

フラーレン (C₆₀) の光化学反応を利用した 化学電池と水素発生

樋上 照 男*

はじめに

この話は、カーボンナノチューブの研究で有名な信州大学の遠藤守信教授が中心となって、大学にカーボン科学研究所（現 先端材料研究所）が設立されたとき、学内からカーボンの研究に関心をもっている教員の参加を募集したことから始まる。当時、私の研究室では、液液界面（油水）界面での温度変調イオン移動ボルタトリー（Thermal Modulation Voltammetry at Interface between Two Immiscible Electrolyte Solutions, TMV-ITIES）による種々のイオンのイオン移動エントロピーの測定法を開発しているときで、可視レーザー光を液液界面のどちらか透明な相から断続的に入射して、もう一方の相の光の吸収を利用して界面に温度変調場をつくることを検討していた。油相を透明な相とするなら、水相を不透明にする必要があり、候補の一つとして水相に墨汁を加えてはどうかということになり、奈良の西の京の墨製造元に行って、実際に墨汁を作らせてもらった。持ち帰った墨汁を水相に加え、早速、TMV-ITIESを用いて測定を行った。確かに界面に温度変調場をつくることはできたが、墨汁に含まれるポリビニルアルコールのために水相の粘性が大きくなり、あまり美しい温度変調ボルタモグラム（TMボルタモグラム）は得られなかった。結局は、油相に支持電解質としても使える色素のクリスタルバイオレットの塩を用いて、水相からレーザー光を入射することによって、ほぼ理想的なTMボルタモグラムを得ることができた。そんな状況の下、墨汁など黒い炭素の化合物に関心

をもっていた私は、遠藤教授の呼びかけに、溶媒にほとんど溶けないカーボンナノチューブではなく、少しなら溶けるフラーレンの研究ではいけないと訊ねたところ、カーボン関連であれば、どのような研究でも受け入れるとの返事を頂いた。これに勇気付けられ、C₆₀の電気化学的研究を始めることになったのである。

フラーレン (C₆₀) は、1985年、ハロルド・クロトー、リチャード・スモーリー、ロバート・カールらによって初めて発見され¹⁾、この発見者の三人が1996年度のノーベル化学賞を受賞したことは、読者もよくご存じであろう。フラーレンという名前は総称で、C₆₀のほか、炭素数が70のC₇₀などもあるが、ここでは、バックミンスター・フラーレンと呼ばれるC₆₀を単にフラーレンと呼び、これを対象として話を進めていきたい。C₆₀は、図1に示すように、サッカーボール形の美しい分子で、12個の五員環と20個の六員環で構成されている。また、この美しい対称性のため、

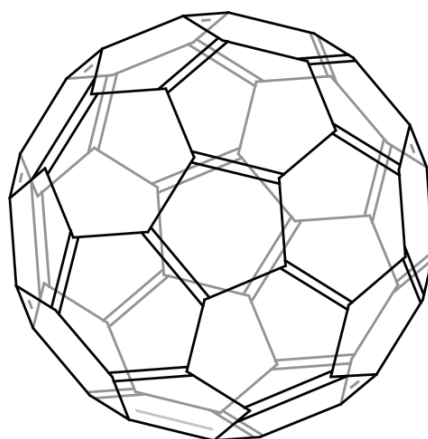


図1. バックミンスター・フラーレン (C₆₀)

*信州大学名誉教授・特任教授

最高被占分子軌道 (HOMO) は五重縮退し, 最低空軌道 (LUMO) も三重縮退している²⁾. HOMO と LUMO のエネルギー差は約 2 eV と比較的小さく, これを光の波長に換算すると約 620 nm となる. このため, C_{60} は電子を受容しやすい安定な電子受容体であるとともに, 可視光により容易に励起される. 後述するように, このような性質がその後の発見や研究に非常に大きな役割を果たすことになる. 私の研究手法は電気化学的方法であったため, C_{60} の溶液を調製する必要があった. C_{60} の溶解度はどのような溶媒に対しても低く, 溶液調製が難しいと考えていたが, 幸いにも, 液液界面の電気化学の油相によく用いられるニロロベンゼン (NB) は C_{60} を約 1 m mol dm^{-3} (以後, $\text{mol dm}^{-3}=\text{M}$) まで, 溶かすことができた. このことも私達の研究には好都合であった.

