

# 有機-無機ハイブリッド半導体による p-n 接合形成を利用した高効率酸素発生光アノードの創製

新潟大学 自然科学研究科  
八木 政行

## 1. 研究背景

昨今のエネルギー・環境問題を背景に、太陽光により水からクリーンエネルギーである水素を製造する太陽光水分解系 (図 1) に大きな関心が寄せられている。<sup>1</sup> 本系では、水を電子源として使用するため、可視光応答型の高活性水の酸化光アノードの開発が必須である。<sup>2</sup>

ヘマタイト ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) は、地球上に豊富に存在する鉄を構成金属元素とした可視光応答性の n 型半導体 (バンドギャップ = 2.1 eV) であることから有望な水の酸化光アノード材料として注目されている。<sup>3,4</sup> 世界最高値となる 36% の入射光エネルギー変換効率 (IPCE) を有する  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  光アノードは、合成操作が煩雑な化学蒸着法により作製されており<sup>5</sup>、合成が簡便で高い水の酸化触媒活性を示す  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  光アノードの開発が当該研究分野の課題とされている。

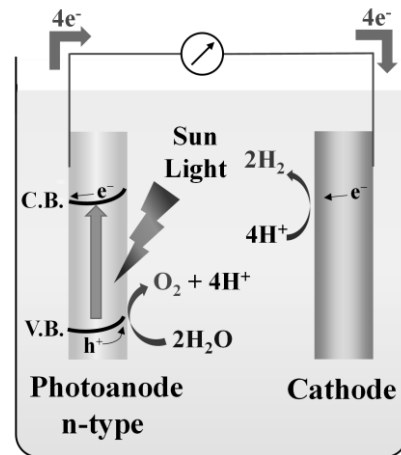


図 1 太陽光水分解系の模式図

## 2. これまでの研究

代表者は、1-エチルイミダゾール (Im) を配位子とした鉄 (III) 錯体を前駆体として用いる簡便合成法により高耐久性の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  光アノード (Im- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) の開発に成功した。<sup>6</sup>

$100 \text{ mW cm}^{-2}$  の可視光を照射したときの Im- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  電極の電位-電流曲線では、Im を用いずに作製した膜 (neat-

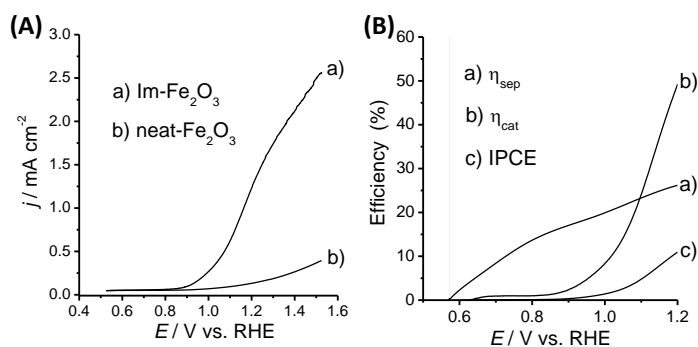


図 2 (A) Im- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  および neat- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  電極の電位-電流曲線、(B) Im- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  電極の IPCE、電荷分離効率 ( $\eta_{\text{sep}}$ )、および触媒反応効率 ( $\eta_{\text{cat}}$ ) の電位依存性

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) に比べて、光電流の立ち上がり電位は 150 mV 低く、1.23 V vs RHE における光電流密度 ( $1.36 \text{ mA cm}^{-2}$ ) は、13.6 倍高い値を示した (図 2A)。Im- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  電極を用いた 1.23 V における定電位電解実験では、14 時間に渡り安定な光電流 ( $1.1 \text{ mA cm}^{-2}$ ) が観測されたことから、その優れた安定性が示された。照射光波長 420 nm、印加電圧 1.23 V における IPCE 値 (13%) は (図 2B)、世界最高値 (36%) には及ばないものの、これまで報告されている多くの  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  電極 (7

～15%) と比べて高い値を示した。一方、Im-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 電極の電荷分離効率 ( $h_{sep} = 27%$ ) および触媒反応効率 ( $h_{cat} = 55%$ ) は改善の余地が残されており (図 2B)、(課題 i) 電荷の再結合の抑制、(課題 ii) 表面触媒反応の促進による効率改善が世界最高水準の Im-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 光アノードの開発に向けた重要課題である。

