

平成 30 年 5 月 29 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03519

研究課題名(和文) ナノ同軸ワイヤー構造構築によるカーボンナノチューブ光触媒の高機能化

研究課題名(英文) Development of CNT-photocatalyst having coaxial nanowire heterojunction

研究代表者

高口 豊 (Takaguchi, Yutaka)

岡山大学・環境生命科学研究科・准教授

研究者番号：10293482

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,780,000円

研究成果の概要(和文)：これまで報告例のないカーボンナノチューブを光吸収材料として利用した水分解水素製造に利用可能な光触媒の開発に成功した。カーボンナノチューブを光吸収材料として利用することで、可視光はもちろん、従来型の光触媒では利用できなかった近赤外光照射下での水分解活性が確認された。以上の成果は、今後、カーボンナノチューブの光電変換材料への応用分野、また、光触媒を利用した水素製造(人工光合成分野)の発展に大きく貢献すると期待される。

研究成果の概要(英文)：A novel category of H₂-evolving photocatalysts based on semiconducting SWCNTs (s-SWCNTs) for the photocatalytic overall water splitting is described. These CNT-photocatalysts shows H₂-evolving activity under visible and even near-IR illumination since s-SWCNTs act as light absorbers.

研究分野：ナノ炭素材料化学、光化学

キーワード：ナノチューブ・フラーレン ナノ材料 超分子化学 新エネルギー 触媒・化学プロセス

1. 研究開始当初の背景

水から水素を直接製造する光触媒は、水素を運搬することが困難な山間地や離島などで利用可能なオンサイト型の水素製造手法として注目されている。その太陽光エネルギーの変換効率は、光触媒の活性波長に大きく依存し、活性波長が 400 nm 以下の光触媒では、太陽光エネルギーのわずか 2% しか利用できないのに対し、活性波長域を 600 nm まで上げると 16%、800 nm まで上げると 32% まで利用できるようになると試算されており、「活性波長域の長波長化」が光触媒開発の重要な課題となっている。我々は、可視～近赤外までの領域に光吸収帯をもつ半導体性単層カーボンナノチューブ (s-SWCNTs) に注目し、s-SWCNTs の直接励起による可視光-近赤外光応答型の光触媒開発を行った。

なお、これまで、s-SWCNTs を光吸収材料に用いた太陽電池デバイスの報告例はあったものの、水素発生をはじめとする光触媒反応の例は無かった。

2. 研究の目的

s-SWCNTs を利用した光触媒の高活性化を可能とするため、以下の問題点を解決することを目的とした。

- (1) s-SWCNT が光を吸収しても、混入している金属性 SWCNTs (m-SWCNTs) が消光剤として作用し光触媒の活性を低下させる。
- (2) s-SWCNT の励起子束縛エネルギーが極めて大きく、励起子 (電子-正孔対) から電子と正孔を取り出すことが難しい。
- (3) s-SWCNT の水に対する分散性が著しく低い。

3. 研究の方法

本研究者が独自に開発した、s-SWCNT をコアに持つナノ同軸ワイヤー構築法を用い、様々なコアとシェルを有するナノ同軸ワイヤーを合成し、その構造/光触媒活性相関を明らかとすることで、光触媒の高機能化・高活性化を検討した。

Fig. 1 には、基本となるナノ同軸ワイヤーの構造を示した。

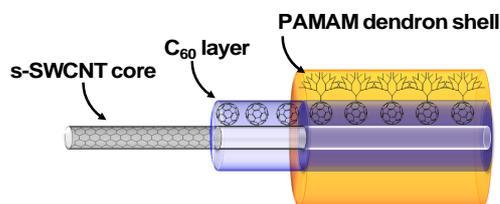


Fig. 1 The structure of a typical CNT-photocatalyst having a coaxial SWCNT/C₆₀ heterojunction.

このナノ同軸ワイヤーは、SWCNTs のフラロ dendron による物理修飾によって得られるため、好きな SWCNT をコアに導入することが可能である。また、1 本 1 本の CNT を孤立分散することができることから、たとえ m-SWCNTs が混入していても、s-SWCNT の

反応性に影響を与えないため、通常の SWCNT 光電変換デバイスに必要な半金分離やヘリシティーの分離精製が必要ないという大きな利点がある。故に、研究目的の項目(1)の解決が容易である。

また、s-SWCNT/C₆₀ ヘテロ接合界面が形成されるため、そのバンドオフセットにより励起子の解離が誘起され、電荷分離状態が容易に生成することが明らかとなっている。故に、研究目的の項目(2)の解決法を提供している。

しかも、表面を dendrimer 型置換基が覆う構造から、高い水分散性を獲得しており、一旦合成したナノ同軸ワイヤーは、3 年以上水中で安定に分散することを確認していることから、水分散系での利用に必要な光触媒への応用に適している。故に、研究目的の項目(3)の解決法を提供している。