C_{60} の陰イオンラジカル ($C_{60}^{\cdot-}$) の発見³⁾

C_{60} を研究対象物質としたとき, 液液界面のボルタンメトリー (V-ITIES) を用いて, この物質を煤から効率的に分離できないかと考えた. V-ITIES は通常のボルタンメトリー, すなわち, 金属電極と電解質溶液界面での対象物質の酸化還元反応 (電子移動反応) を測定する方法とは異なり, 互いに溶け合わない電解質溶液界面 (油水界面) での対象イオンのイオン移動を測定する方法である. ただし, V-ITIES はイオン移動だけでなく, 液液界面において, 水相と油相に溶けた異種の物質間で生じる電子移動も測定できるという特徴をもつ. 油としては NB のほか, ジクロロエタンなども用いられる. 要するに, 油としては, 水に完全に混じり合うことなく油水界面を構成することができ, かつ, 適当な誘電率をもっていて, 比較的疎水的なイオンを溶かすことのできる有機溶媒が用いられる. 油相に溶かした煤から C_{60} を V-ITIES を用いて水相に移動させるには, まず, C_{60} に何らかの形で電荷をもたせてイオンにする必要がある. 私はその方策として C_{60} のミセル化や光イオン化を考えていたのだが, この問題は,

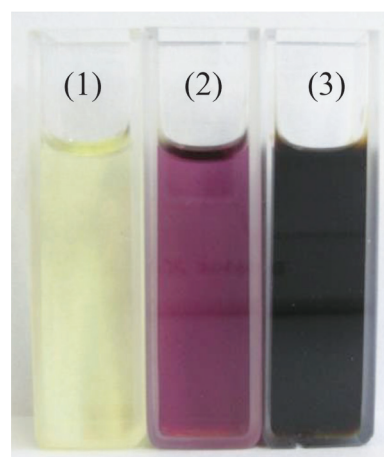
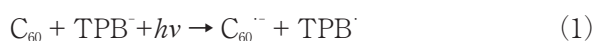


図 2. 卓上蛍光灯 (10 W) で照射した各種 C_{60} の NB 溶液の色の变化
(1) NB のみ, (2) C_{60} の NB 溶液, (3) TOATPB を含む C_{60} の NB 溶液

あっけなく解決した. とにかく, C_{60} を NB に溶かして, V-ITIES ではイオン移動が観測できないことを確認しておこうではないかということで, 学生が支持電解質としてテトラオクチルアンモニウム・テトラフェニルボレート (TOA^+TPB^-) を含む NB に C_{60} を溶かして試料溶液を調製した. 変化はこのときに起こった. 図 2 に示すように, C_{60} だけを含む NB 溶液 (2) の美しい紫色が, TOATPB を含む NB 溶液 (3) では直ぐに黒褐色に変化したのである. この色の変化が, 実験室の照明の蛍光灯による光化学反応に起因することを確認, その後, 近畿圏の大学の先生方の協力を得て, 近赤外吸収スペクトル測定や電子共鳴分光法 (ESR 法) を行い, C_{60} の陰イオンラジカル ($C_{60}^{\cdot-}$) が生成していることを確認した. 図 3 にこのとき測定した可視・近赤外吸収スペクトルを示す. 1087 nm に $C_{60}^{\cdot-}$ に特徴的な吸収ピークが見られる. ちなみに, 1120 nm 付近の吸収帯 (矢印で示す.) は NB の CH 伸縮振動の 3 倍音に帰属される. このようにして, C_{60} が TOATPB を含む NB 溶液中において, 照明用の蛍光灯のような比較的弱い光によって光化学反応を起こし, $C_{60}^{\cdot-}$ を容易に生成することを偶然見出した. すなわち,



