

C H E M I S T R Y

化学

NOVEMBER
2018
Vol.73



解説 • Research article

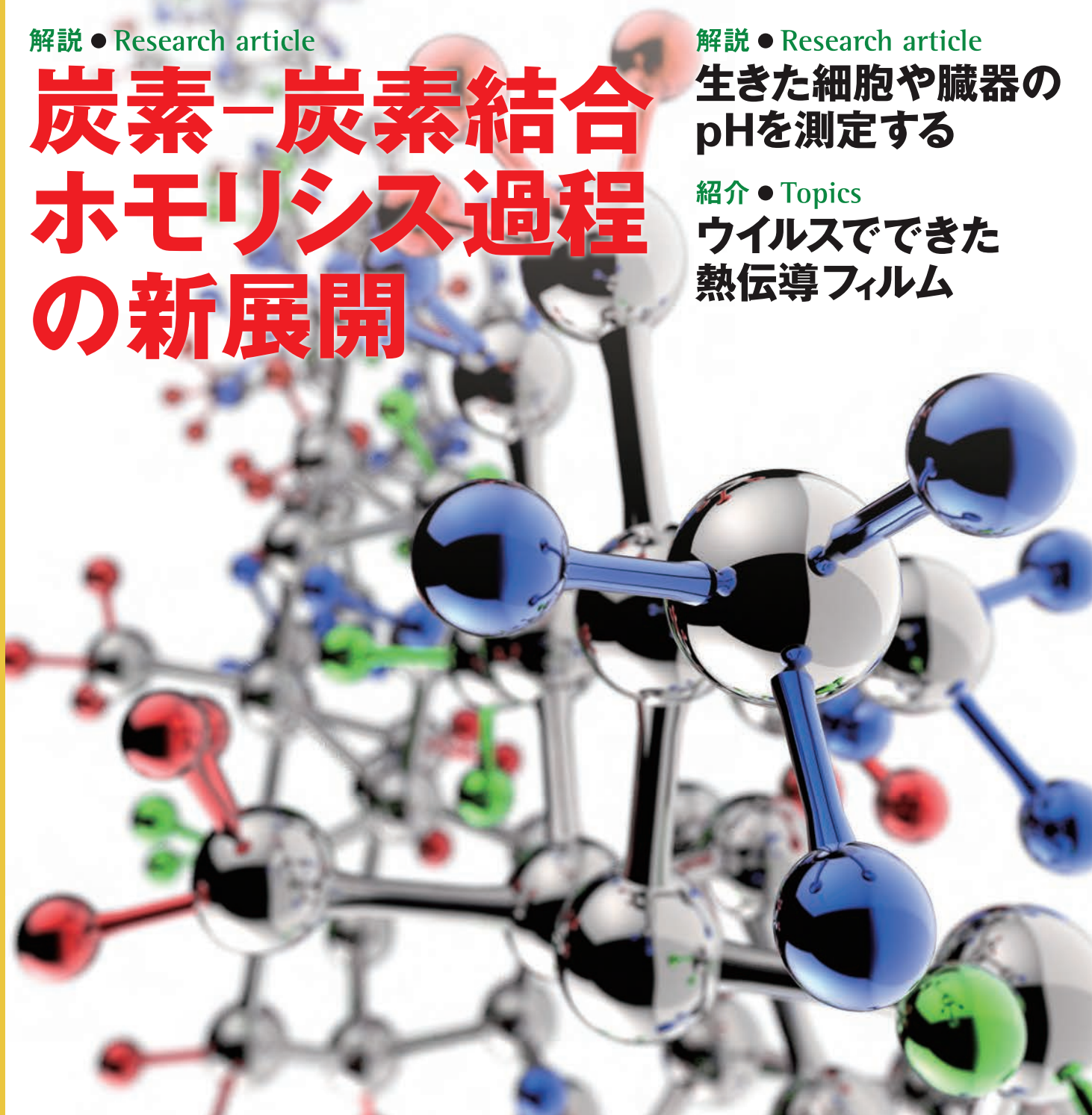
炭素-炭素結合 ホモリシス過程 の新展開

解説 • Research article

生きた細胞や臓器の
pHを測定する

紹介 • Topics

ウイルスでできた
熱伝導フィルム



太陽光をカーボンナノチューブで捕集する ——カーボンナノチューブを用いた太陽電池と光触媒

Keyword

ナノ炭素材料化学 (nanocarbon chemistry), 太陽電池 (solar cell), カーボンナノチューブ (carbon nanotube; CNT), 光触媒 (photocatalyst), 水分解 (water splitting)

