

令和 6 年 5 月 11 日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04840

研究課題名（和文）湾曲した一次元 共役系高分子の合成と評価

研究課題名（英文）Synthesis and characterization of warped nanoribbons

研究代表者

三苦 伸彦（Mitoma, Nobuhiko）

国立研究開発法人理化学研究所・創発物性科学研究センター・研究員

研究者番号：90768673

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、重金属イオンを一切用いず、太陽光を効率的に利用可能な、全く新しい光陽極材料を開発した。擬似太陽光の照射下において、 1 mA/cm^2 を超える大きな光電流値を達成した。水を長時間、光電解しても、この大きな光電流値は安定していた。また、金属フリーな新規光陽極材料は酸や塩基中など、幅広い電解質にて用いることが可能であった。

研究成果の学術的意義や社会的意義
持続可能な社会の実現に向け、無尽蔵な太陽エネルギーとクリーンな水を用い、燃料となる水素を生成することは重要な課題である。これまでに金属酸化物を光触媒や光陽極として用い、水の光分解や光電解が行われてきたが、太陽光を効率できない/重金属イオンの溶出により水環境を汚染するなどの問題点があった。本研究では、重金属イオンを一切用いず、太陽光を効率的に利用可能な、全く新しい光陽極材料を開発した。

研究成果の概要（英文）：In this study, we have developed a new, metal-free photoanode material that can efficiently utilize energy of sunlight. A large photocurrent value exceeding 1 mA/cm^2 was achieved under simulated solar light. This large photocurrent value remained stable even after photoelectrolyzing water for a long time. The new metal-free photoanode material can be used in a wide range of electrolytes, including acids and bases.

研究分野：材料科学

キーワード：共役系高分子 光陽極 ソーラー水素

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

我々の身の回りの物質は金属・半導体・絶縁体に大別できる。それらはエネルギーバンドギャップと呼ばれる電子が存在できないエネルギー帯の大きさを分類でき、その制御は近年の材料科学における重要な課題となっている。グラフェンは黒鉛シートのうち、わずか一原子層を単離したものである。この発見以降、低次元物質を実験的に得ることが可能となり、低次元系物理への理解が飛躍的に進歩した。しかしグラフェンにはエネルギーバンドギャップが存在せずに金属的であるため、メモリーや光学素子などの半導体材料に利用できない。そこで現在ではナノメートル幅の細線状グラフェン(グラフェンナノリボン; GNR)に関する研究が意欲的に行われている。GNRでは電子が1次元的に閉じ込められて量子化され、半導体的な性質が高まるためである。GNRを作製する方法には、グラフェンを微細加工により細線状へと削るトップダウン加工、および芳香族分子を組み上げるボトムアップ合成の2種類がある。トップダウン加工は実際のデバイス応用に向いているものの、GNRの端部構造を制御できない。一方、ボトムアップ合成は原料となる有機分子を重合させることにより原子レベルで精密なGNRが得られるので、次世代の半導体材料作製手法になると期待されているが、過去にボトムアップ合成されたGNRはいずれも分子量が巨大になるほど溶解性が著しく低下するため、嵩高い親溶媒性置換基(アルキル側鎖)の導入が必須となっていた。これはGNR本来の電子物性を覆い隠す要因となる。未来の電子デバイス実現を見据える際、ボトムアップ合成はトップダウン加工よりも困難な道のりであるが、エネルギーバンドギャップ制御の観点からは根本的な問題解決の可能性を有している。そこでそれ自身が歪みを有し、溶媒との親和性が高いワーブドナノリボンに着目して研究を進める。ワーブドナノリボンは高い溶解性のみならず、歪んだ構造に由来する固有の電氣的・光学的性質を示すと期待される。

2. 研究の目的

当初の研究計画では湾曲構造を有し、それ自身が高い親溶媒性を有する七員環や八員環から成る芳香族化合物(ワーブドナノリボン)に着目したが、研究を進める中で、炭素と窒素からなる芳香族環であるヘプタジン1次元鎖が複雑に絡み合い、歪んだ2次元層状構造(カーボンナイトライド薄膜: CNTF)となることを見出した。CNTFは可視光を透過する π 共役系高分子であり、その固有の電氣的・光学的性質を明らかにすることに取り組んだ。

カーボンナイトライドは2次元的なクロスリンクポリマーであり、金属フリーの光触媒として近年盛んに研究されている材料である。しかし、過去に報告されたカーボンナイトライドはその大多数が粉末状であり、2次元シート構造の配向が制御されていない。そのため、興味深い電子物性が提案されているものの、電子材料としての研究は殆ど実施されてこなかったが、本研究ではヘプタジン環がセンチメートルオーダーで配向したCNTFを得ることに成功した。さらにその炭素/窒素組成比を変化させ、電子物性変化を探索し、水電解光陽極としての用途を検討した。

3. 研究の方法

本研究では窒素含有芳香族化合物および糖類を原料として用い、化学気相成長法によりターゲット基板上へセンチメートルオーダーのCNTFを直接合成した(図1)。得られたCNTFは透過型電子顕微鏡、X線回折、X線光電子分光などを組み合わせてその化学構造を評価すると共に、光吸収測定、電気抵抗測定などにより電子物性を評価した。また、CNTFを光陽極として用い、電解質溶液中にてインピーダンス測定を行い、水電解セルとしての特性を評価した。

