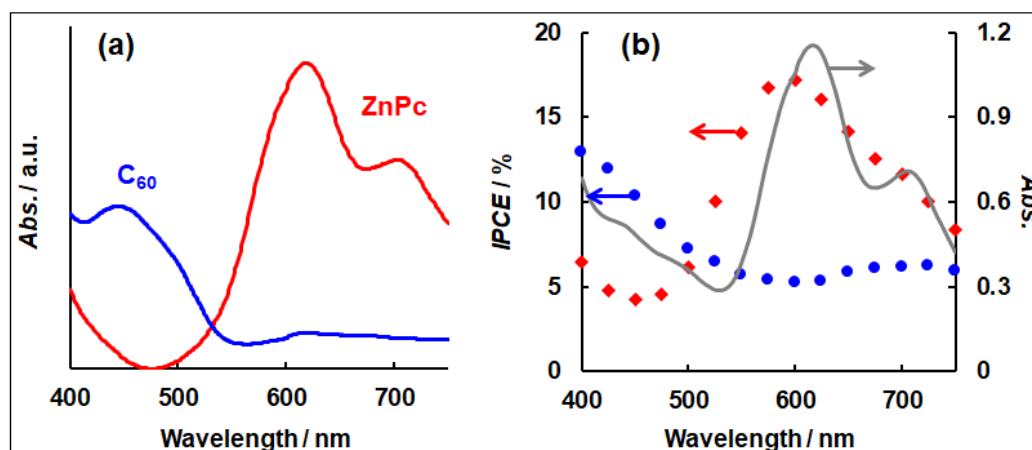


図3 (a) ZnPc と C₆₀ の吸収スペクトルと (b) ZnPc/C₆₀-Pt 系における光電流の作用スペクトル (◆, C₆₀ 表面から照射; ●, ZnPc 側から照射; 実線, ZnPc/C₆₀ の吸収スペクトル)⁶

酸素発生と水素発生を誘起する。この場合、 TiO_2 上に生じた電子は従来系のように水素発生に用いられるのではなく、 $\text{ZnPc}/\text{C}_{60}$ -Pt上の ZnPc の価電子帯上端に残存する正孔と結びつく。後者の過程の方が、 TiO_2 の還元力による水素発生よりも動的に有利であるため、バイアスフリーの水分解が起こったと考えられる。

また、バナジウム酸ビスマス (BiVO_4) は酸性条件下でも酸素発生極として用いることができるが、光腐食が起こりやすく¹¹⁾、光アノード活性を保持するために助触媒の担持が必要である。混合原子価の酸化コバルト (Co_3O_4) は水の酸化に活性な助触媒として知られているが¹²⁾、プールベダイヤグラムによれば¹³⁾、酸性条件下ではコバルトはイオン (Co^{2+}) として存在する。そのため、ナフィオン (Nf) 溶液中に Co_3O_4 を分散 ($\text{Nf}[\text{Co}_3\text{O}_4]$) し、得られた懸濁液から $\text{Nf}[\text{Co}_3\text{O}_4]$ を BiVO_4 の表面に担持したところ、酸性条件下でも $\text{Nf}[\text{Co}_3\text{O}_4]$ の安定な助触媒作用が発現するとともに、 BiVO_4 光アノード (すなわち、 $\text{BiVO}_4/\text{Nf}[\text{Co}_3\text{O}_4]$) の劣化も見られなかった⁹⁾。これは Co_3O_4 が Nf 中の界面領域 (非酸性) を占めたためと考えられ、酸性条件では本来不安定な助触媒の使い方を示すことができた。

表1には、三種類の酸化物系光アノードと $\text{ZnPc}/\text{C}_{60}$ -Pt 光カソードからなる系における代表的な水分解データを示す。いずれの系でも、化学量論的な水