### 3. 本研究の目的と方法

代表者は、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 光アノード表面への p 型半導体を担持して p-n 接合を形成させて、 $h_{sep}$  を向上させることを考案した。p-n 接合では、接合界面で電位勾配が形成されるため、生成した励起子はその勾配を利用して空間的に分離し、電荷分離が促進される (図 3)。その結果、電荷の再結合が効果的に抑制されると期待される。さらに、p-n 接合型光アノードに助触媒を修飾することで表面触媒反応が促進され、 $h_{cat}$  の向上が期待される。

Im-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いた p-n 接合型光アノードにおいて、高い  $h_{sep}$  を達成するためには、接合させる p 型半導体の伝導帯および価電子帯のエネルギー準位の制御が極めて重要である。本研究では、分子設計により HOMO-LUMO のエネルギー準位のチューニングが容易な有機高分子半導体に着目した。図 4 に示す共有結合性トリアジン構造体 (CTF) は、Im-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> との接合に適した HOMO-LUMO エネルギー準位を有している。<sup>7</sup>これを Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面に積層させることにより p-n 接合を形成する。さらに、高性能な分子性の水の酸化触媒を開発し、それを助触媒として用いることにより高性能有機-無機ハイブリッド光アノードの創製を目指す。研究期間内に実施した研究項目を以下に示す。

- ① 有機高分子修飾電極の作製手法の確立と光カソード性能の評価
- ② 有機高分子修飾 Im-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 電極の作製
- ③ 平面型鉄単核錯体の電気化学的な水の酸化触媒活性の評価

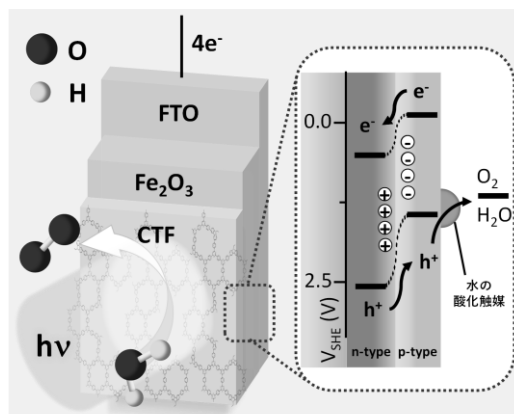


図 3 有機高分子 p 型半導体と n 型半導体 Im-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の p-n 接合型ハイブリッド光アノードによる水の酸化触媒反応の模式図

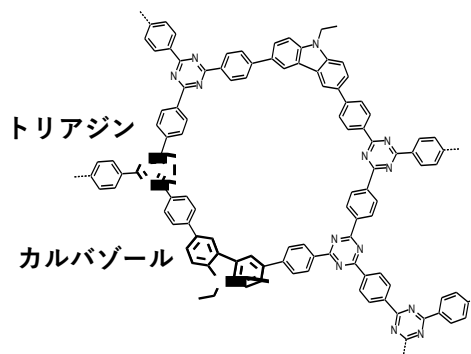


図 4 共有結合性トリアジン構造体 (CTF) の構造

#### 4. 結果と考察

##### ① 有機高分子修飾電極の作製手法の確立と光カソード性能の評価

多孔性酸化インジウムスズ (meso-ITO) 電極を二種類のモノマーを含む DMSO 溶液に浸漬して、重合反応を進行させることにより図 4 の CTF を固定化した有機高分子修飾電極 (CTF/meso-ITO) の作製にした。CTF/meso-ITO の SEM 観察と赤外分光測定から、meso-ITO 層の空乏において重合反応が進行することにより均一かつ強固に CTF が電極表面に担持されていることが明らかになった。

