

有機高分子光カソードを用いたソーラー過酸化水素製造

新潟大学 自然科学系 生産デザイン工学系列

坪ノ内 優太

1. はじめに

過酸化水素は、水以外の副生成物を生じないクリーンな酸化剤であり、有機合成や医療用消毒剤など多岐にわたる分野で利用されている。しかし、現行の主要な過酸化水素製造法であるアントラキノン法は、エネルギー消費が大きく、製造過程で多量の有機溶剤を使用するため、環境負荷の低い持続可能な過酸化水素製造技術の開発が求められている。¹⁻²⁾ このような背景から、本研究では、酸素還元により過酸化水素を生成する光カソードと、水の酸化により酸素を生成する光アノードを組み合わせたソーラー過酸化水素製造システム（図 1）の構築を目指した。

有機高分子半導体は、従来の無機半導体と比較して、分子設計によりバンドギャップやフロンティア軌道エネルギーを精密に制御できることから、過酸化水素生成光カソード材料として有望である。本研究では、その中でも共有結合性トリアジン構造体（CTF）に着目した。具体的には、Guo らによって報告された、カルバゾール（Cz）を電子ドナー部位、トリアジンを電子アクセプター部位とする Cz-CTF³⁾を、重合反応と同時に基板上へ製膜する手法（*in situ* 重合法）により電極表面に均一に修飾した。得られた Cz-CTF 修飾電極が、酸素を過酸化水素へ選択的に還元する光カソードとして機能することを見出した。さらに、Cz-CTF 光カソードと代表者らがこれまでに開発した BiVO₄ 光アノード⁴⁾を組み合わせた光電気化学セル（図 1）を構築し、中性水溶液中において、外部電気バイアスを印加することなく、可視光照射下で水と酸素から過酸化水素を合成することに世界に先駆けて成功した。⁵⁾

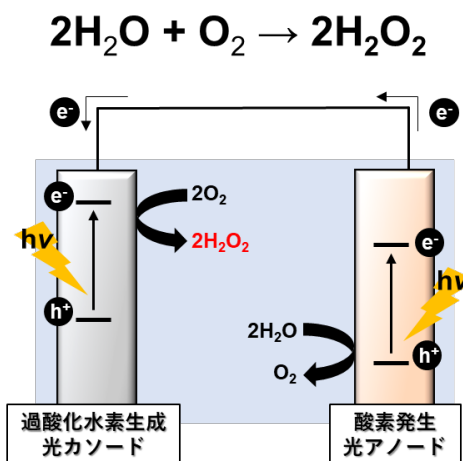


図 1. 過酸化水素生成光カソードと酸素発生光アノードを組み合わせたソーラー過酸化水素製造システムの模式図

2. Cz-CTF 光カソードの作製と特性評価

Cz-CTF 光カソードは、多孔性 ITO（meso-ITO）層を塗布した FTO 電極を、カルバゾール骨格を有するジアルデヒドモノマーとテレフタルアミジン二塩酸塩を含む DMSO 溶液中に浸漬し、100 °C で加熱することにより作製した（図 2）。本手法では、CTF の重合反応と同時に meso-ITO 電極上への製膜が進行するため、Nafion などのバインダーを使用することなく Cz-CTF を電極上に直接固定化できる。FT-IR 測定では、重合処理後の電極においてトリアジン環に由来する特徴的な吸収が観測され、meso-ITO 電極上に Cz-CTF が形成されていることが確認された。一方、meso-ITO 層を有さない FTO 電極では同様の処理を行っても Cz-CTF がほとんど製

膜されなかったことから、meso-ITO の多孔質構造が Cz-CTF を固定化する足場として重要であることが示された。

走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察の結果、重合処理前の meso-ITO には直径 50~200 nm 程度の空隙が存在していたのに対し、重合処理後には Cz-CTF の形成により電極表面が均一かつ緻密な形態へと変化した。また、断面 SEM 観察から、重合処理によって膜厚は 1.1 μm から 1.9 μm へ増加し、meso-ITO 層内部から連続的に Cz-CTF が形成されていることが示された。