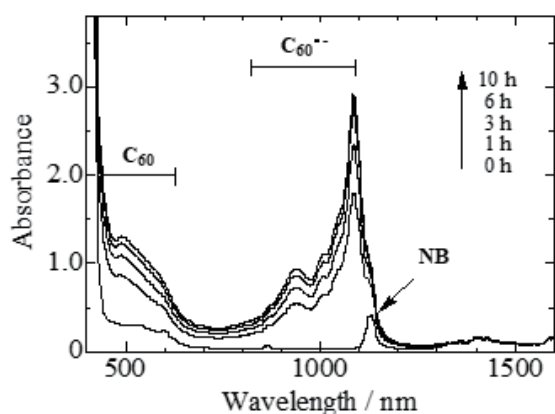


図3. $C_{60}^{\bullet-}$ の可視・近赤外吸収スペクトル
 右上の矢印は、卓上蛍光灯の照射時間を示す、最初の溶液は、2 mM TOA^+TPB^- を含む 0.2 mM C_{60} の NB 溶液である。

である。 C_{60} の励起一重項状態の寿命は比較的短く、1.3 ns であるが、三重状態の寿命は 135 μ s と長く⁴⁾、三重項状態では反応しやすい。 TPB^- として示された TPB^- の中性ラジカルは、 1H -NMR と ^{11}B -NMR 測定の結果、速やかに分解して、ビフェニルとジフェニルボロン酸などに分解することが明らかとなった⁵⁾。 TPB^- の速やかな分解が、(1) の反応の逆反応を抑制するため、 $C_{60}^{\bullet-}$ が効率的に生成すると考えられる。ちなみに、 C_{60} は通常の白金電極によっても NB 溶液中において、 C_{60} から $C_{60}^{\bullet-}$ の可逆な（電極反応速度が大きい）還元波を示す。 C_{60} が光化学反応によって容易に $C_{60}^{\bullet-}$ となることを基にして、V-ITIES による $C_{60}^{\bullet-}$ の NB 相から水相（W 相）へのイオン移動を検討した。このボルタンメトリーに用いた電解セルの構成は、

Ag (RE2, CE2) | AgCl | 10 mM LiCl (W) | 10 mM LiCl, 10 mM NaTPB (W) | 1 mM C_{60} , 10 mM TOATPB (NB) | 10 mM LiCl (W) || 10 mM LiCl (W) | AgCl | Ag (RE1, CE1)

である。少々複雑であるが、黄色の NB 相において光化学反応により生成した $C_{60}^{\bullet-}$ が水色の W 相へ移動する。NB 相と W 相の液液界面は、直径 30 μ m の円形で、これは厚さ 16 μ m の厚さのポ

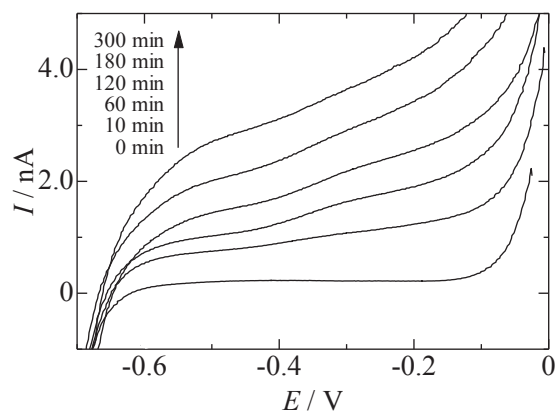


図4. $C_{60}^{\bullet-}$ の NB 相から水相へのイオン移動の液液界面のボルタモグラムの光照射の経時変化。
 電流は陰イオンが NB 相から W 相に移動するとき、正の値を示す。

リエステルフィルムにレーザー加工によって穴を穿ったものである。また、RE は参照電極、CE は対極である。RE1 と 2 および CE1 と 2 を四電極式のポテンシostat に接続し、電位走査装置によって電位を走査し、電解セルに卓上蛍光灯 (10 W) の光を照射しながらイオン移動ボルタモグラムの測定した。その結果を図 4 に示す。照射時間が長くなるにしたがい、波が大きくなり、 $C_{60}^{\bullet-}$ が NB 相から W 相へ移動することが分かって頂けるであろう。この事実は、冒頭でも述べたように、 C_{60} を光イオン化して、これを W 相へ $C_{60}^{\bullet-}$ という化学種として抽出するという考えを實現したものとも言える。ボルタモグラムの詳しく見ると、単一の陰イオン ($C_{60}^{\bullet-}$) だけが移動するのではなく、これ以外の陰イオンのイオン移動の波も見える。これらの波は、前にも述べたように、 TPB^- の分解物であるジフェニルボロン酸などのイオン移動の波である。

