

カーボンナノチューブの物理修飾を利用した水分解光触媒の合成と応用

岡山大学大学院環境生命科学研究科 高口 豊

yutaka@cc.okayama-u.ac.jp

太陽光エネルギーを利用した光触媒による水分解反応は、「人工光合成」とも言われ、太陽光エネルギーを、貯蔵可能な化学エネルギーに変換する技術として興味を持たれる。また、地球温暖化対策に役立つCO₂フリー水素製造法として期待されている。一方で、その実用化については、太陽電池に大きく遅れを取っており、いまだ性能面で満足のいく材料・デバイスが存在していない。堂免らは、水素供給コストを化石燃料に遜色ないレベルまで下げることができるデバイスは、光触媒粒子をスクリーン印刷することで作製できる「光触媒シート」のみであることを報告しているが、この光触媒シートの太陽光エネルギー水素変換効率 (STH; Solar-to-hydrogen) は、1%程度に留まっており、目標とする10%とはまだ大きな乖離がある^[1]。また、光触媒シートに用いられる無機半導体材料のうち、水素発生光触媒 (HEP) として働くチタン酸ストロンチウムには、希少元素であるストロンチウムのほか、ドープ準位形成のためにロジウムやランタンといった希少元素が用いられており、元素戦略の観点から、より希少元素使用量の少ない材料設計が求められている。

そこで、我々は、半導体性単層カーボンナノチューブ (s-SWCNTs) に着目した。s-SWCNTs は、炭素のみからなるナノメートルサイズの筒状の構造をしており、そのカイラル指数 (n,m) によって、バンド構造を制御することが可能であるため、太陽光スペクトルに合わせて可視・近赤外領域の吸収波長制御が可能な優れた光吸収材料であることが知られている。s-SWCNTs が光を吸収することで生成する励起子は、結合エネルギーが高く (> 100 meV)、熱的に解離し電子と正孔を生成することは無いが、ヘテロ接合界面を利用することで光電変換が可能となる^[2]。例えば、Arnold らは、s-SWCNTs を活性層に用いる太陽電池において、C₆₀とのヘテロ接合を利用することで励起子の解離を促進し、波長 1000 nm の近赤外光で 49% の EQE を実現している^[3]。我々は、水溶性フラーレン誘導体であるフラロデンドロン (1) が、自己組織化的に s-SWCNTs 表面を覆うことを利用し、s-SWCNT/C₆₀ ヘテロ接合を持つナノ同軸ワイヤーを作製し^[4]、s-SWCNT/フラロデンドロンが HEP として働くことを見出した (Fig. 1)^[5]。

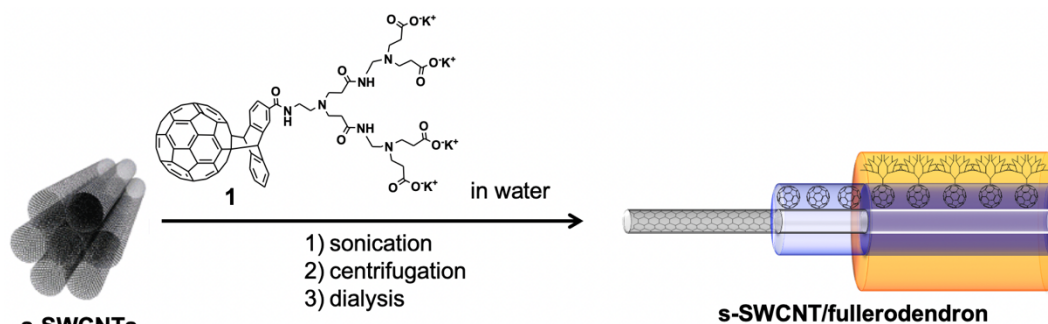


Fig. 1. Fabrication of s-SWCNT/fullerodendron nanohybrids.

このナノ同軸ワイヤー構造を持つ CNT 光触媒は、デザイン性が高く、シェルの材料を工夫することで、光触媒活性の制御が可能であるほか^[6]、コアの s-SWCNT のカイラル指数による活性波長制御によって、従来の無機半導体光触媒よりも高い水素発生反応活性を実現できることから、希少元素ゼロの HEP として、魅力的な材料群を提供可能である。Fig. 2a には犠牲剤を電子源として用いる水素生成反応の反応系を、Fig. 2b には、酸素生成光触媒 (OEP) と酸化還元対を用いた完全水分解反応系を図示している。例えば、

(8,3)SWCNT をコアに持つ CNT 光触媒を用いると、犠牲ドナーを用いた水素生成反応の EQY が 12.8% (波長 1005 nm) と、無機半導体材料では利用困難な近赤外光を利用した水素発生が可能 (Fig. 2a) で、酸素発生光触媒 (OEP) として BiVO_4 を用いた Z-scheme 型光触媒系を用いた水完全分解反応の STH (0.09%) は、高活性として知られる工藤らの報告した (Ru/SrTiO₃:Rh) - (BiVO_4) の STH (0.06%) よりも高い (Fig. 2b)^[7]。