1990 年代初頭, 飯島らにより発見された単層カーボンナノチューブ (SWCNTs) は, 炭素のみからなるナノメートルサイズの一次元構造をもつ。最近, 単一のカイラル指数 (n, m) をもつ半導体性 SWCNTs (s-SWCNTs) の単離精製技術が急速に進歩したことで, 有機半導体と無機半導体の長所を兼ね備え, ほかの材料では真似のできない優れた物性をもつ s-SWCNTs の材料応用に関する研究が急速に発展している。とくに s-SWCNTs は, 複数のカイラル指数を組み合わせることで, 紫外から近赤外領域にわたる太陽光スペクトルのほぼ全域の光を吸収できるため, s-SWCNT を光捕集材料として利用した太陽電池や光触媒が, 今ホットなトピックになっている。

s-SWCNT/C₆₀ ヘテロ接合を利用する方法

s-SWCNT が吸収した光エネルギーを電気エネルギーに変換し, 太陽電池や化学反応 (光触媒) に利用するためには, 光吸収により s-SWCNTs 上に生成した励起子を解離し, 電子と正孔を取り出す必要がある。s-SWCNTs の励起子解離エネルギーは非常に大きく (>100 meV), 熱的に解離させることは難しいが, C₆₀ などの優れた電子アクセプターとのヘテロ接合界面を利用するとキャリア生成が可能になることが明らかとなり, s-SWCNT 薄膜太陽電池研究の突破口になった¹⁾ (図 1)。

s-SWCNT/C₆₀ 界面での光誘起電子移動過程の詳細な検討から, 光誘起電子移動反応の再配向エネルギーはおおよそ 130 meV と求められており, (6,5) tube などの比較的細い s-SWCNT を利用したときに効率のよい太陽電池が得られる²⁾。また最近の研究では, s-SWCNT の構造欠陥が太陽電池の性能を著しく低下させることが明らかとなっており³⁾, フィルム作製プロセスを工夫し, できるだけ長くて欠陥のない (6,5) tube を利用することで, 波長 1000 nm での外部量子効率 (EQE) を 49% まで向上させることができる⁴⁾。こうした光エネルギーと s-SWCNT/C₆₀ ヘテロ接合を利用したキャリア生成は, 水分解水素生成反応へも応用可能である。薄膜デバイスと異なり, 水中で s-SWCNTs を光触媒として利用するためには, 分散性の付与とヘテロ接合界面構築を同時に達成する必要があるが, 筆者らは両親媒性をもつフラーレン誘導体としてフラロデンドロン **1** を利用することで, s-SWCNT 光触媒の調製に成功した⁵⁾ (図 1)。デンドリマー型置換基の効果により,

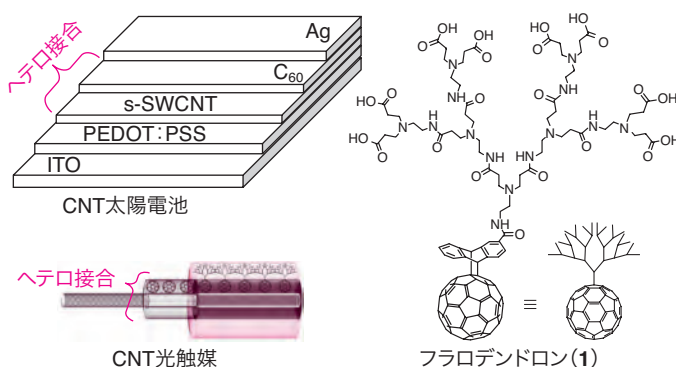


図 1 s-SWCNT/C₆₀ ヘテロ接合の例

s-SWCNT の物理修飾による同軸ワイヤー構造をもつヘテロ接合界面 (s-SWCNT/C₆₀) 構築と同時に, 水分散性の付与や, 助触媒の担持を容易にするなどを可能にしている。(8,3) tube をコアにもつ s-SWCNT 光触媒の光吸収帯である波長 680 nm の単色照射下での水素生成反応量子収率は 0.015 と求められ, s-SWCNT の光励起を経由した水素生成が確かめられている⁶⁾。