最後に、この表面の dendrimer 型置換基を利用することで、様々な表面修飾が可能となるため、シェル部への化学修飾による活性・機能のコントロールが可能となる。

これらを利用することで、様々なコア/シェルを有するナノ同軸ワイヤー構造を構築し、それを CNT 光触媒として利用した水分解水素生成反応の活性を調べることで、研究目的の達成を目指した。

4. 研究成果

(1) s-SWCNT のヘリシティー制御による活性波長制御

これまで s-SWCNT の光励起による水分解反応が実証された例はなかった。s-SWCNTs の光吸収帯は、そのヘリシティーによって制御可能であることが知られていることから、s-SWCNTs のヘリシティー制御による活性波長制御が可能であると考えられる。現在報告されている無機半導体光触媒の多くは、波長 500 nm 以下にしか活性を持たないため、

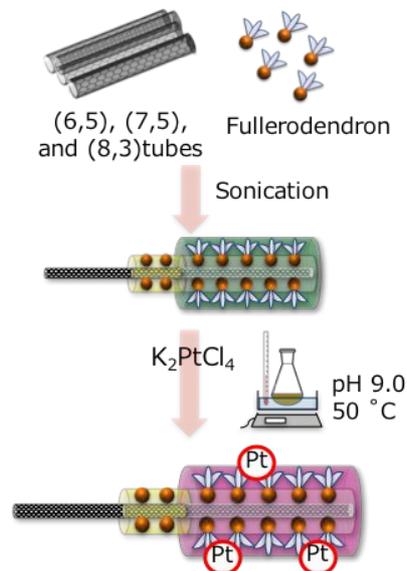


Fig. 2 Fabrication of NIR-driven CNT-photocatalysts.

s-SWCNT を用いることで、従来よりも長波長の赤色光～近赤外光に活性を有する光触媒を実現することができれば、当該分野への貢献も大きい。

そこで、波長 600 – 1100 nm に吸収帯を有する、(6,5), (7,5), (8,3)tube の混合物を利用し、CNT 光触媒の合成を行った (Fig. 2)。さらに得られた CNT 光触媒を用い水素生成反応の AQY (Apparent quantum yield) を求めたところ、波長 680 nm において 0.015 となり、近赤外光照射下における水素生成光触媒の量子収率としては極めて高い活性となることが確認された。また、この研究により、CNT の光励起を利用した水分解が可能であることが初めて確認された。Fig. 3 には、(8,3)tube の DOS とそれを用いた CNT 光触媒による水分解反応の模式図を示した。

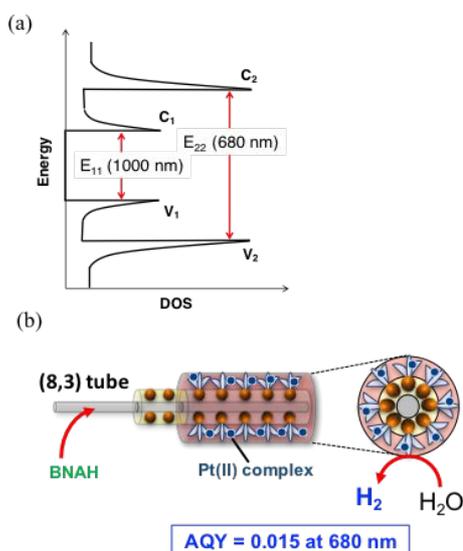


Fig. 3 (a) DOS of (8,3)tube at the core of the SWCNT/fullerodendron nanocomposite. (b) schematic illustration of HER using an interconnecting system, (8,3)tube/fullerodendron/Pt(II).

(2) ナノ同軸ワイヤーのシェルへの電子抽出層導入による光触媒高活性化

次に、シェルへの無機材料層導入が、水分解水素製造活性にどのように影響を与えるかを調べるため、sol-gel 法を利用した表面修飾を検討した。Ti(OiPr)₄ の酸触媒 sol-gel 重合により得られる TiO_x は、フラーレン活性層を持つ有機薄膜太陽電池において、電子抽出層として利用されることから、同軸ワイヤー表面の PAMAM デンドロン部位の 3 級アミンをプロトン化し、それを酸触媒として用いた Ti(OiPr)₄ の sol-gel 重合をおこなうことで、シェルへの TiO_x 層の導入を行った。

波長 450 nm の可視光照射下の水素生成反応の AQY を比較したところ、シェルになにももたない SWCNT/fullerodendron (0.28) および、シェルに SiO₂ 層を有する SWCNT/fullerodendron/SiO₂ (0.31) に比べ、