化学型光電池の開発⁶⁾

C_{60} が TPB^- の共存下、可視光の照射により容易に電子を余計に一つもつ $C_{60}^{\bullet-}$ を生成すること、 $C_{60}^{\bullet-}$ が、酸化剤（主に酸素）が存在しない NB 溶液中では非常に安定であることを基に、化学型光電池の検討を始めた。光電池には物理型と化学型がある。前者の代表はアモルファスシリコンを素

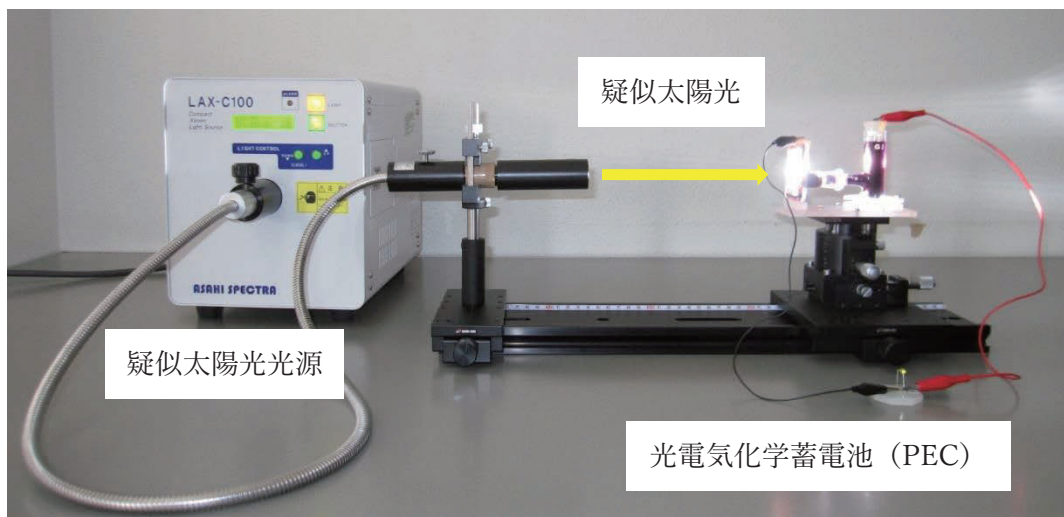
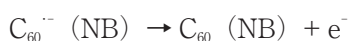
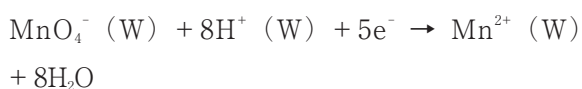


図 5. 光電気化学蓄電池 (PEC) の測定装置の構成
装置は疑似太陽光源と光電気化学蓄電池 (PEC) から構成される簡単なものである。PEC セルの後方の円筒部には、硫酸酸性の過マンガン酸カリウム水溶液が入っている。少し見にくいだが、PEC の下に LED が点灯している。

材にした、いわゆる太陽電池 (solar battery) であるが、化学型のもは比較的珍しい。私達はこの化学型光電池を、光電気化学蓄電池 (Photo-Electrochemical Condenser, PEC) と名付けた。蓄電池としたのは、この電池が電気の源である C_{60}^- を貯め、必要に応じて発電する機能をもつためである。PEC の測定装置の構成を図 5、詳しい PEC セルを図 6 に示す。セルは硝子製で、手を前に突き出したような形をしており、前面部に TPB 塩を含んだ C_{60} の NB 溶液、後ろの円筒部には適当な酸化剤を含む水溶液が加えられる。NB 溶液中の電極には、できるだけ電極面積を広くするために白金網電極、酸化剤を含む円筒部の W 相には白金らせん電極を用いた。酸化剤として硫酸酸性水溶液中の過マンガン酸カリウムを用いた場合の電池反応は、負極 (NB 相) では、