また、CNT 光触媒は、CNT の内部空間に有機色素を内包させることで、新たな色素増感水素生成反応系の構築が可能となる。色素内包 CNT において、内包色素を光励起した場合、非常に効率の良い励起エネルギー移動 ($\Phi > 92\%$) が進行するため、色素の光励起エネルギーを有効活用することは難しいことが知られていたが、我々は、ドナー/アクセプター/ドナー (DAD) 型色素^[8]を利用することで電荷分離を促進し、色素内包 CNT をコアに持つ CNT 光触媒を用い、色素励起による水分解水素生成反応 (EQY=7.5%) が進行することを見出し、色素内包 CNT を利用した光電変換が可能であることを初めて実証した (Fig. 3)^[9]。色素を CNT に内包することで、色素の光分解反応が抑制されるというメリットがあるだけでなく、この色素内包 CNT 光触媒系は、新しいタイプの色素増感水素製造法のプラットフォームとして、様々な色素を内包させた光触媒系や太陽電池へと応用可能であると期待されることから、現在、色素の分子設計指針の検討^[10]、および、完全水分解系構築へ向けた取り組みを進めている。

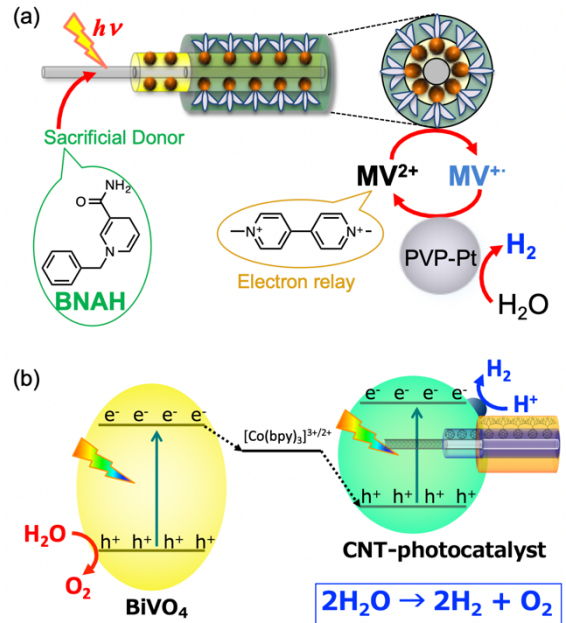


Fig. 2. (a) Half-reaction of water splitting and (b) overall water splitting using CNT-photocatalysts.

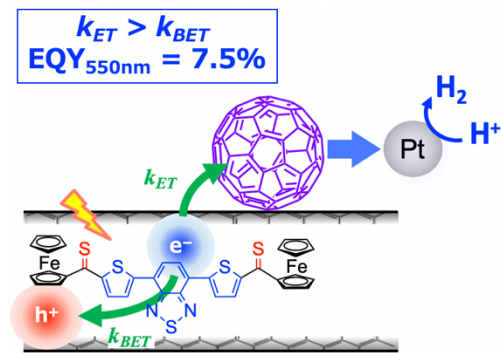


Fig. 3. Electron extraction process of dve@CNT/C₆₀.

References

- [1] T. Hisatomi, K. Domen, *Nature Catalysis* **2019**, 2, 387–399. [2] J. L. Blackburn, *ACS Energy Lett.* **2017**, 2, 1598–1613. [3] M. J. Shea, J. Wang, J. T. Flach, M. T. Zanni, M. S. Arnold, *APL Mater.* **2018**, 6, 056104. [4] Y. Takaguchi, M. Tamura, Y. Sako, Y. Yanagimoto, S. Tsuboi, T. Uchida, K. Shimamura, S. Kimura, T. Wakahara, Y. Maeda, T. Akasaka. *Chem. Lett.* **2005**, 34, 1608–1609. [5] (a) T. Tajima, W. Sakata, T. Wada, A. Tsutsui, S. Nishimoto, M. Miyake, Y. Takaguchi, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 5750–5754. (b) Y. Sasada, T. Tajima, T. Wada, T. Uchida, M. Nishi, T. Ohkubo, Y. Takaguchi, *New J. Chem.* **2013**, 37, 4214–4219. (c) Y. Takaguchi, T. Tajima, H. Miyake, “Hydrogen-Evolving CNT-Photocatalysts for Effective Use of Solar Energy” 205–218. In: Nakashima N. (eds) *Nanocarbons for Energy Conversion: Supramolecular Approaches. Nanostructure Science and Technology.* Springer, Cham (2019) DOI:10.1007/978-3-319-92917-0_9 [6] (a) K. Kurniawan, T. Tajima, Y. Kubo, H. Miyake, W. Kurashige, Y. Negishi, Y. Takaguchi, *RSC Adv.* **2017**, 7, 31767. (b) K. Ishimoto, T. Tajima, H. Miyake, M. Yamagami, W. Kurashige, Y. Negishi, Y. Takaguchi, *Chem. Commun.* **2018**, 54, 393–396. [7] (a) N. Murakami, Y. Tango, H. Miyake, T. Tajima, Y. Nishina, W. Kurashige, Y. Negishi, Y. Takaguchi, *Sci. Rep.* **2017**, 7, 43445. (b) T. Izawa, V. Kalousek, D. Miyamoto, N. Murakami, H. Miyake, T. Tajima, W. Kurashige, Y. Negishi, K. Ikeue, T. Ohkubo, Y. Takaguchi, *Chem. Lett.* **2019**, 5, 410–413. [8] H. Miyake, T. Tajima, Y. Takaguchi, *Chem. Lett.* **2017**, 46, 48–50. [9] N. Murakami, H. Miyake, T. Tajima, K. Nishikawa, R. Hirayama, Yutaka Takaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 3821–3824. [10] Y. Takaguchi, H. Miyake, T. Izawa, D. Miyamoto, R. Sagawa, T. Tajima, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2019**, in press.