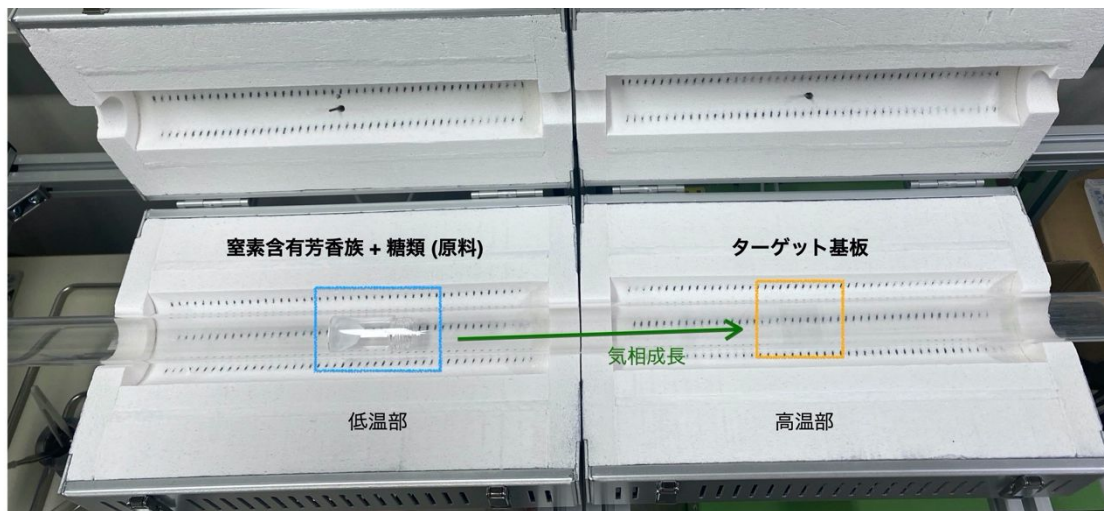


図1. 化学気相成長法のセットアップ.

4. 研究成果

ヘプタジンからなるグラフィティックカーボンナイトライドは C_3N_4 の組成を有し、C/N比は0.75となるが、構造欠陥などにより実際の組成はこの値からずれる。我々はメラミンのみを原料として用いてCNTFを合成した場合、C/N比率0.76の薄膜を得ることに成功した。これはヘプタジン環が三級アミンにより繋がった C_3N_4 の構造に矛盾しない。また、X線回折により、CNTFはグラファイトと類似した0.32 nmの層間距離を有する層状物質であることも確認した。一方で、原料に糖類を混ぜることでC/N比率を増大できることも見出した。このとき、CNTFの層状構造が乱れ、構造歪みが大きくなる。同時に光吸収スペクトルが赤方偏移し、より幅広い波長範囲の光を効率的に吸収できるようになる (図2)。

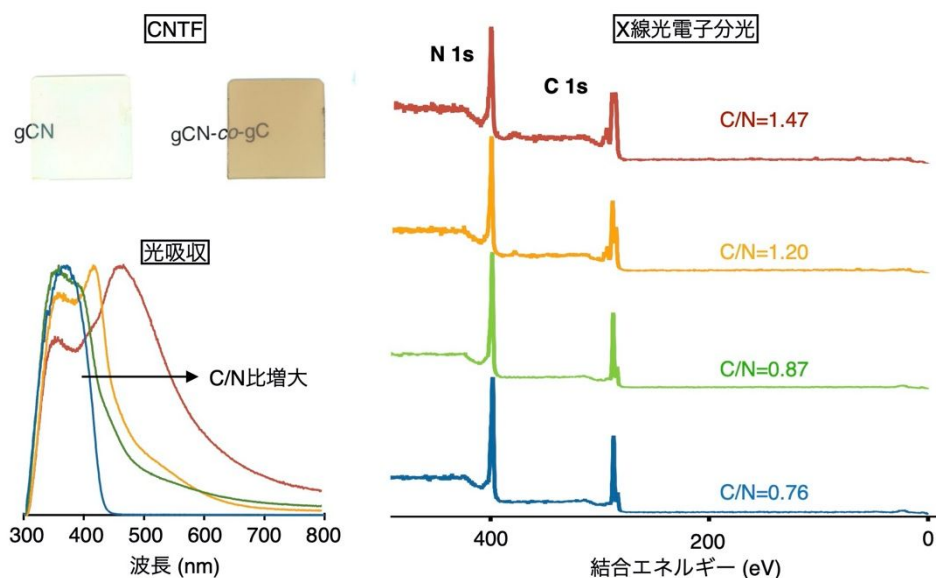


図2. 硝子基板上に成長したCNTF, その光吸収スペクトル, およびX線光電子分光スペクトル.