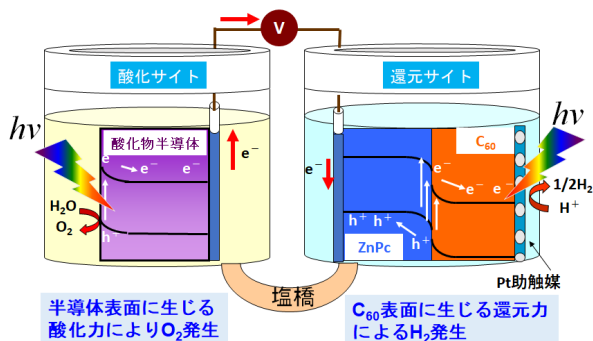


図4 酸化物半導体系光アノードと有機 p-n 接合体系光カソードからなる水の光分解システム

表1 酸化物半導体の吸収端波長、および $\text{ZnPc}/\text{C}_{60}$ -Pt 系光カソードと各種光アノードを組み合わせて用いた水分解反応の効率 (LTH)

光アノード	吸収端波長/nm	効率(LTH)/%
TiO_2	420	0.1
WO_3	460	0.08
$\text{BiVO}_4/\text{Nf}[\text{Co}_3\text{O}_4]$	520	0.2

分解が起こる。その上、水素発生極を Pt から $\text{ZnPc}/\text{C}_{60}$ -Pt 光カソードに置き換えることで、系に印加する電圧バイアスを確実に低減することができる。さらに、光アノードとして用いた酸化物半導体の吸収端 ($\text{TiO}_2 < \text{WO}_3 < \text{BiVO}_4$) が延長するにつれて、水分解のエネルギー変換効率の向上が見られた。シリコン太陽電池と同様に、太陽光スペクトルを活かすことのできる系を構築すれば、光化学エネルギー変換系でも効率が向上することを図4の実験系で示した。

2.3 有機 p-n 接合体を適用した過酸化水素酸性溶液の生成

過酸化水素 (H_2O_2) はクリーンな酸化剤であり、産業界で幅広く用いられている。工業的にはアントラキノン法により H_2O_2 の製造が行われているが、大量のエネルギーの投入、爆発性の高い水素ガスの関与に加えて、製品化の過程では、さらなるエネルギーや化学物質の投入が必要で、大量の廃棄物が発生するなどの問題もあり、簡易で、クリーンな H_2O_2 製造法の確立が望まれている。 H_2O_2 は太陽光と水と酸素を原料とすることにより、人工光合成型の反応 ($\text{H}_2\text{O} + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$, $\Delta G^\circ = +117 \text{ kJ/mol}$) で生産することができる。つまり、 H_2O_2 の生成反応は水の酸化と酸素の還元を伴う酸化還元反応に相当する。また、 H_2O_2 の酸性溶液は化学合成用の酸化剤として直接利用できるため需要が高く、世界市場の3割以上を占めているが¹⁴⁾、酸性条件における H_2O_2 の生成に関する積極的な研究が進んでいない。

金 (Au) は酸素の二電子還元活性な触媒として知られていることから、我々は、 $\text{ZnPc}/\text{C}_{60}$ 系の C_{60} 表面に Au を担持して酸素還元極 ($\text{ZnPc}/\text{C}_{60}$ -Au) として用いた。さらに、酸素発生極として活性な $\text{BiVO}_4/\text{Nf}[\text{Co}_3\text{O}_4]$ も用いて、図4と同様な実験系で H_2O_2 の生成を検討した¹⁵⁾。いわゆる、人工光合成型反応により H_2O_2 の生成が確認されたが、低効率 (電圧バイアス 0.2 V, < 0.01%) であった。酸素から H_2O_2 への還元過程が律速段階と特定されたことから、より活性な酸素の二電子還元触媒を探索することにより効率の向上を図る必要がある。

3. 光照射下でも暗所下でも触媒作用を発現する有機 p-n 接合体

3.1 有機 p-n 接合体の光アノード機能

図2とは逆に、基板の上に n 型層、p 型層の順に積層すると、光アノードとして作用し、p 型半導体の

表面上で酸化反応が起こる¹⁶⁻²⁴⁾. n型半導体としてはペリレン誘導体 (PTCBI) やフラレーン (C_{60}), そして, p型半導体としてはMPc (M = H₂, Zn, Co, Cu, Pb など) が主に用いられる. PTCBI は可視全域の光エネルギーを吸収できる有効な n型半導体材料である. 特に PTCBI を 200 ~ 300 nm 程度の厚さで用いた場合, その光吸収に起因して励起子を生成し, 励起エネルギー移動を経て, PTCBI 単独で p-n 界面でキャリアを生じることができる. その後, 正孔が p 型層の価電子帯上端を電導するため, 固液界面で酸化反応が誘起される. また, PbPc は近赤外域にも吸収を有する p 型半導体材料であり, PTCBI と組み合わせて有機 p-n 接合体を構成した場合, 当該の波長域の吸収が光アノード出力に結びつくことも示した²³⁾.