紫外可視拡散反射スペクトルでは、Cz-CTF/meso-ITO 電極は 381 および 429 nm に吸収ピークを示し、吸収端は約 510 nm に達した。Tauc プロットから見積もったバンドギャップは 2.60 eV であり、可視光を吸収可能であることが明らかとなった。さらに、DFT 計算から、最高被占軌道 (HOMO) は主として電子ドナーであるカルバゾール部位に、最低空軌道 (LUMO) は主として電子アクセプターであるトリアジン部位に分布しており、可視光照射によってカルバゾールからトリアジンへの分子内電荷移動励起が生じることが示された。

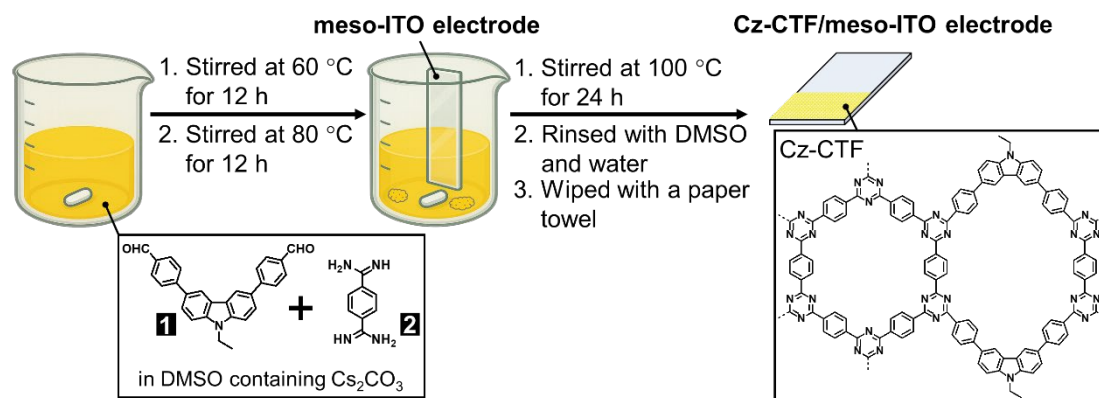


図 2. *in situ* 重合法による Cz-CTF/meso-ITO 電極の合成のスキーム

3. Cz-CTF 光カソードによる可視光駆動過酸化水素生成

作製した Cz-CTF/meso-ITO 電極の光電気化学特性を評価した。酸素雰囲気下で可視光を照射すると、自然電位が暗所での 0.76 V から 1.24 V へ大きく正方向にシフトし、Cz-CTF の光励起により光起電力が発生することが確認された (図 3A, top)。また、酸素雰囲気下で可視光を断続的に照射しながらリニアスイープボルタモメトリー (LSV) 測定を行ったところ、約 1.3 V vs. RHE から明瞭なカソード光電流が観測された (図 3A, bottom)。一方、アルゴン雰囲気下では光電流がほとんど観測されなかったことから、得られた光電流が酸素還元反応に由来することが明らかとなった。約 1.3~1.4 V vs. RHE という高い光電流立ち上がり電位は、これまでに報告された有機高分子光カソードの中でも高い値である。

IPCE の波長依存性を測定したところ、Cz-CTF の光吸収特性と一致して 540 nm 以下の波長領域で光電流が観測され、420 nm において pH 3.0 および 7.0 でそれぞれ 4.7% および 2.9% の IPCE を示した (図 4)。この結果から、Cz-CTF の可視光励起が酸素還元反応を駆動していることが確認された。さらに、酸素飽和リン酸緩衝液中で 1 時間の定電位光電解を行い、生成した過酸化水素を定量した。その結果、pH 3.0 および 7.0 において、それぞれ 2.38 および 0.96 μmol の過酸化水素が生成し、過酸化水素生成のファラデー効率はそれぞれ 96% および 95% に達した。これらの結果から、Cz-CTF/meso-ITO 電極が酸性条件だけでなく中性条件においても、