CTF/meso-ITO 電極の光カソード性能を評価するために、酸素還元触媒活性を調査した。CTF/meso-ITO を作用電極、飽和カロメル電極 (SCE) を参照電極、白金線を対電極とした一室三極式の光電気化学セルを用いた。酸素飽和の 0.1 M リン酸緩衝液 (pH 7) 中、CTF/meso-ITO 電極に可視光 (500 W Xe ランプ ( $\lambda > 390 \text{ nm}$ ,  $100 \text{ m W cm}^{-2}$ )) を照射した際の酸素還元による光電流を観測することにより光カソード性能を調査した。可視光を断続的に照射しながら測定した CTF/meso-ITO のリニアスイープボルタモメトリー (LSV) 測定では、光照射に応答して 1.4 V vs. RHE 以下の電位で明瞭な光電流が観測された。1.05 V における定電位光電解では、1 時間に渡り安定な光電流が観測され、光電解後の電解液の分析により、過酸化水素の生成 (ファラデー効率 95%) が確認された。この結果から、CTF/meso-ITO 電極が酸素の二電子還元反応を高選択的に促進する優れた過酸化水素生成光カソードとして働くことが明らかになった。

さらに、この有機高分子光カソードと酸素発生  $\text{BiVO}_4$  光アノード<sup>8</sup>を組み合わせた水を電子源とした太陽光過酸化水素生成システム (図 5) の構築に成功した。ノンバイアス条件下における可視光照射実験では、安定した光電流が長時間に渡り観測され、化学量論的な酸素と過酸化水素の生成を達成した。太陽光-過酸化水素変換効率は 0.02% と見積もられた。独自に開発した有機高分子光カソードを用いることにより、これまで難しいとされていた中性水溶液中におけるノンバイアス太陽光過酸化水素生成を初めて実証した (IPS-24/ICARP2024 口頭講演、*J. Am. Chem. Soc.* 投稿準備中)。

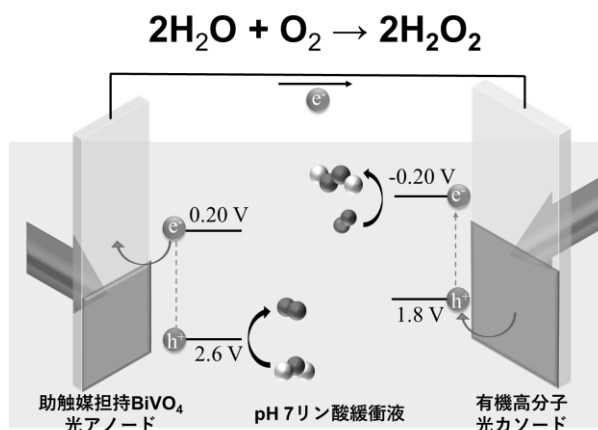


図 5. ノンバイアス太陽光過酸化水素生成システムの模式図

##### ② 有機高分子修飾 $\text{Im-Fe}_2\text{O}_3$ 電極の作製

$\text{Im-Fe}_2\text{O}_3$  電極電極を二種類のモノマーを含む DMSO 溶液に浸漬して、重合反応を進行させることにより CTF を固定化した有機高分子修飾電極 (CTF/ $\text{Im-Fe}_2\text{O}_3$ ) の作製にした。現在、CTF の修飾量の最適化と光アノード性能の評価に取り組んでいる。

### ③ 平面型鉄単核錯体の電気化学的な水の酸化触媒活性の評価

平面型鉄単核錯体 (Febpb) が優れた電気化学的な水の酸化触媒として機能することを見出した。Febpb の希薄溶液 (10  $\mu\text{M}$ ) の CV では、1.35 V vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  において 4.74  $\text{mA cm}^{-2}$  の極めて高い触媒電流が観測された (図 6)。Febpb の酸素発生のターンオーバー速度は  $1.4 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$  と見積もられ、これは分子触媒の最高値より 2 桁高い値であり、本錯体の極めて高い酸素発生触媒活性を明らかにした。

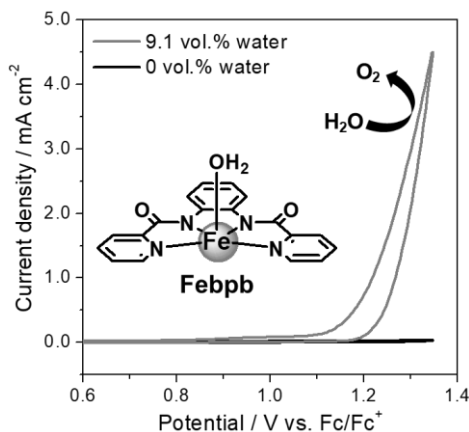


図 6 Febpb 錯体 (10  $\mu\text{M}$ ) の CV と酸素発生触媒反応 (黒線: 無水アセトニトリル溶液、灰色線: 水-アセトニトリル混合溶液)