TiO_x 層を導入した SWCNT/fullerodendron/TiO_x の AQY は 0.47 となり、電子抽出層導入の効果が確認された。

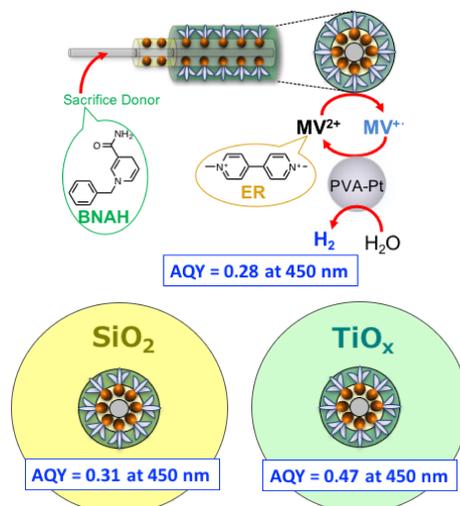


Fig. 4 AQYs of HER using CNT-photocatalysts, SWCNT/fullerodendron, SWCNT/fullerodendron/SiO₂, and SWCNT/fullerodendron/TiO_x.

(3) C₆₀ 層をもたない CNT 光触媒の開発

CNT を光吸収材料として用いた光電変換デバイスにおける大きな課題は、C₆₀ 層を導入する必要があることであった。C₆₀ の高い電子受容能は、太陽電池や光触媒系において重要な役割を果たす一方で、s-SWCNTs のバンドのエネルギー準位を規定し、利用可能な s-SWCNTs を限定してしまう。こうした問題を解決するため、従来とは異なる物理修飾法により水分散した CNT 光触媒を開発し、CNT 光励起による水分解反応に利用可能であることを明らかとした (Fig. 5)。

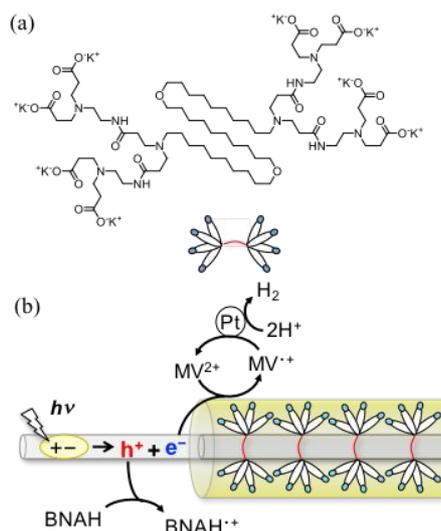


Fig. 5 (a) Molecular structure of the dendritic dispersant. (b) HER via spontaneous exciton dissociation using SWCNT/dendrimer supramolecular nanocomposite.

(4) 色素内包 CNT の利用

色素内包 CNT をコアにもつ CNT 光触媒を合成し、その水分解光触媒活性を確かめた。

従来、内包された色素の光励起状態からは、SWCNT へのエネルギー移動が進行するために電荷キャリアの生成は不可能であると考えられてきたが、色素の分子構造を工夫することで、キャリアの生成が可能となることを、世界で初めて明らかとした。

これにより、CNT 光触媒の活性波長制御法が新たに加わっただけでなく、太陽電池やセンサーへと応用が可能な新たな CNT 材料が誕生したと言え、当該分野への貢献度は非常に高い。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 14 件)