3.2 有機 p-n 接合体のデュアルカタリシス

光触媒は, 文字通り, 光照射下で触媒作用を発現する. ダウンヒル反応 ($\Delta G < 0$) の点で実用化されている TiO₂ 光触媒も同様であり, 暗所下における有害・汚染物質の分解は銀や銅などの触媒を担持して対処されている²⁾. しかし, 暗所下では, 有害・汚染物質は光照射下と同様に酸化分解されておらず, 劣化が促されているだけである. 光照射下と同様に, 暗所下でも同一の酸化反応が起これば, 有害・汚染物質の分解用途の新しい触媒技術の創成につながる.

図1の通り, 有機 p-n 接合体では, 光照射下において p 型半導体の価電子帯上端に正孔由来の酸化力が生じる. さらに, 暗所下では, p 型半導体の伝導帯下端が酸化力となりうる (図5). 筆者は, 有機 p-n 接合体が光照射下だけでなく, 暗所下でも同様の酸化反応を誘起する触媒として作用できることをこれまでに明らかにし, このような触媒作用を「デュアルカタリシス」と名付けた. その第一例

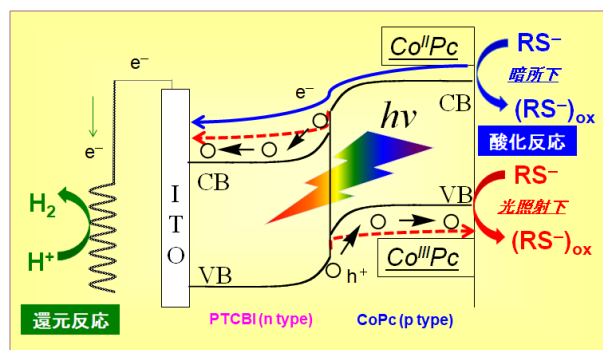


図5 有機 p-n 接合体によるデュアルカタリシスの作用機序

が PTCBI/CoPc 系であり²⁵⁾, 光の照射を問わず, 同系でチオールの一電子酸化を確認した. 図5に従って, 光照射下では Co^{III}Pc (価電子帯上端) 上でチオールが酸化され, 暗所下ではチオールから放出された電子は Co^{II}Pc の伝導帯下端を經由して, PTCBI の伝導帯下端に渡る. 図6にチオール存在下における PTCBI/CoPc 系のボルタモグラムを示す. 光照射下では酸化力が増大するため, 暗所下と比べて, チオール酸化に対する活性も一層増大することがわかる²⁵⁾. 一方で, 光の照射を問わず, 同一箇所に還元力が発生する. この例では, この還元力を使って, 水素発生を観察することができた. チオール基を有するシステインに対しても同様の触媒作用が認められた²⁶⁾. さらに, PTCBI/CoPc 系がヒドラジンの四電子酸化 ($N_2H_4 \rightarrow N_2 + 4H^+ + 4e^-$) に対してデュアルカタリシス活性を発現するか調べた. PTCBI/CoPc 系は光照射下でのみ N₂H₄ 酸化が起こることを以前に見いだしていたが²²⁾, Ag を CoPc 表面に担持することで暗所下における N₂H₄ 酸化も誘起され, デュアルカタリシスが実現した²⁷⁾. この結果は, 有機 p-n 接合体はもとより, 対象物質と助触媒を適宜選定することで, デュアルカタリシスの適用範囲が拡大する可能性を示す事例となった.