また、炭素比率を増大させることで7桁以上もの電気伝導度増大を実現できた。光吸収端の赤方偏移と併せ、この実験結果はCNTF中の炭素比率が増大するにつれ、そのエネルギーバンドギャップが狭まったものと理解できる。C/N比率0.76のCNTFにおいては 共役電子系がヘプタジン環において局在化しているが、炭素比率増大に伴い、CNTF面内全体へと 共役電子系が非局在化するものと考えられる。光吸収および電気伝導度を制御できることが判明したので、次にCNTFを水分解のための光陽極材料として応用することを試みた。

カーボンナノパイプは紫外光を照射することで水を水素と酸素に分解できる光触媒である。金属を一切含まないために高い化学的安定性を有し、水を金属イオンで汚染する心配もないが、エネルギーバンドギャップが2.7 eVであり、可視光の吸収効率が非常に悪いという問題点がある。また、光触媒は水素と酸素が可燃性の混合ガスとして得られるため、実用にあたってはガスの分離精製が必須となる。一方で電解セルは水素と酸素の発生を完全分離でき、電圧印加により反応を促進できることのできるシステムである。その陽極/陰極に半導体を用いることで、光励起により酸化/還元反応をさらに促進することもできる。プラチナの仕事関数は水の還元電位に近く、化学的にも安定であるため、優れた陰極材料として広く用いられている。水から水素を得るには同時に起こる陽極での酸素発生反応も考慮する必要があるが、通常、酸素発生反応は水素発生反応に比べて圧倒的に遅く、系全体の律速段階となる。そのため、水を効率的に酸化可能な陽極材料を開発することは現在でも重要な課題となっている。

CNTFを透明基板上に形成し、これを電解セルの光陽極として用いた (図3)。擬似太陽光の照射下で可逆水素電極に対し、1.23 Vの電圧を印加したところ、硫酸 (0.05 M)、水酸化カリウム (0.1 M)、人工海水 (pH=8.8) などの幅広い電解液の中で 1 mA cm^{-2} を超える光電流密度を観測し、電極から明瞭な酸素気泡発生を確認できた。また、長時間の光電解を実施しても光電流値の劣化は僅かであり、光陽極として高い安定性を示した。

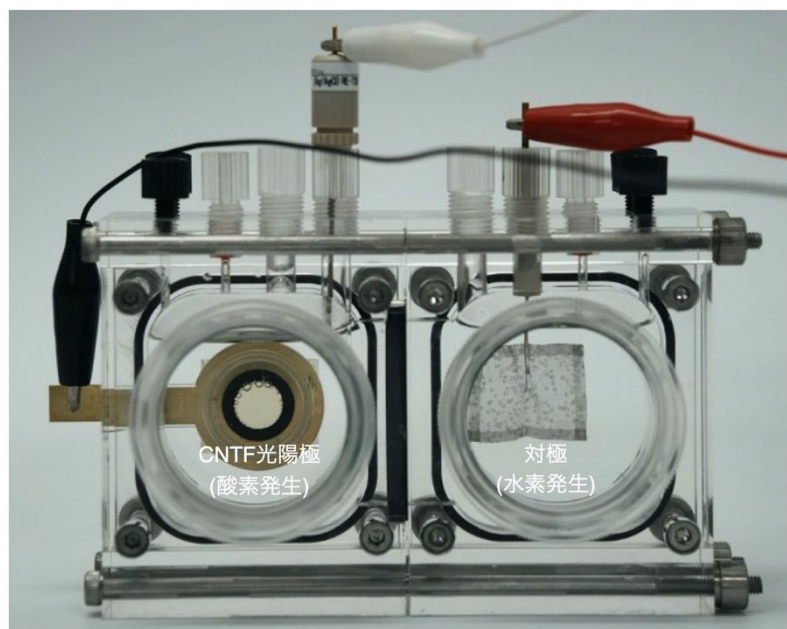


図3. CNTF を光陽極として用いた光電解セル.

持続可能な社会を実現するために太陽光を有効利用し、水素などのクリーンなエネルギー源へと変換することは重要な技術要素となるが、本研究で開発したCNTF光陽極は金属フリーでありながらも高い性能・安定性を有しており、当該技術に大きく貢献できるものと考えます。現在、研究成果をまとめ終わり、論文投稿する段階です。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Nobuhiko Mitoma, Niannian Wu, Takuzo Aida
2. 発表標題 Graphitic Carbon Nitride Films for Electrical and Optical Applications
3. 学会等名 European Conference on Molecular Electronics 2023, Italy (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Niannian Wu, Nobuhiko Mitoma, Shunsuke Mori, Xiuzhen Yu, Takuzo Aida
2. 発表標題 Graphitic Carbon Nitride Thin Films for Electrical and Optical Applications
3. 学会等名 Seventh International Symposium Frontiers in Polymer Science (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Niannian Wu、三苦 伸彦、相田 卓三
2. 発表標題 Carbon-doped graphitic carbon nitride based films as new functional materials
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Nobuhiko Mitoma, Takuzo Aida	4. 発行年 2023年
2. 出版社 De Gruyter	5. 総ページ数 20
3. 書名 Carbon Nitrides: Structure, Properties and Applications in Science and Technology (Chapter 10)	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------