

令和 6 年 9 月 11 日現在

機関番号：32689
研究種目：基盤研究(B)（一般）
研究期間：2021～2023
課題番号：21H02018
研究課題名（和文）ホール輸送高分子の水レドックス触媒能の見出しと可視光による水素/酸素発生化学

研究課題名（英文）test

研究代表者
西出 宏之（NISHIDE, Hiroyuki）

早稲田大学・理工学術院・名誉教授

研究者番号：90120930
交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 9,700,000円

研究成果の概要（和文）：可視光下、有機共役高分子/水界面でのホールまたは電子の水分子への注入反応の化学的な意味を議論し、有機高分子材料の光電気化学的なレドックス触媒としての高い可能性を実証した。ポリチオフェンなどホール輸送性共役高分子の膜を例に、固有な光吸収能と電荷輸送能の他に、水分子の酸化による酸素発生または還元による水素発生さらに水中酸素分子の還元による過酸化水素の生成が光照射で著しく促進され、条件によっては印加電圧の助け無しに酸化還元能を示すことを、その機作・湿式デバイスとしての要件とあわせ明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

光触媒による水分解は従来、n型無機半導体での開発が主流であるが、光吸収・電荷分離能高いp型ホール輸送有機共役高分子に初めて着目する。研究盛んな精密共役高分子に対し、単純単一の共役高分子薄膜を対象に、水界面の電子（ホール）授受を解析し、純有機高分子への可視光照射による水分子の酸化/還元（酸素/水素発生）という未知の化学機能を引き出す。膜への照射で純酸素（別室で純水素）を発生でき、水酸化還元電位に適したエネルギー準位や反応界面の設計も容易である。太陽光下での水から過酸化水素水の簡易製造などにも波及した。この水分解・湿式デバイスで得た新知見は、汎用乾式デバイスでも示唆多く、空気二次電池等にも繋がる。

研究成果の概要（英文）：Photo-electrocatalytic capability of purely organic-based, conjugated polymers was presented using the films of polythiophenes for water-oxidation and -reduction, from the perspectives of hole- or electron-injection reactions at the polymer/water interface. The polythiophene film was formed upon a current collecting substrate including a transparent plastic substrate, which facilitated the water oxidation to evolve oxygen. The water oxidation was significantly enhanced under visible light-illumination based on the hole generated on HOMO level. In addition, the reduction reaction with illumination in alkaline water efficiently produced hydrogen peroxide, even without any bias voltage application. The redox function of organic polymers immersed in water was discussed for their use in sustainable energy-related devices.

研究分野：高分子化学、有機機能材料関連

キーワード：有機機能材料 レドックス反応 ホール輸送高分子 光触媒 水分解

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

太陽光下、無機半導体微粒子により水を分解する開発研究は進展著しいが、可視・長波長光吸収が未達、助触媒との微粒子複合、同時発生する水素・酸素の分離煩雑など今まだ実装には至っていない。対する有機半導体は、有機太陽電池において精密構造もつ共役高分子での高い光電変換能が実証され、その研究の派生として光分解への適用がいくつか報告されているが、ほとんどは金属触媒や犠牲試薬の共存などを必要とする。一方、(暗下)水の電気化学的分解による水素/酸素発生触媒として、特に律速となる水を酸化する陽極の触媒として、既存の貴金属、金属酸化物に対し、ポリイミド、ポリアクリレートなど高分子膜が最近報告されている。他方、光照射下で水酸化を促進する非金属から成る陽極としては窒化炭素の膜が報告されているが、「純」有機共役高分子での検討は従来ほとんど無い。研究代表者は、基盤研究(A)(2018-2020)の最終年で、単純なポリチオフェンの膜が可視光吸収、電荷分離・輸送能とあわせ、水素発生する有機レドックス触媒として働くことを見出し、普遍的な可能性を提示したので(Adv. Energy Mater., 2021)、これらを本計画の起点とした。