4. おわりに

ここでは, 有機 p-n 接合体を水相中における光電極反応や光触媒反応に用いて, 特に有機 p-n 接合体を適用したが故に実現した例も含めて紹介し

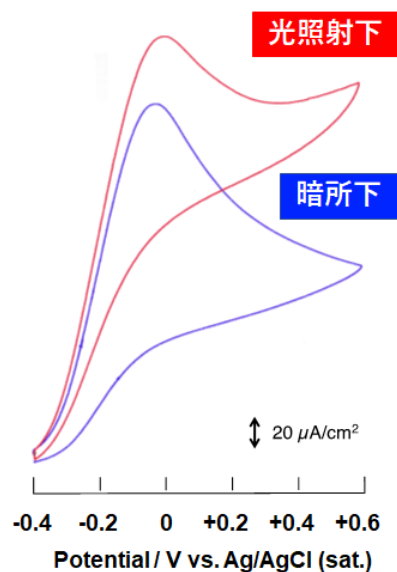


図6 チオール存在下における PTCBI/CoPc 系のボルタモグラム²⁵⁾

た。有機 p-n 接合体は、一般に、可視全域の光エネルギーを利用してアウトプットをもたらすことができるため、光電極や光触媒として好適な材料である。光化学エネルギー変換系では、酸化半導体との組み合わせにより、水素発生極として Pt を用いた系に比して、バイアスフリー化や印加電圧の低減が実現するが、効率の向上が課題である。また、有機 p-n 接合体によるデュアルキャタリシスは新しい触媒作用であり、環境浄化用途の新しい触媒技術の創出可能性を大いに期待させる成果と言える。有機 p-n 接合体にさまざまな工夫を施しながら、それを特徴付けて、難易度の高い反応に引き続きチャレンジしていきたい。

謝辞

本稿で紹介したデータの一部は、JSPS 科研費 JP22K05183 の助成を受けて実施されたものです。当該研究に対する助成に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*, **238**, 37-38 (1972).
- 2) 図解 光触媒のすべて, 監修 橋本和仁・藤嶋昭, 工業調査会 (2003).
- 3) <https://www.gii.co.jp/report/moi1333761-photocatalyst-market-size-share-analysis-growth.html>
- 4) C.W. Tang, Two - layer organic photovoltaic cell, *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 183-185 (1986).
- 5) T. Abe, S. Tobinai, N. Taira, J. Chiba, T. Itoh and K. Nagai, Molecular Hydrogen Evolution by Organic p/n Bilayer Film of Phthalocyanine/Fullerene in the Entire Visible-Light Energy Region, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 7701-7705 (2011).
- 6) T. Abe, Y. Hiyama, K. Fukui, K. Sahashi and K. Nagai, Efficient p-zinc phthalocyanine/n-fullerene organic bilayer electrode for molecular hydrogen evolution induced by the full visible-light energy, *Int. J. Hydrogen Energy*, **40**, 9165-9170 (2015).
- 7) T. Abe, K. Fukui, Y. Kawai, K. Nagai and H. Kato, A water splitting system using organo-photocathode and titanium dioxide photoanode capable of bias-free H₂ and O₂ evolution, *Chem. Commun.*, **52**, 7735-7737 (2016).
- 8) Y. Kawai, K. Nagai and T. Abe, A visible-light-induced photoelectrochemical water-splitting system featuring organo-photocathode along with tungsten oxide photoanode, *RSC Adv.*, **7**, 34694-34698 (2017).
- 9) T. Murakami, K. Ikezoi, K. Nagai and H. Kato, A water-splitting system with a cobalt (II, III) oxide co-catalyst-loaded bismuth vanadate photoanode along with an organo-photocathode, *T. Abe, ChemElectroChem*, **7**, 5029-5035 (2020).
- 10) A. Fujishima, K. Kohayakawa and K. Honda, Hydrogen Production under Sunlight with an Electrochemical Photocell, *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 1487-1488 (1975).
- 11) D. K. Lee, K.-S. Choi, Enhancing long-term photostability of BiVO₄ photoanodes for solar water splitting by tuning electrolyte composition, *Nat. Energy*, **3**, 53-60 (2018).
- 12) N. Sato, T. Ohtsuka, Anodic Oxidation of Cobalt in Neutral and Basic Solution, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 1735-1740 (1978).
- 13) M. Pourbaix (ed.), ATLAS OF ELECTROCHEMICAL EQUILIBRIA, 322-329 (1966), Pergamon Press, London.
- 14) <https://www.gminsights.com/industry-analysis/hydrogen-peroxide-market>
- 15) K. Ikezoi, M. Chisaka and T. Abe, Photocatalytic and photoelectrochemical production of hydrogen peroxide under acidic conditions in organic p-n bilayer/ bismuth vanadate system, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **17**, 221143 (2022).
- 16) T. Abe, K. Nagai, M. Kaneko, T. Okubo, K. Sekimoto, A. Tajiri and T. Norimatsu, A Novel and Efficient System of Visible Light-Responsive Organic Photoelectrocatalyst Worked in a Water Phase, *ChemPhysChem*, **5**, 716-720 (2004).
- 17) T. Abe, K. Nagai, S. Kabutomori, M. Kaneko, A. Tajiri and T. Norimatsu, An Organic Photoelectrode Working in Water Phase : Visible-Light-Induced Dioxygen