## 5. まとめ

本研究では、高効率酸素発生能を示す有機-無機ハイブリッド p-n 接合型光アノードの開発を目指した。これまでに、有機高分子修飾電極の作製手法を確立し、酸素還元過酸化水素生成反応を高選択的に促進する CTF 光カソードを開発した。さらに、本有機高分子修飾法を持って Im- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  電極表面に CTF を固定化した CTF/Im- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  電極の作製に成功した。また、平面型鉄単核錯体 (Febpb) が優れた電気化学的な水の酸化触媒として機能することを見出した。今後は、CTF/Im- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  光アノードにより高効率な水の酸化を達成し、Febpb を助触媒として利用して更なる光アノード性能の向上を図る。

## 謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人 天野工業技術研究所から多大なご支援を頂きました。ここに記して謝意を示します。

## 参考文献

- (1) Lewis, N. S.; Nocera, D. G. Powering the Planet: Chemical Challenges in Solar Energy Utilization. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2006**, *103* (43), 15729–15735. <https://doi.org/10.1073/pnas.0603395103>.
- (2) Walter, M. G.; Warren, E. L.; McKone, J. R.; Boettcher, S. W.; Mi, Q.; Santori, E. A.; Lewis, N. S. Solar Water Splitting Cells. *Chem. Rev.* **2010**, *110* (11), 6446–6473. <https://doi.org/10.1021/cr1002326>.
- (3) Cots, A.; Cibrev, D.; Bonete, P.; Gómez, R. Hematite Nanorod Electrodes Modified with Molybdenum: Photoelectrochemical Studies. *ChemElectroChem* **2017**, *4* (3), 585–593. <https://doi.org/10.1002/celec.201600644>.
- (4) Ellis, D. S.; Tsyganok, A.; Ghigna, P.; Minguzzi, A.; Naldoni, A.; Murzin, V.; Caliebe, W.; Rothschild, A. Operando X-Ray Absorption Spectroscopy (XAS) Observation of Photoinduced Oxidation in FeNi (Oxy)Hydroxide Overlayers on Hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Photoanodes for Solar Water Splitting. *Langmuir* **2020**, *36* (39), 11564–11572. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c02065>.
- (5) Tilley, S. D.; Cornuz, M.; Sivula, K.; Grätzel, M. Light-Induced water Splitting with Hematite: Improved Nanostructure and Iridium Oxide Catalysis. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2010**, *49* (36), 6405–6408. <https://doi.org/10.1002/anie.201003110>.
- (6) Katsuki, T.; Zahran, Z. N.; Tanaka, K.; Eo, T.; Mohamed, E. A.; Tsubonouchi, Y.; Berber, M. R.; Yagi, M. Facile Fabrication of a Highly Crystalline and Well-Interconnected Hematite Nanoparticle Photoanode for Efficient Visible-Light-Driven Water Oxidation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13* (33), 39282–39290. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c08949>.
- (7) Guo, L.; Niu, Y.; Xu, H.; Li, Q.; Razaque, S.; Huang, Q.; Jin, S.; Tan, B. Engineering Heteroatoms with Atomic Precision in Donor–Acceptor Covalent Triazine Frameworks to Boost Photocatalytic Hydrogen Production. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6* (40), 19775–19781. <https://doi.org/10.1039/C8TA07391K>.
- (8) Eo, T.; Katsuki, T.; Berber, M. R.; Zahran, Z. N.; Mohamed, E. A.; Tsubonouchi, Y.; Alenad, A. M.; Althubiti, N. A.; Yagi, M. Handy Protocol of Nitrogen-Doped BiVO<sub>4</sub> Photoanode for Visible Light-Driven Water Oxidation. *ACS Appl. Energy Mater.* **2021**, *4* (4), 2983–2989. <https://doi.org/10.1021/acsam.1c00261>.