2. 研究の目的

ホール輸送性共役高分子の代表であるポリチオフェンの薄膜を対象に、可視光吸収と電荷分離・輸送能のみならず、水分子へのホール注入(酸化)または電子注入(還元)触媒能を兼ねているという、必ずしも明らかにされていない機能を、組み合わせる集電基板の選択などとあわせ、エネルギー順位と電荷の流れで定量的に議論し、無機半導体とは異なる光分解の機作として描像する。あわせ有機高分子材料ならではの可撓性フィルム形状の電極として、酸素(水素)気体の単独発生など優位点を明示する。さらに溶存酸素を光照射支援で印加電圧無しに容易に還元し、過酸化水素水を生成する簡易プロセスとして提案する。

3. 研究の方法

ポリチオフェンとして代表的なポリ(3-ヘキシルチオフェン)(P3HT)、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)(PEDOT)(図1)などを対象とし、含有金属濃度が検出限界以下であることを事前に確認した。集電基板上に塗布、アニールして膜を形成した。アルカリ水溶液(主にpH12)に浸漬し、まず暗下でPt対極として正電位を印加して酸化電流値 J (平滑面としての単位面積当たり)を計測して(電位は全て可逆水素電極電位(RHE)基準で表示)、水酸化/酸素発生する電気化学的なアノード触媒作用を議論した。次いで可視光照射下で著しく増大した電流値から光アノードとしての高い活性を、発生酸素のガスクロ定量を含め明らかにした。また膜のカソードとしての還元能については、光照射下の還元電流値を計測、溶存酸素の還元による過酸化水素の生成として解析した。

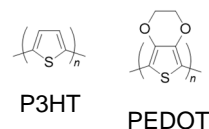


図1 ポリチオフェン誘導体

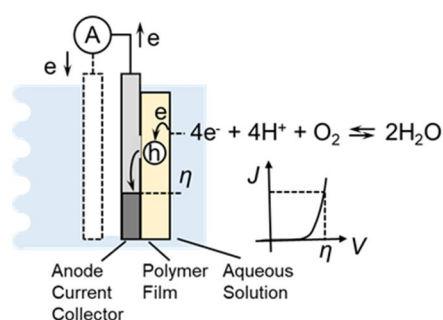


図2 高分子膜アノードと水の酸化/酸素発生反応、印加電位と酸化電流値 J

4. 研究成果

(1)暗下、ポリチオフェン膜による水酸化の電気化学触媒能と酸素発生

水の(光)電気分解においては、還元して水素を発生するカソード反応と共に、それを補償する対極アノードでの、4電子(ホール)が関与して緩慢な水の酸化による酸素発生反応が重要であり(図2)、高分子膜のアノードとしての水酸化反応にまず焦点を絞った。

P3HTおよびPEDOT膜の水酸化電流値 J は大きく、Tafel勾配低く(電極物質としての触媒能を示す)、反応開始に要する過電圧()も減少した。P3HT膜アノードによる酸化反応の見かけの活性化エネルギーは39 kJ/molで、表面チオフェン基が活性点になっている可能性など、暗下での反応経路を計算推定もあわせ議論した。

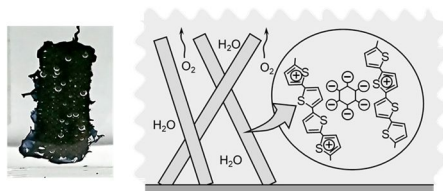


図3 ポリチオフェン膜を陽極とした水酸化と酸素気泡発生

カーボンクロス基板にフィチン酸を対イオンとした PEDOT、さらにポリ(ヒドロキシエチルメタクリレート)を塗布し表面親水化した膜では、 0.2 mA/cm^2 の大きな酸化電流値と多量の酸素気泡の発生が観測された(図3)。酸素発生の Faraday 効率は 95% と高かった。

(2) 可視光照射下、P3HT 膜による水の光電気化学的酸化：光アノードとしての作動

P3HT 薄膜を厚み 80 nm 前後で、電子抽出薄層被覆したプラスチック集電基板上に形成させた。可視光照射下、酸化電流値 J は大きく上昇し、照射オンオフに応答・繰り返しかつ光強度に比例した(図4)。また J 値の照射波長依存性は P3HT 可視光吸収波長と一致した。反応開始電位は $0.5 - 0.7 \text{ V}$ と低く、光照射による反応促進を明示した。可撓性基板の特長を活かし、シリンダー状に巻きあげた基板への光照射では見かけの J 値が 0.1 mA/cm^2 に達した(暗下の 100 倍以上)(図5)。光照射で P3HT 膜に生成したホールの水分子(アルカリ水なので水酸化物イオン)への注入効率は、過剰の犠牲試薬を用いた同条件との比較から 46 - 86% と比較的高く見積もられた。同ホール注入による水酸化反応は温度に依存せず、エネルギー準位差を駆動力とした機作と推定された。P3HT の HOMO 準位 -5.1 eV と水酸化電位ともにダイアグラム(図6)を模式し、光照射による電荷分離、電子の抽出、ホールの水酸化物イオンへの注入を議論した。

