

■受領No.1431

ポリチオフェンによる可視光照射下でのカーボンフリーグリーン水素製造法の確立

代表研究者

岡 弘樹

大阪大学 大学院工学研究科 テニユアトラック助教



Carbon-Free Green Hydrogen Production by Visible-Light-Driven Water-Splitting with Polythiophene

Principal Researcher

Kouki Oka,

Graduate School of Engineering, Osaka University, Assistant Professor (tenure track)

クリーンエネルギーとして現在多用されている水素は炭化水素系の化石燃料から製造されているが、副産物として二酸化炭素など炭素化合物を生じる。理想的な水素はカーボンフリーグリーン水素といわれる。炭素を含まない水を原料とし、無機半導体による太陽光水分解や、風力・太陽光発電のような再生可能エネルギーを利用する水の電気分解法による水素製造が検討されている。本研究では、ポリチオフェン系有機化合物に可視光を照射し、水から水素と酸素を別々に効率よく製造できるフィルム形状モジュールの材料仕様およびプロセス条件を明らかにすることができた。

Hydrogen is an important chemical feedstock used as a reductant for petroleum refining, ammonia synthesis, manufacturing stainless steel, and production of core chemicals (e.g., methanol) and food (e.g., margarine). Green hydrogen production from photoelectrocatalytic water splitting catalyzed by semiconductors has been extensively investigated. This study presented that a film of unsubstituted and solvent-insoluble polythiophene provided excellent catalytic activity (0.75 mA/cm^2 at 0 V versus RHE), visible light harvesting ($\sim 650 \text{ nm}$), and high durability during hydrogen production. In addition, the high photovoltage obtained facilitates water oxidation on a counter anode and allows visible light-driven water splitting for pure hydrogen production without any separator usage.

1. 研究目的

クリーンエネルギーとして現在多用されている水素は炭化水素系の化石燃料から製造されているが、副産物として二酸化炭素など炭素化合物を生じる。理想的な水素はカーボンフリーグリーン水素といわれる。炭素を含まない水を原料とし、無機半導体による太陽光水分解や、風力・太陽光発電のような再生可能エネルギーを利用する水の電気分解法による水素製造が検討されている。

無機半導体を光触媒として、太陽光照射による水の分解から水素を製造するプロセスは、国家プロジェクトとして進められており、わが国は主導的立場にある。これに対し有機半導体は、有機太陽電池における光電変換層の研究の派生として、光水分解への適用が複数の欧州研究者から報告されているが、Ptなど貴金属触媒を組み込み複雑な素子構成で、主に強酸性下での作動であり、寿命は数時間であるなど課題が多い。対策として電圧

印加で補助しても水素発生速度は $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ($10 \text{mmol}/\text{g}\cdot\text{h}$) であり、最先端の無機半導体よりも1桁低い。

我々は、これまで、独自の固相重合によってポリチオフェンおよびその共重合体の均質薄層フィルムが、有機半導体としての可視光を吸収し、水を効率良く還元し水素を発生する有機触媒として働くことを見出した。単純剛直な共役高分子構造に基づき、1ヵ月以上の高い耐久性を明示していた。

上記を起点として、本申請研究での第1の目的は、開発したポリチオフェン均質薄層が可視光吸収・電荷分離機能と、水(またはプロトン)への電子注入(還元)触媒機能の両者を兼ね備えているメカニズムの解明である。これは、今後の分子設計において、いっそうの効率向上と信頼性確保につながる。第2の目的は、水素と酸素を分離して取り出し可能な実用的なカーボンフリーグリーン水素製造モジュールを試作することである。有機高分子としてフィルム状に成型できる特性を活かした構造であり、無機半導体微粒子による水光分解プロセスでは困難である。既研究では強酸性水の条件下であったが、本提案では中性-アルカリ水で作動する水の酸化触媒を対極に組み込み、電圧印加などの外部エネルギーを必要としない可視光のみによる水分解を実現できる。モジュール試作と性能の検証は、有機高分子材料によるエネルギー変換機能を用いた実用的開発に繋がる。

2. 研究内容

ポリチオフェン類を、対応するチオフェン類の固相重合法により、ドーブ無しの均質な薄層フィルムとして得た(図1)。高分子量化したことを質量分析(マトリックス支援レーザー脱離イオン化法)、各種分光分析(Raman、IR、核磁気共鳴)により確認した。また、触媒作用に影響を及ぼすことが懸念される残存金属(Ir、Pd、Pt、Ru等)がフィルム内に100 ppb以下(検出限界以下)であることを、誘導結合プラズマ(ICP)発光分析で確

認した。以上から、独自のヨウ素蒸気による固相重合法が、①酸化剤等の残存無く、②簡易な重合容器で、③大面積フィルムを均質形成が容易、などの優位性をもつことを明示することができた。フィルムの形状・物性は、ポリマー生成の重合条件により大きく変化し、均質厚み $10 \text{nm} - 1 \mu\text{m}$ で得ることができた。