酸素を高選択的に過酸化水素へ還元する可視光駆動型光カソードとして機能することを明らかにした。また、長時間の光電解後も電極の表面形態、光吸収特性および FT-IR スペクトルに大きな変化は認められず、5 時間の連続光電解後においても初期光電流の 74% を維持したことから、Cz-CTF 光カソードが比較的高い安定性を有することも確認された。

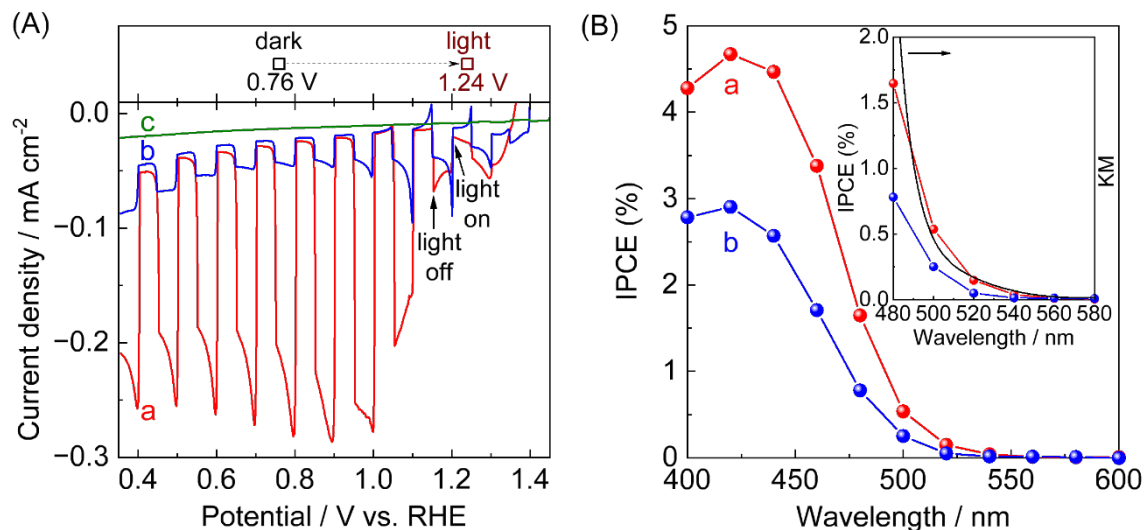


図 3.(A) (top) 酸素飽和 0.1 M リン酸緩衝液(pH 3.0)中における Cz-CTF/meso-ITO 電極への可視光照射による自然電位の変化。(bottom) Cz-CTF/meso-ITO 電極(a, b)および meso-ITO 電極(c)のリニアスイープボルタモグラム(LSV)。測定条件：pH 3.0、酸素雰囲気下(a, c)またはアルゴン雰囲気下(b)、走査速度 10 mV s⁻¹、断続可視光照射($\lambda > 390$ nm、100 mW cm⁻²)。

4. ノンバイアスソーラー過酸化水素製造システムの構築

水を電子源として外部電気バイアスを必要としないソーラー過酸化水素製造を実現するため、Cz-CTF/meso-ITO 光カソードと、水を酸化して酸素を生成する FeNiO_x/N-BiVO₄ 光アノードを組み合わせた二電極型光電気化学セルを構築した (図 4)。中性リン酸緩衝液中で両電極に可視光を照射すると、光カソードと光アノード間の電位差は暗所での 0.46 V から 0.76 V まで増加し、0.30 V の光起電力が発生した。この電位差は、水と酸素から過酸化水素を生成する反応に必要な熱力学的条件を満たしていた。LSV 測定から、外部電気バイアスを 0 V とした条件においても -0.07 mA の光電流が観測され、外部電源を用いることなく反応が進行することが示唆された。外部電気バイアスを印加せずに 1 時間の可視光照射を行ったところ、カソード室に 0.82 μ mol の過酸化水素が生成し、そのファラデー効率は 99% に達した。アノード室では水の酸化に由来する 0.37 μ mol の酸素が生成し、酸素生成のファラデー効率は 90% であった。これにより、水を電子源とし、外部電気バイアスを必要としない可視光駆動型の過酸化水素生成が実証された。本システムの太陽光ー過酸化水素変換効率は 0.02% と見積もられた。

