

## 研究成果報告書

所属機関	職名	氏名
弘前大学 大学院理工学研究科	教授	阿部 敏之

## 研究テーマ

有機p-n接合体の適用に立脚した広域太陽光利用型水素製造システムの開発

## 研究報告

## 1. 研究の背景と目的

18世紀の産業革命に端を発した化石燃料の大量消費が昨今の地球規模的な温暖化現象を誘引したと考えられている。エネルギーの消費動向の現状（経産省資源エネルギー庁「平成28年度におけるエネルギー需給実績(平成30年4月発表)」）に触れれば、化石燃料(石炭, 原油, 天然ガス)が最終エネルギーとしての全消費量の約70%を依然として占めている。持続可能な社会を確立する観点からも、化石燃料に代替するクリーンな燃料の開発は極めて重要な課題である。

水素は化石燃料のようにその消費過程で二酸化炭素を排出しないため、クリーンなエネルギーとして注目されているが、水素のクリーンな製造方法は確立されていない。太陽光エネルギーと水を原料とした、いわゆる水の光分解はクリーンな太陽光エネルギーを一次エネルギーとして利用して水素をもたらすことから、理想的でかつ究極の水素製造アプローチである。つまり、水の光分解技術が確立できれば、持続可能な社会が現実のものとなる。

水の分解反応は非自発的な酸化還元反応( $\Delta G^{\circ} > 0$ )であるため、外部からエネルギーを投入しなければ、反応は進行しない。したがって、水の分解反応を起こすには、光照射下で酸化力・還元力を発生する光触媒の適用が有力な手立てである。水の完全分解のための光触媒システムに関する研究は、我が国日本をはじめ、世界的に活発に行われている。水の光分解研究は1972年に *Nature* 誌上で発表された本多・藤嶋による「酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )を用いた水の光増感電解研究」に端を発している。しかし、 $\text{TiO}_2$  光触媒は紫外光応答性であるが故に、効率的な水の分解は実現しなかった。効率的な水の分解の実現のためには、広域の太陽光エネルギーに応答する光触媒材料の適用が不可欠であるが、先行研究で主に適用されてきた無機半導体系では革新的で活性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材料はバンドギャップ(伝導帯下端と価電子帯上端のエネルギー差)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)の低下を招き、結果として、光触媒活性の低下を引き起こしている。そのため、水の光分解研究のための全く新しいアプローチを示すことが不可避の状況と考えられる。

本研究では我々のこれまでの知見を踏まえて、有機半導体の適用を基軸とした水の光分解システムの創製を目的とした検討を行った。有機p-n接合体は基板上にp型半導体層、n型半導体層の順に積層した場合には、光照射下でp-n接合体内部においてキャリアを発生した後、電子キャリアがn型層表面に到達するため、光誘起の還元反応(光カソード反応)を起こすことができる。このような動作原理に従って、水から水素が生じる例も明らかにしている。有機p-n接合体の最大の特長は可視全域の光エネルギーを利用できる点にあり、上述した水素発生反応もそのような条件の下で起こる。これに、可視光照射下で水の酸化により酸素をもたらすデバイス(光アノード)を組み合わせる方法で、効率的な水の光分解システムの構築を目指した。

## 2. 研究成果および考察

まず、本研究では光カソード(水素発生極)としてインジウム-スズ酸化物(ITO)/p型亜鉛フタロシアン(ZnPc)/n型フラーレン( $\text{C}_{60}$ )-白金(Pt)を、光アノード(酸素発生極)としてフッ素ドープスズ酸化物(FTO)/酸化タングステン( $\text{WO}_3$ )をそれぞれ用いた。ITOとFTOは電極基板であり、Ptは水素発生用の助触媒として用いた。また、 $\text{WO}_3$ のような可視光に応答する金属酸化物は、一般に、水素をもたらすための還元力が不足しているため、水の完全分解能を有さない。本研究では図1に示したようなスキームに従って水の光分解実験を実施したが、このようなシステムにおいては、光アノードと光カソードのそれぞれに発生した酸化力と還元力を用いて水の分解が起こるため、上述したような可視光応答性の金属酸化物特有のネガティブな要素を有する材料でも積極的に光アノードとして適用することがで