s-SWCNT/無機半導体ヘテロ接合を利用する方法

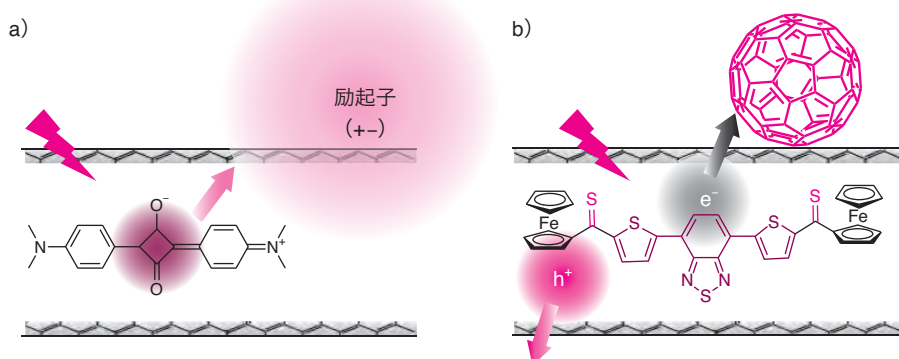
s-SWCNT の光吸収帯利用の観点から, n 型シリコン単結晶とのヘテロ接合界面の利用も有効である⁷⁾。2007 年にはじめて報告された太陽電池のエネルギー変換効率 (PCE) は 1.3% だったのに対し, 酸化モリブデン (MoO₃) を用い, 直列およびシャント抵抗を制御した最新のデバイスの PCE は 17% に達している⁸⁾。Kubie らは酸化スズ (SnO₂) や酸化チタン (TiO₂) 基板上に s-SWCNT を接合し, 光電流測定を行うことでキャリア生成を確認している⁹⁾。これら金属酸化物半導体を利用した場合には, Marcus の逆転領域は観測されず, LUMO のエネルギー準位の高い s-SWCNTs であるほど大きな光電流が得られる点は興味深い。一方, 筆者らは, 同軸ワイヤー状のヘテロ接合をもつ s-SWCNT 光触媒においても, TiO_x 層をシェル部に導入することで活性が向上することを報告した¹⁰⁾。これも, s-SWCNTs からの電子抽出効率が向上したためと考えられる。

有機色素を利用して光補修効率を向上させる

s-SWCNTs だけでは吸収しきれない波長の光, あるいは, ある特定の波長の光に対する感受性を高める目的で, 有機色

図2 色素内包 CNT を利用した光捕集

a) 色素を光励起すると励起子エネルギー移動が進行し SWCNT 上に励起子が生成する例, b) 色素を光励起すると分子内電荷分離を経て電子と正孔が生成する例.



素を組み合わせる研究もさかんに行われている。Alam らは CNT 表面に吸着した色素から、s-SWCNTs への光誘起エネルギー移動に基づく光電流を詳細に調べ、Förster 型のエネルギー移動を経て CNT 上に励起子が生成することを明らかにしている¹¹⁾。こうした非常に効率のよい励起子エネルギー移動 (EET) は、色素内包 CNT においてもよく知られている。最近、有機太陽電池用の高効率光吸収材料として利用されるスクアライン色素内包 CNT の光物理化学が詳細に調べられ、CNT の直径に依存して内包色素の分子配列が変化し吸収波長が変化すること、および、EET が高速・高効率 ($\tau = 205$ fs, $\Phi = 99.99\%$) で進行することが報告されている¹²⁾ (図 2a)。これらの結果は、s-SWCNTs 太陽電池に新たな光吸収帯を付与するという点で重要であるが、色素分子の励起子のエネルギーよりも低い s-SWCNTs の励起子を利用することになるため、エネルギー的に少々もったいないシステムともいえる。CNT に内包された色素の励起子から、CNT の外側へキャリアを直接取り出すことができれば、その分、エネルギーのロスを減らすことができるはずである。