1. Apatite coating on dendrimer-modified backpaper and the formation of nanoapatite on MWCNTs
Tomoyuki Tajima, Tomoaki Tanaka, Hideaki Miyake, Ill Kim, Chikara Ohtsuki, and Yutaka Takaguchi
Polymer J. **2018**, in press. (web 公開済み DOI: 10.1038/s41428-018-0056-4)
[査読アリ]
 2. Enhanced Photosensitized Hydrogen Production by Encapsulation of Ferrocenyl Dyes into Single-Walled Carbon Nanotubes
Noritake Murakami, Hideaki Miyake, Tomoyuki Tajima, Kakeru Nishikawa, Ryutaro Hirayama, Yutaka Takaguchi
J. Am. Chem. Soc., **2018**, *140*, 3821-3824.
[査読アリ]
 3. Photo-induced H₂ Evolution from Water via the Dissociation of Excitons in Water-Dispersible Single-Walled Carbon Nanotube Sensitizers
Kango Ishimoto, Tomoyuki Tajima, Hideaki Miyake, Masahiro Yamagami, Wataru Kurashige, Yuichi Negishi, Yutaka Takaguchi*
Chem. Commun. **2018**, *54*, 393-396.
[査読アリ]
 4. A Facile Synthesis of a SnO₂/Graphene Oxide Nano-Nano Composite and its Photoreactivity
Tomoyuki Tajima, Haruko Goto, Masayasu Nishi, Takahiro Okubo, Yuta Nishina, Hideaki Miyake, Yutaka Takaguchi*
Materials Chemistry and Physics **2018**, *212*, 149-154.
[査読アリ]
 5. Incorporating a TiO_x Shell in Single-Walled Carbon Nanotube/Fullerodendron Coaxial Nanowires: Increasing the Photocatalytic Evolution of H₂ from Water under Irradiation with Visible Light
Kiki Kurniawan, Tomoyuki Tajima, Yosuke Kubo, Hideaki Miyake, Wataru Kurashige, Yuichi Negishi, Yutaka Takaguchi*
6. H₂-evolving SWCNT Photocatalyst for Effective Use of Solar Energy
Kiki Kurniawan, Noritake Murakami, Yuto Tango, Takumi Izawa, Kakeru Nishikawa, Ken Watanabe, Hideaki Miyake, Tomoyuki Tajima, Yutaka Takaguchi,*
Proceedings of the Nature Research Society **2017**, *1*, 01004.
[査読アリ]
 7. Synthesis of poly(amidoamine) dendrimer having a 1,10-bis(decyloxy)decane core and its use in fabrication of carbon nanotube/calcium carbonate hybrids through biomimetic mineralization
Shunichi Nishimura, Tomoyuki Tajima, Tatsuki Hasegawa, Yutaka Takaguchi,* Yuya Oaki, Hiroaki Imai,
Can. J. Chem. **2017**, *95*, 935-941.
[査読アリ]
 8. SWCNT Photocatalyst for Hydrogen Production from Water upon Photoexcitation of (8,3)SWCNT at 680-nm Light
Noritake Murakami, Yuto Tango, Hideaki Miyake, Tomoyuki Tajima, Yuta Nishina, Wataru Kurashige, Yuichi Negishi, Yutaka Takaguchi,*
Sci. Rep. **2017**, *7*, 43445.
[査読アリ]
 9. カーボンナノチューブを光触媒として利用するための界面構造制御
高口 豊
C & I Commun. **2017**, *42*, 22-23.
[査読ナシ]
 10. Self-assembly and fluorescence properties of [60]fullerene-pentacene mono adducts
Kentaro Kubo, Tomoyuki Tajima, Hitoshi Shirai, Takuya Nishihama, Yutaka Takaguchi,* *ChemistrySelects* **2017**, *8*, 2452-2456.
[査読アリ]
 11. Ligand Exchange Reaction of (Me₄N)₄[Cd₁₀S₄(SPh)₁₆] with Diphenyl Diselenide
Tomoyuki Tajima,* Shoko Yamamoto, Yuta Sakamoto, Shoji Takagi, Toshitaka Nakaya, Yutaka Takaguchi,* Asako Igashira-Kamiyama, Nobuto Yoshinari, Takumi Konno,
Bull. Chem. Soc. Jpn. **2017**, *90*, 384-386.
[査読アリ]
 12. Thiophene Derivatives Bearing Ferrocenylthiocarbonyl Groups
Hideaki Miyake, Tomoyuki Tajima, and Yutaka Takaguchi,* *Chem. Lett.* **2017**, *46*, 48-50.
[査読アリ]
 13. Synthesis and Crystal Structure of a [70]Fullerene-Pentacene Monoadduct
RSC Adv. **2017**, *7*, 31767-31770.
[査読アリ]

Hitoshi Shirai, Tomoyuki Tajima, Kentaro Kubo, Takuya Nishihama, Hideaki Miyake, Yutaka Takaguchi,

Bull. Chem. Soc. Jpn. **2016**, 89, 437-443.

[査読アリ]

14. Synthesis and Photoproperties of Edge-functionalized Zeolite-templated Carbon with Bromine or Carbazole Groups

Haruko Goto, Tomoyuki Tajima, Kazumasa Kobayashi, Yutaka Takaguchi,* Khanin Nueangnoraj, Hiroto Nishihara,

Chem. Lett. **2016**, 45, 601-603.

[査読アリ]

[学会発表] (計 30 件以上)

[図書] (計 1 件)

1. **ナノ炭素材料を用いた水からの水素製造**

丹後佑斗, 村上範武, 石本寛伍, 田嶋智之, 高口 豊,

“ ナノ炭素材料を用いた水からの水素製造 ” 再生可能エネルギーによる水素製造, S&T 出版, 第 3 節, p135-142.

[その他]

研究成果などは、以下の研究室の HP において公開しています。

<http://www.ecm.okayama-u.ac.jp/organic/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高口 豊 (TAKAGUCHI, Yutaka)

岡山大学・大学院環境生命科学研究科・准教授

研究者番号：10293482

(2) 連携研究者

田嶋 智之 (TAJIMA, Tomoyuki)

岡山大学・大学院環境生命科学研究科・准教授

研究者番号：90467275