きる。

図1の系で水の分解の理論電圧(1.23 V)以下のバイアス電圧を投入して、光電気化学的に水の分解反応を検討した。その結果を図2に示す。バイアスフリーの条件での、いわゆる水の光触媒分解は実現しなかったが、わずか0.1 Vのバイアス電圧を印加するだけで化学量論的な水素と酸素の発生が起こった。対照系であるWO<sub>3</sub>(光アノード)-Pt(対極)系ではWO<sub>3</sub>上に共に発生する酸化力と還元力を用いて水の光電気化学分解が起こり、最低でも0.3~0.4Vのバイアス電圧を加える必要があることを本研究においても別途確認した。つまり、有機p-n接合体系光カソードを用いることで低バイアス化を図ることができた。図2に示した水素・酸素発生量ならびにエネルギー変換効率(LTH)とバイアス電圧の関係から、発生量およびLTHはバイアス電圧に対して増加したが、高バイアス条件では発生量がバイアス電圧に対して一次の関係からずれ、そのため、LTHは減少に転じた。バイアス電圧を大きくすることにより、両極間における電子輸送が効率的に起こり、電荷分離が促進されるため、水の分解に用いられるキャリア濃度も高まる。しかし、バイアス電圧が大きすぎると、キャリア濃度が一次に増加しないため、水素・酸素発生量は伸び悩み、それに起因してLTHが低下すると考察した。

図3には、バイアス電圧0.4 Vで1時間照射を行い、これを1サイクルとして同一の光アノードと光カソードを繰り返し用いて水の光分解を行った結果を示す。図からもわかるように、実験の繰り返し回数に対して、水素および酸素発生量の累積量が一次に増加したことから、本系の耐久性も確認した。

さらに、メタノール(犠牲的電子供与体)もしくはFe<sup>3+</sup>(電子受容体)をそれぞれ添加した条件で半反応を調べ、図1の系の律速段階の特定を試みた。0.6 Vのバイアス電圧を印加した条件でFe<sup>3+</sup>存在下における酸素発生量は図1とほぼ同程度であったが、メタノール存在下における水素発生量は約2倍となった。これらの結果から、本系における水の分解反応は酸素発生過程が律速段階であることがわかった。また、本系(図1の系)と対照系(WO<sub>3</sub>-Pt系)の水の分解データを同一のバイアス電圧で比較すると、前者の方が後者よりも単位時間あたりの発生量が5~6倍程度大きかった。対照系も本系と同様に酸素発生律速であることを確認したことから、本系の方が電荷分離の効率