筆者らは、独自のドナー／アクセプター／ドナー (D-A-D) 型色素を用いた色素内包 CNTs を用いることで、内包色素から CNT の外側の C_{60} への光誘起電子移動を報告した (図 2b)¹³⁾。前述のとおり、s-SWCNT/ C_{60} ヘテロ接合界面において、s-SWCNT の LUMO のエネルギー準位は C_{60} の LUMO のエネルギー準位よりも浅い必要がある。しかしながら、 C_{60} よりも深い LUMO のエネルギー準位をもつ s-SWCNT (直径 1.4 nm) を用いて調製した色素内包 CNT と C_{60} からなるヘテロ接合界面を用いることで、EET を経由したキャリア生成ができないようにしたにもかかわらず、この色素内包 CNT 光触媒を用いて水素生成反応のアクションスペクトルを測定すると、

内包色素の光吸収に対応した水素生成が確認されている。これは、EET よりも速い分子内電荷分離過程を経ることで、CNT の内側から外側への電子移動が可能になったためと考えることができ、新たな太陽電池・光触媒材料のデザインへの応用が期待される。

C_{60} 以外の有機アクセプター分子を利用する

s-SWCNT 薄膜有機太陽電池において、 C_{60} に代わる新たなアクセプター分子候補が誕生しつつある。s-SWCNT とペリレンジイミド誘導体との複合体を用い、ペリレンジイミドを光励起させると、光誘起ホールの移動により生成した電荷分離状態の寿命が 1 μ s 以上であることが報告されている。これは太陽電池デバイスの作製と性能評価が楽しい結果といえよう¹⁴⁾。利用する s-SWCNT の LUMO のエネルギー準位に応じたアクセプター分子を設計・利用することができれば、太陽電池のエネルギー変換効率は向上するだろう。一方、s-SWCNTs の励起子解離エネルギーは誘電率により変化するため、誘電率の低い (3 程度) 有機薄膜太陽電池と異なり、水中で利用する光触媒の場合にはヘテロ接合を必要としないかもしれない。筆者らは、フラロデンドロンの CNTs への吸着部位であるフラーレンの代わりに、アルキル鎖を吸着部位とした 1,10-ビス(デシロキシ)デカンのコアにもつデンドリマーを用いて s-SWCNTs を水中に分散し、その光触媒活性を調べた。その結果、明確なヘテロ接合界面をもたない s-SWCNTs が水素生成活性をもつことを報告した¹⁵⁾。ただし、その活性は C_{60} とのヘテロ接合界面を利用した場合に比べて低い。また、アクセプター分子としてメチルピオロゲンジカチオンが存在しているため、励起子の解離メカニズムについては、慎重に検討する必要がある。

【岡山大学大学院環境生命科学研究科】

1) J. L. Blackburn, *ACS Energy Lett.*, **2**, 1598 (2017). 2) R. Ihly et al., *Nat. Chem.*, **8**, 603 (2016). 3) J. Wang et al., *J. Phys. Chem. C*, **121**, 8310 (2017). 4) M. J. Shea et al., *APL Mater.*, **6**, 056104 (2018). 5) T. Tajima et al., *Adv. Mater.*, **23**, 5750 (2011). 6) N. Murakami et al., *Sci. Rep.*, **7**, 43445 (2018). 7) D. D. Tune, B. S. Flavel, *Adv. Energy Mater.*, **2018**, 1703241. 8) F. Wang et al., *Nat. Commun.*, **6**, 6305 (2015). 9) L. Kubie et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, **9**, 4841 (2018). 10) K. Kurniawan et al., *RSC Adv.*, **7**, 31767 (2017). 11) A. Alam et al., *Nanoscale*, **9**, 11205 (2017). 12) S. van Bezouw et al., *ACS Nano*, **12**, 6881 (2018). 13) N. Murakami et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 3821 (2018). 14) H. Suk Kang et al., *J. Phys. Chem. C*, **122**, 14150 (2018). 15) K. Ishimoto et al., *Chem. Commun.*, **54**, 393 (2018).