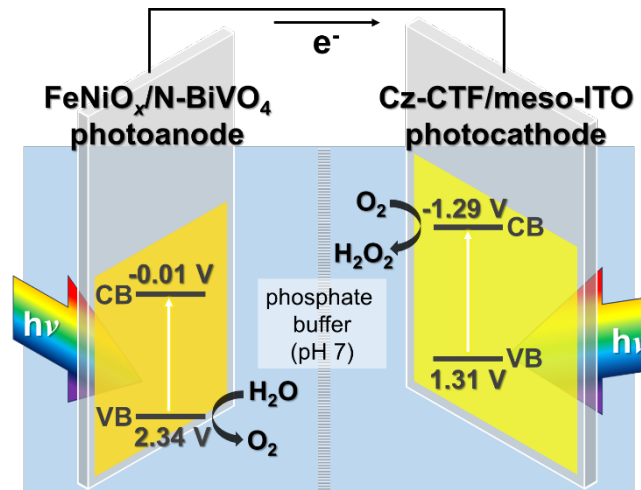


図 4. Cz-CTF/meso-ITO 光カソードと FeNiO_x/N-BiVO₄ 光アノードを組み合わせたノンバイアスソーラー過酸化水素製造システムの模式図

5. まとめ

本研究では、持続可能な過酸化水素製造技術の構築を目指し、有機高分子半導体である Cz-CTF を用いた光カソードの開発と、それを用いたノンバイアスソーラー過酸化水素製造システムの構築に取り組んだ。

まず、重合反応と同時に Cz-CTF を meso-ITO 電極上へ直接製膜する *in situ* 重合法を用いることで、Cz-CTF を均一に固定化した光カソードの作製に成功した。得られた Cz-CTF/meso-ITO 電極は可視光を吸収し、酸素存在下で明瞭なカソード光電流を示した。さらに、酸素飽和水溶液中での光電解により、pH 3.0 および 7.0 においてそれぞれ 96% および 95% という高いファラデー効率で過酸化水素を生成し、中性条件においても酸素を高選択的に過酸化水素へ還元できることを明らかにした。

さらに、本光カソードと FeNiO_x/N-BiVO₄ 光アノードを組み合わせた二電極型光電気化学セルを構築し、中性水溶液中で外部電気バイアスを印加することなく、可視光照射により水と酸素から過酸化水素を生成することに成功した。このとき、カソード側ではファラデー効率 99% で過酸化水素が生成し、アノード側では水の酸化による酸素生成が確認された。これにより、水を電子源とするノンバイアスソーラー過酸化水素製造を実証した。以上の成果は、有機高分子半導体を基盤とした光カソードが、持続可能なソーラー過酸化水素製造システムの有望な構成要素となり得ることを示している。一方で、現状の太陽光ー過酸化水素変換効率は 0.02% にとどまっており、今後は Cz-CTF 光カソード内部における光生成キャリアの再結合抑制や電荷分離効率の向上を通じて、システム全体の高効率化を図る必要がある。

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) H. Targhan, P. Evans, K. Bahrami, *J. Ind. Eng. Chem.* 2021, 104, 295–332.
- 2) J. M. Campos-Martin, G. Blanco-Brieva, J. L. G. Fierro, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 6962–6984.
- 3) L. Guo, Y. Niu, H. Xu, Q. Li, S. Razzaque, Q. Huang, S. Jin, B. Tan, *J. Mater. Chem. A* 2018, 6, 19775–19781.
- 4) T. Eo, T. Katsuki, M. R. Berber, Z. N. Zahran, E. A. Mohamed, Y. Tsubonouchi, A. M. Alenad, N. A. Althubiti, M. Yagi, *ACS Appl. Energy Mater.* 2021, 4, 2983–2989.
- 5) Y. Tsubonouchi, R. Ide, K. Takakura, K. Takahashi, D. Chandra, Z. N. Zahran, M. Yagi, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2026, e9303504.