正極 (W 相) では、



である。したがって、全体では、

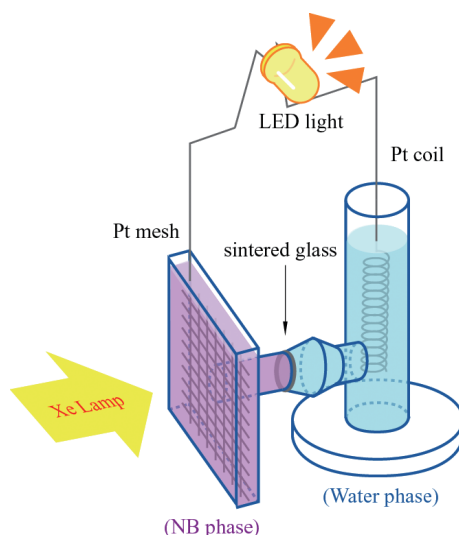


図 6. 光電気化学蓄電池 (PEC) のためのセル

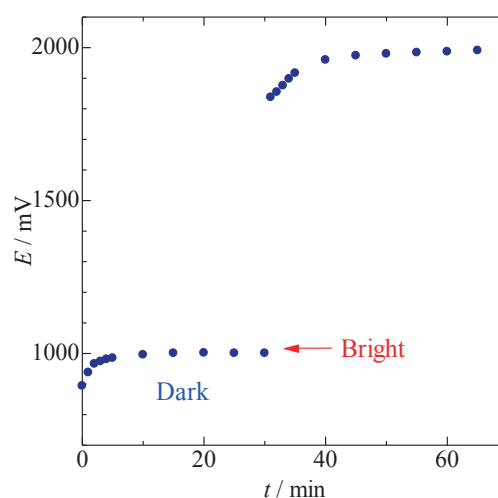


図 7. 酸化剤を硫酸酸性水溶液中の過マンガン酸カリウムとしたときの PEC の光応答

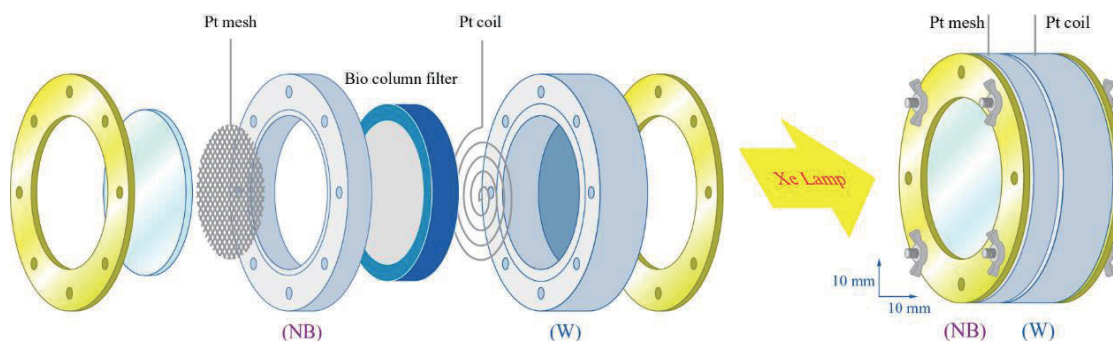
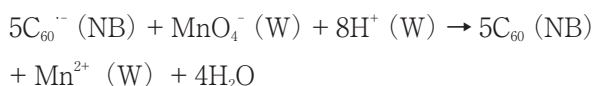


図 8. 改良した PEC セル. 左図は分解図, 右図は組立図



である。図 7 に酸化剤を過マンガン酸カリウムとしたときの PEC の光応答を示す。状態が暗い状態 (Dark) から疑似太陽光を照射した状態 (Bright) に変わると、PEC の起電力が約 850 mV から 2000 mV に急激に大きくなるのが見て取れる。硫酸酸性水溶液の過マンガン酸カリウムの酸化力が強いため、NB 溶液中の TPB^- そのものをも酸化してしまうことを考慮して、様々な酸化剤を検討した結果、最終的には、鉄 (III) イオンやそのシュウ酸錯体が、最も適当であると結論した。改良した PEC セル (図 8) を用い、鉄 (III) イオンを酸化剤としたときの電流 - 電圧曲線 (I - V 曲線) を図 9 に示す。この I - V 曲線より、開放電圧は 1226 mV、短絡電流は 2.31 mA、最大出力点 692 mV での電流値が 1.22 mA であることが読み取れる。また、この PEC セルでの光変換効率は 0.23% であった。以上が PEC の開発である。 TPB^- が C_{60} の光反応が進行するにつれ消費される、いわゆる犠牲試薬であるために二次電池ではないことなど、実用化にはまだ遠いが、化学型光電池の一つの提案と受け取ってもらえればよいと思っている。