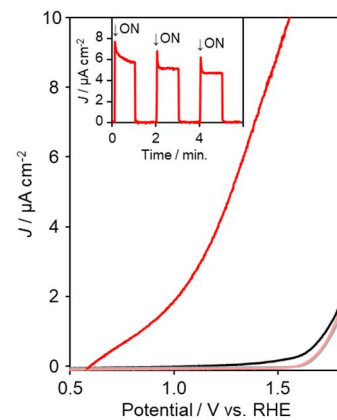


図4 P3HT 膜をアノードとした水酸化の電流値 J 光照射下(赤線:P3HT、黒線:基板、淡色線:暗下)

(3) 分子ドープした P3HT 膜を光カソードとする酸素還元/過酸化水素生成

強い電子吸引力分子、例えばヘキサアザトリフェニルヘキサカルボニトリルを表面にドープした P3HT 膜は HOMO 準位が -5.3 eV と深くなった。溶存酸素分子を過電圧少なくとも大きな還元電流値で容易に還元し、特に光照射下では反応開始電位が過酸化水素生成の平衡電位 0.71 V を超えた正側でも還元が進んだ(図7)。対極では水酸化により酸素生成しており、光照射下では印加電圧無しの単なる両極連結で過酸化水素が連続製造できるプロセスに繋がる知見であった。

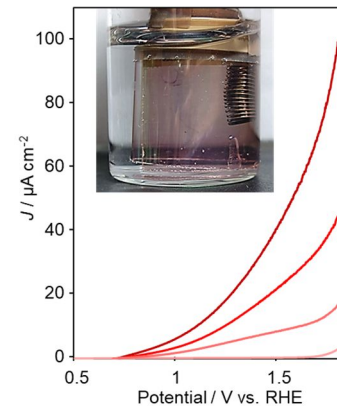


図5 シリンダー状に巻いた P3HT プラスチック基板への光照射と酸化電流値(赤線濃淡:光強度 100 0%)

(4) 可視光照射によるホール輸送高分子の水レドックス能としての普遍化

P3HT 同族体であるポリ(3-ブチル、オクチル チオフェン)の薄膜とあわせ光吸収、電荷分離、ホール輸送能を系統的に整理するなど、分子構造とポリチオフェン膜のレドックス機能の相関も議論した。また汎用 NMR で界面における水素結合の役割も検討し、水分子の高分子界面での挙動の一部も提示した。既報研究を網羅、対比しながら総説も発表し(*Green Chem.*, 2022) 資源・安全性に制約ある金属触媒に対して、大面積フィルム形成や耐久性などと合わせ、可視光照射による水分解(酸素/水素発生)を含め環境適合エネルギー湿式デバイスとしての展開に繋がる、ホール輸送有機高分子の水レドックス能を、理論と実験の両面から俯瞰的に描像できた。