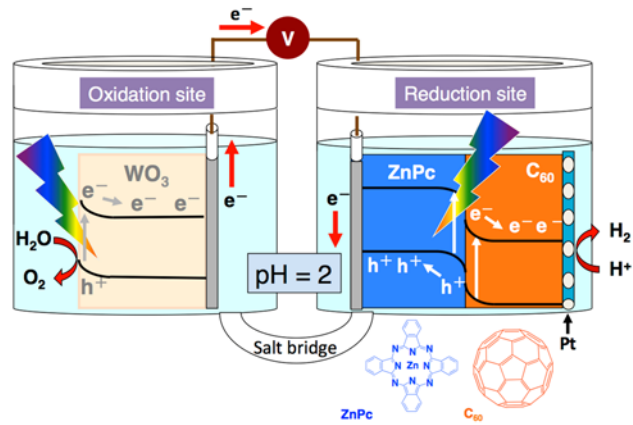


図1 本研究で採用した水の光分解システムの模式図

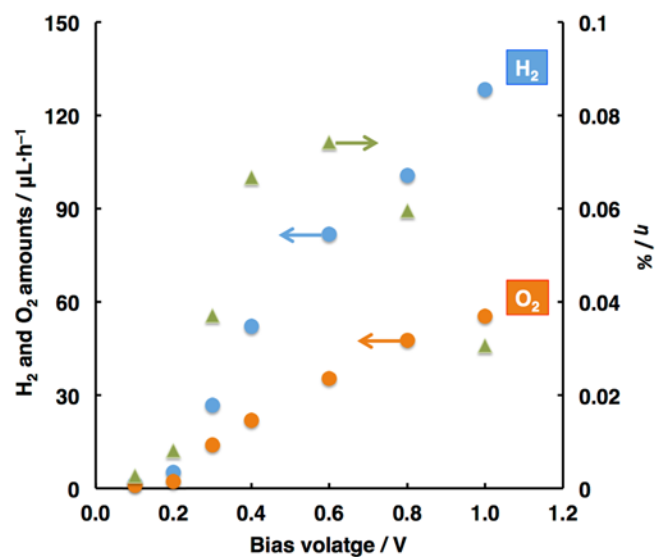


図2 水素・酸素発生量およびLTHのバイアス依存性

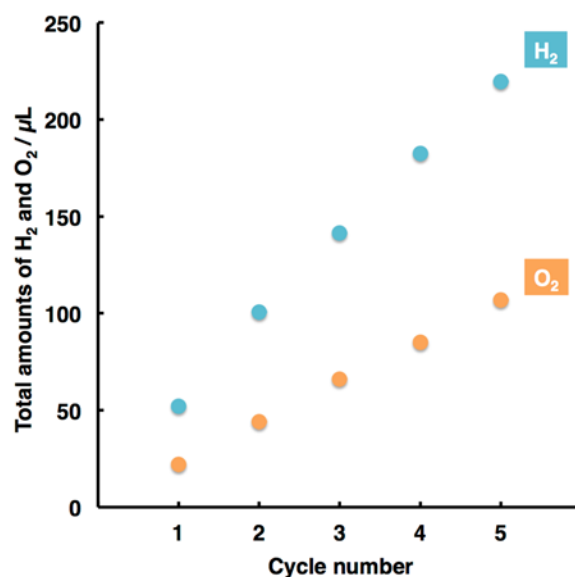


図3 水の光電気化学分解の繰り返し実験時における水素・酸素発生量の累積量

がよく、酸素発生に用いることのできるホール濃度が高いことが上記の差として表れたものと考えられる。補足データを含めてその他詳細については *RSC Advances* 誌 (7, 34694, 2017) にて公表しているので、参照されたい。

その他の成果について以下に簡単に紹介する。WO<sub>3</sub>を可視光応答性のバナジウム酸ビスマス (BiVO<sub>4</sub>) に置き換えて、図1のシステムで同様に水の分解反応を検討した。対照系となるBiVO<sub>4</sub>-Pt系も0.3V程度のバイアス電圧を印加しない限り、化学量論的な水素と酸素の発生をもたらさないが、水素発生極として有機p-n接合体系光カソード (ITO/ZnPc/C<sub>60</sub>-Pt) を組み合わせることで低バイアス化を実現した。また、酸化鉄は古くから水の光電気化学的分解反応系で調べられてきた光アノードであり、元素戦略的な観点も含めて今もなお興味を持たれている材料であるが、二段階のプロセスを経て作製された酸化鉄光アノードが未加工のものよりも光電極特性が顕著に向上することを最近見だし、現在、その詳細について検討を進めている。それらの成果についても纏まり次第、論文として公表予定である。

### 3. 将来展望

可視光応答性の金属酸化物を用いて、有機p-n接合体系の適用を特徴付けた水の光分解システムの構築研究を行った。対照系 (金属酸化物光アノード-白金系) では通常実現しない条件で化学量論的な水素・酸素が発生する例を見だし、有機p-n接合体の適用を基軸としたアプローチの有効性を示すことができた。活性な光電極の開発、活性な助触媒の開発およびその担持方法等の主要項目についてのトライアルを行いながら、高い効率で水素を製造できる水の光分解システムの確立を目指して研究を引き続き展開していきたい。

### 4. 研究発表

#### 【学会誌への投稿】

- \* Y. Kawai, K. Nagai, T. Abe, A visible-light-induced photoelectrochemical water-splitting system featuring organo-photocathode along with tungsten oxide photoanode, *RSC Adv.*, **7(55)**, 34694-34698 (2017).

#### 【学会での発表】

- \* T. Murakami, K. Nagai, T. Abe, Chemically/electrochemically biased water photolysis system of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> photoanode and organo-photocathode, 平成 29 年度化学系学協会東北大会, 2017. 9.
- \* Y. Kawai, K. Nagai, T. Abe, A low-biased photoelectrochemical water-splitting system of tungsten oxide photoanode featuring organo-photocathode, 2017 年度光化学討論会, 2017. 9.
- \* 村上貴大, 川井勇斗, 福井健馬, 阿部敏之, 水素製造を指向した有機 p-n 接合体の適用による水の光分解研究, 青森地域グリーン産業・雇用創出促進産学交流会 (青森 COC+推進機構主催), 2017. 11.
- \* T. Murakami, K. Nagai, H. Kato, T. Abe, Bias-free water splitting by the combination of BiVO<sub>4</sub> photoanode with an organo-photocathode, 日本化学会第 98 春季年会, 2018. 3.
- \* T. Murakami, K. Nagai, T. Abe, A low-biased water-splitting system of BiVO<sub>4</sub> photoanode featuring organo-photocathode, 平成 30 年度化学系学協会東北大会, 2018. 9.