光化学反応による水素ガス発生 の検討^{7,8)}

最後の話題となるが、 TPB^- 存在下での C_{60} の光化学反応を用いて、直接的に水素ガス (H_2) を発生させる検討を行った。PEC を電池と捉えず、

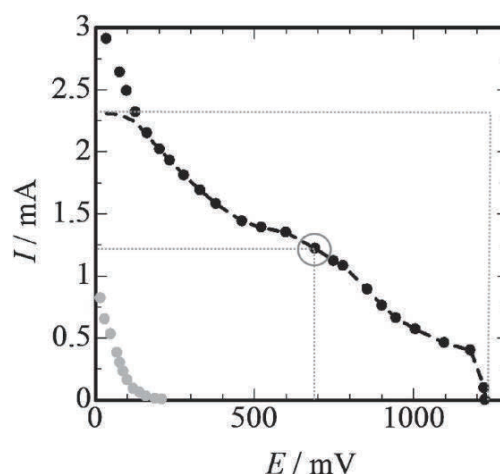


図 9. PEC の電流 - 電圧曲線 (I - V 曲線)
NB 相は 1 mM C_{60} , 100 mM TPATPB, 100 mM TPAClO_4 を含み, W 相は 1 M H_2SO_4 , 1 M HClO_4 , 100 mM Fe^{3+} を含む。

水素イオン (H^+) を直接還元する H_2 発生装置にするという試みである。まず、 TPB^- を含む C_{60} の NB 溶液と硫酸水溶液を適当な大きさの丸底フラスコに加え、疑似太陽光の照射下で攪拌しながら H_2 の発生を観測したが、様々な工夫を凝らしたものの、 H_2 発生を実現することはできなかった。理由は明確ではなく、今後、機会があれば再び試みたく思っている。しかし、NB 相と W 相の直接的な接触によっては H_2 の発生が見られなかったことから、NB 相と水相を金属の導線で結び、電子の移動だけを許す電解セル (Electron Conductor Separating Oil-Water System, ECSOW System) を用いて検討を続けた⁹⁾。用いた ECSOW System を図 10 に示す。NB 相の電極としては白金網電極、水相の電極としては白金らせん電極を用いた。RE と CE は、それぞれ、

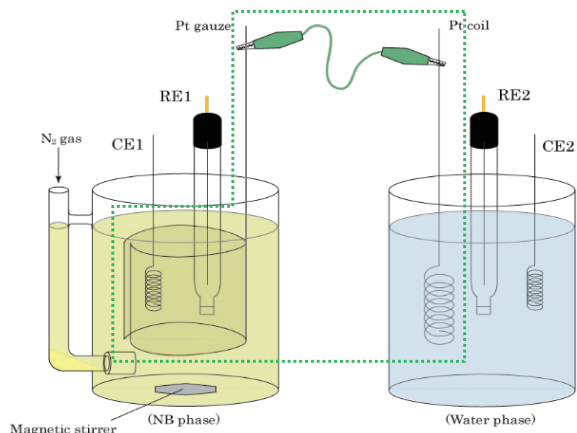


図 10. NB 相と水相に対する ECSOW System

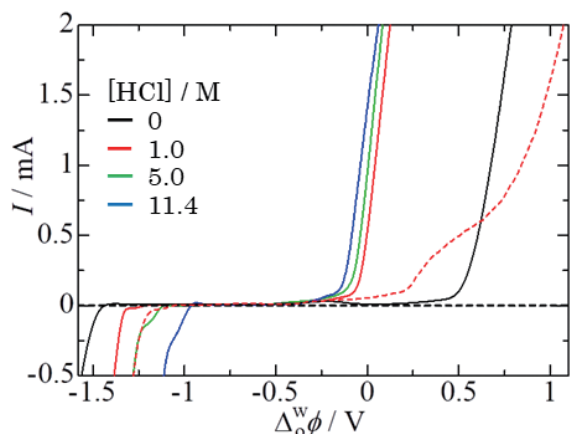


図 11. ECSOW System (図 10) で測定したボルタモグラム
点線のボルタモグラムは C_{60}^{2-} を含まない場合、塩酸の濃度 $[HCl]$ は右側から、0, 1.0, 5.0, 11.4 M である。