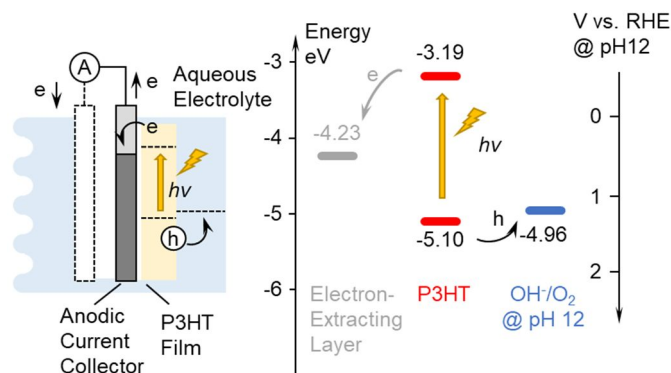


図6 可視光下 P3HT 膜による水酸化のエネルギー準位模式

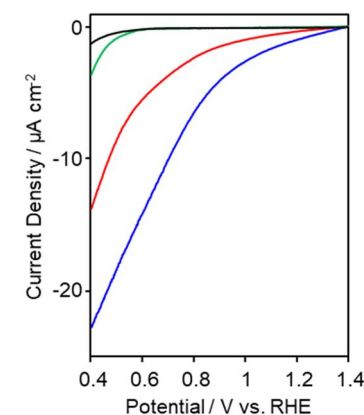


図7 光カソードとした分子ドープ P3HT 膜による還元電流と過酸化水素生成(青線:ドープした P3HT、赤線:P3HT、緑:ドーパント、黒線:基板)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 5件）

1. 著者名 Kojima Megumi, Xue Lyufei, Oyaizu Kenichi, Nishide Hiroyuki, Suga Takeo	4. 巻 5
2. 論文標題 Combination of Poly(3-butylthiophene) Hole-Transporting Layer and Butylammonium Interface Passivation to Improve an Inorganic Perovskite Solar Cell	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Applied Polymer Materials	6. 最初と最後の頁 4100 ~ 4105
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsapm.3c00317	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Shinohara Hiromi, Nishide Hiroyuki	4. 巻 -
2. 論文標題 Molecularly doped polythiophene film as an efficient photocathode for oxygen reduction to hydrogen peroxide	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 MRS Communications	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1557/s43579-024-00523-w	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Shinohara Hiromi, Nishide Hiroyuki	4. 巻 submitted
2. 論文標題 Poly(3-hexylthiophene) Film Coated on Plastic Substrate as an Organic Photoanode for Water Oxidation / Oxygen Evolution with Light Illumination	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Polymers for Advanced Technologies	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Nishide H.	4. 巻 24
2. 論文標題 Organic redox polymers as electrochemical energy materials	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Green Chemistry	6. 最初と最後の頁 4650 ~ 4679
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2GC00981A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Shinohara H., Nishide H.	4. 巻 107
2. 論文標題 Polymer Complexes for Electrocatalytic Oxygen Evolution	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Bulletin of the Karaganda University. "Chemistry" series	6. 最初と最後の頁 67 ~ 74
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.31489/2022Ch3/3-22-16	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Oka Kouki, Shibue Toshimichi, Sugimura Natsuhiko, Watabe Yuki, Tanaka Midori, Winther-Jensen Bjorn, Nishide Hiroyuki	4. 巻 12
2. 論文標題 Two States of Water Converge to One State below 215 K	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 5802 ~ 5806
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.1c01132	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Oka Kouki, Kamimori Koichiro, Winther-Jensen Bjorn, Nishide Hiroyuki	4. 巻 2
2. 論文標題 Poly(3-alkylthiophene) Films as Solvent Processable Photoelectrocatalysts for Efficient Oxygen Reduction to Hydrogen Peroxide	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Advanced Energy and Sustainability Research	6. 最初と最後の頁 2100103 ~ 2100103
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/aesr.202100103	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計4件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 篠原浩美、西出宏之
2. 発表標題 分子ドーブしたポリ(3-ヘキシルチオフェン)を光アノードとする水の酸化
3. 学会等名 第72回高分子学会年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Shinohara Hiromi、Nishide Hiroyuki
2. 発表標題 Molecularly Doped Poly(3-hexylthiophene) Layers for Efficient Photoelectrocatalytic Oxygen Reduction and Water Oxidation
3. 学会等名 The 13th SPSJ International Polymer Conference (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 篠原浩美、西出宏之
2. 発表標題 ポリチオフェンを光アノードとする 水の酸化 / 酸素発生
3. 学会等名 第72回高分子討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 篠原 浩美、西出 宏之
2. 発表標題 親水高分子層に担持したポリチオフェンの水酸化触媒能
3. 学会等名 第71回高分子討論会(北海道大学)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	須賀 健雄 (SUGA Takeo) (10409659)	早稲田大学・理工学術院・准教授 (32689)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	篠原 浩美 (SHINOHARA Hiromi) (70339703)	早稲田大学・理工学術院総合研究所（理工学研究所）・次席 研究員（研究院講師） (32689)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関