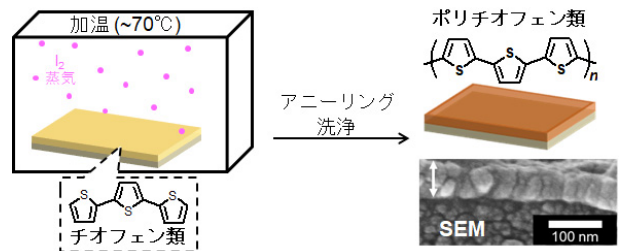


図1 チオフェン類の固相重合法

ポリチオフェン類のフィルムの水分解/水素製造能を、疑似太陽光照射下でのサイクリックボルタムメトリー、クロノクーロメトリーにより、還元開始電圧、電流密度として定量した。水素発生量と速度は、独自のセル連結ガスクロマトグラフィーで追跡した(図2)。分子構造・表面構造と触媒作用との相関を解明する中で、フィルムの断面構造(空隙のない緻密さ)が光電極触媒能に強く影響する知見を得た。重合条件の工夫により、断面構造を最適化し、0 V versus RHEにおける水素発生速度として、有機物から成る水素発生触媒としてチャンピオン値となる、触媒重さ当たり $1 \text{mol}/\text{g}\cdot\text{h}$ 、触媒面積当たり $0.75 \text{mA}/\text{cm}^2$ を達成した。

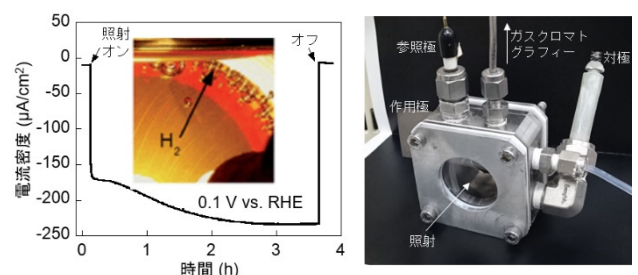


図2 ポリチオフェンによる可視光駆動の水分解/水素製造(一例、pH 12 リン酸バッファー溶液)

さらに、ポリチオフェン類のフィルムの断面構造の最適化は、同高分子の光起電力の向上に寄与した。中性-アルカリ水で作動する水の酸化触媒(MnO_x)を対極に組み込んだ、水電解モジュールを試作することで、電圧印加などの外部エネルギーを必要としない可視光のみによる水分解を実現した(図3)。

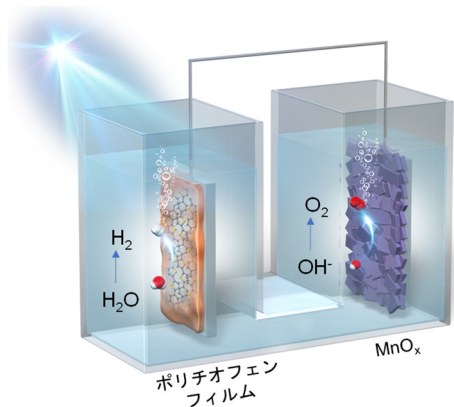


図3 電圧印加などの外部エネルギーを必要としない可視光のみの水分解(モジュール概要図)

本研究がきっかけとなり、現在、導電性高分子の合成法および触媒能の見直しにより、特定の機能性有機高分子における、酸素の還元/過酸化水素生成の電極・光触媒能など第二の発見にも繋がり、国際科学誌に報告している。今後、更なる触媒能の見直し、機構解明を進めることで、「エネルギー変革に係る導電性高分子の触媒化学」として、新たな学術領域の構築を目指したい。

3. 発表(研究成果の発表)

[1] **Kouki Oka**, Bjorn Winther-Jensen, Hiroyuki Nishide, “Organic π -Conjugated Polymers as Photocathode Materials for Visible-light-enhanced Hydrogen and Hydrogen Peroxide Production from Water”, *Adv. Energy Mater.*, 11(43), 2003724 (2021). (Impact Factor: 29.4) ※Cover 採択 ※Hot Topic 選出

[2] **Kouki Oka**, Hiroyuki Nishide, Bjorn Winther-Jensen, “Completely Solar-Driven Photoelectrochemical Water Splitting Using a Neat Polythiophene Film”, *Cell Rep. Phys. Sci.*, Cell Press, 2(1), 100306, (2021).

[3] **Kouki Oka**, Koichiro Kamimori, Bjorn Winther-Jensen, Hiroyuki Nishide, “Poly(3-alkylthiophene) Films as a Solvent-processable Photoelectrocatalyst for Efficient Oxygen Reduction to Hydrogen Peroxide”, *Adv. Energy Sustainability Res.*, Wiley, 2(12), 2100103 (2021). ※表紙採択