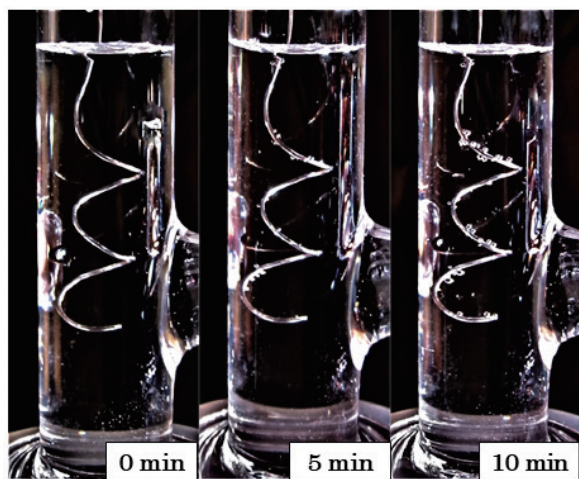


図 12. PEC セル (図 6) を用いた H_2 の発生

参照電極と対極で、四電極式ポテンシostatに接続し、電位走査装置を用いてボルタンメトリーを行った。W 相に各種濃度の塩酸を用い、NB 相に光を照射して C_{60}^{2-} を生成した後、ECSOW System で測定したボルタモグラムを図 11 に示す。塩酸濃度が高くなるにつれ、電流の立ち上がる電位が負側に移動して行くことが分かるであろう。この電位が負になると、



の反応が、左辺から右辺に自発的に進行することを示すことをから、塩酸濃度が十分に高いとき、 H_2 の発生が予想された。この予想をもとに、図 6 に示した PEC セルを使って、W 相から H_2 が発生するかどうかを、濃塩酸をはじめ濃硫酸、濃過塩素酸を用いて調べた。図 12 には、一例として、濃塩酸を用いたときの W 相の白金らせん電極の写真を示す。光照射の時間が経つにしたがい、 H_2 の小さな泡が白金らせん電極の表面から発生していることが確認できる。なお、この気体が H_2 であることは電気化学式水素センサーなどでも確認した。濃過塩素酸に対しても H_2 の発生が確かめられたが、濃硫酸では H_2 の発生は見られなかった。この理由については不明であるが、他の酸に比べて濃硫酸では、 H^+ の活量が低いのではないかと考えている。

おわりに

フラーレンの電気化学という話題は、海洋化学研究とはあまり馴染まないものですが、このような話題を取り上げて頂いたことに対して、海洋化学研究所の関係者の方々に感謝します。フラーレンというキーワードに始まって、最終的には光化学反応による水素ガス発生にまで行きついたことに、一応、満足しています。実際の水素ガス発生は、本当に最後の最後、私が退職する寸前に学生諸君が達成してくれました。この誌上をお借りして学生諸君に感謝します。

参考文献

- 1) H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, *Nature*, **318**, 162 (1985).
- 2) A. D. J. Haymet, *Chem. Phys. Lett.*, **122**, 421 (1985).
- 3) S. Furuhashi, H. Tatsumi, T. Kimoto, T. Hinoue, *Chem. Lett.*, 1044, (2010).
- 4) D. M. Guldi, P. V. Kamat, *Fullerenes: Chem. Phys. Technol.* **225** (2000).
- 5) S. Watariguchi, M. Fujimori, K. Atsumi, T. Hinoue, *Anal. Sci.*, **32**, 463 (2016).
- 6) S. Watariguchi, Y. Ueno, M. Fujimori, T. Hinoue, *Electrochemistry*, **82**, 736, (2014).
- 7) S. Yamamoto, T. Hinoue, *Chem. Lett.*, 744, (2018).
- 8) S. Yamamoto, T. Hinoue, *Rev. of Polarogr.*, 19 (2019).
- 9) H. Hotta, N. Akagi, T. Sugihara, S. Ichikawa, T. Osakai, *Electrochem. Commun.*, **4**, 472 (2002).