- Evolution by a Perylene Derivative/Cobalt Phthalocyanine Bilayer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 2778-2781 (2006).
- 18) T. Abe, S. Miyakushi, K. Nagai and 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**, 1562-1568 (2008).
- 19) T. Abe, Y. Kamei and K. Nagai, Study of Photoanode Kinetics at Metal-Free Phthalocyanine in an Organic p/n Bilayer with respect to the pH Conditions Employed, *Solid State Sci.*, **12**, 1136-1139 (2010).
- 20) T. Abe, Y. Tanno, T. Ebina, S. Miyakushi and K. Nagai, Enhanced Photoanodic Output at an Organic p/n Bilayer in the Water Phase by Means of the Formation of Whiskered Phthalocyanine, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 1248-1253 (2013).
- 21) T. Abe, N. Taira, Y. Tanno, Y. Kikuchi and K. Nagai, Decomposition of Hydrazine by an Organic Fullerene/Phthalocyanine p-n Bilayer Photocatalysis System over the Entire Visible-Light Region, *Chem. Commun.*, **50**, 1950-1952 (2014).
- 22) T. Abe, Y. Tanno, N. Taira and K. Nagai, Efficient Organo-photocatalysis System of an n-type Perylene Derivative/p-type Cobalt Phthalocyanine Bilayer for the Production of Molecular Hydrogen from hydrazine, *RSC Adv.*, **5**, 46325-46329 (2015).
- 23) D. Mendori, T. Hiroya, M. Ueda, M. Sanyoushi and K. Nagai, T. Abe, Novel Photocatalytic Material of Organic p-n Bilayer Responsive to Near-Infrared Energy, *Appl. Catal. B: Environmental*, **205**, 514-518 (2017).
- 24) K. Fujine, Y. Sato and K. Nagai, T. Abe, Photoelectrochemical and photocatalytic investigation of the oxidative formation of H₂ from a borane-ammonia complex using an organic p-n bilayer comprising a p-type cobalt phthalocyanine and an n-type perylene derivative, *J. Electroanal. Chem.*, **823**, 322-327 (2018).
- 25) T. Abe, M. Okumura, Y. Kikuchi, T. Itoh and K. Nagai, A dual-functional organic p-n bilayer catalyst comprising perylene derivative and cobalt phthalocyanine working under illumination and in the dark, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 7445-7450 (2017).
- 26) R. Watanabe, T. Abe, Electrochemical and catalytic studies of cysteine oxidation induced by an organic p-n bilayer both under illumination and in the dark, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **14**, 3315-3325 (2019).
- 27) M. Sato, T. Abe, Development of dual-functional catalysis for hydrazine oxidation by organic p-n bilayer through in situ formation of a silver co-catalyst, *RSC Adv.*, **12**, 1850-1854 (2022).

著者略歴



阿部敏之 (あべ としゆき)

弘前大学大学院理工学研究科・教授

1969年生。1997年3月埼玉大学大学院理工学研究科博士後期課程修了，博士(工学)。日本学術振興会特別研究員(PD)，弘前大学理工学部物質理工学科助手および助教授，弘前大学大学院理工学研究科(理工学部物質創成化学科併任)准教授を経て，2013年8月より現職。