

令和 5 年 6 月 14 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05266

研究課題名(和文) ナノ同軸ワイヤー構造のヘテロ界面理解に基づくカーボンナノチューブ光触媒の高活性化

研究課題名(英文) Hydrogen-Evolving CNT-Photocatalysts for Effective Use of Solar Energy

研究代表者

田嶋 智之 (TAJIMA, Tomoyuki)

岡山大学・環境生命科学学域・講師

研究者番号：90467275

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：SWCNTsの高次エキシトンからの直接電子抽出が可能な電子抽出剤として電子抽出剤として、バンド構造をもつTiO₂を用いることを考え、SWCNT/TiO₂/Ptハイブリッド光触媒の開発を行った。犠牲ドナーとして1-ベンジル-1,4-ジヒドロニコチンアミドの存在下、単色光を用いたSWCNTのヘリシティー選択的な光励起による光水素生成反応について検討したところ、(8,3)SWCNTのE22光励起(680 nm)におけるEQYは43%にまで達し、これまで難しかったSWCNT高次エキシトンからの直接電子抽出の分子設計の指針を見出すことができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

s-SWCNTsの光吸収を利用した光電変換素子のうち、薄膜太陽電池は、性能が著しく向上し、新しい知見が報告されている。同軸ワイヤー状のヘテロ接合界面は、薄膜太陽電池でしばしば問題となる隣接するs-SWCNT間の励起子移動を考慮する必要がないことや、複数のヘリシティーが混在しても活性への影響が小さいなどの利点が多い。本研究成果はSWCNTを中心とした光触媒分野だけでなく、光デバイスの根本的な性能向上となり得るSWCNTの光物性に関する基礎科学的で重要な知見が得られたものと考えられ、今後、光触媒や太陽電池など様々な光機能デバイスの応用に関して多岐にわたる分野でのブレイクスルーが期待される。

研究成果の概要(英文)：Single-walled carbon nanotube (SWCNT)/TiO₂ hybrids were synthesized using 1, 10-bis(decyloxy)decane-core PAMAM dendrimer as a molecular glue. Upon photoirradiation of a water dispersion of SWCNT/TiO₂ hybrids with visible light (> 422 nm), the hydrogen evolution reaction proceeded at a rate of 0.95 mmol/h in the presence of a sacrificial agent (1-benzyl-1, 4-dihydronicotinamide, BNAH). External quantum yields (EQYs) of the hydrogen production reaction photosensitized by (6,5), (7,5), and (8,3) tubes were estimated to be 5.5%, 3.6%, and 2.2%, respectively, using monochromatic lights corresponding to their E22 absorptions (570 nm, 650 nm, and 680 nm). This order of EQYs (i.e., (6,5) > (7,5) > (8,3)SWCNTs) exhibited the dependence on the C2 energy level of SWCNT for EQY and proved the hot electron extraction pathway.

研究分野：有機光化学

キーワード：単層カーボンナノチューブ 光電変換 ヘテロ接合 光触媒 光水素生成反応 ホットエレクトロン

1. 研究開始当初の背景

s-SWCNTsの光吸収を利用した光電変換素子のうち、薄膜太陽電池 (s-SWCNT太陽電池) については、最近、日・米・欧で開発が進み、性能が著しく向上しつつある。例えば、n型シリコン単結晶とのヘテロ接合を利用した太陽電池のエネルギー変換効率 (PCE) は、初めての報告例1.3% (2007年) から、17% (2015年) まで向上している。s-SWCNT/C60薄膜太陽電池においても、その光誘起エネルギー移動・電子移動過程が詳細に調べられ、次々に新しい知見が報告されていた。例えば、様々なC₆₀誘導体といくつかのヘリシティーを有するs-SWCNTsとの光誘起電子移動についての過渡吸収測定を用いたMarcusプロットによる解析により、この電子移動反応の再配向エネルギーが130 meVであることや、s-SWCNTの成膜プロセスが太陽電池の性能に大きく影響し、s-SWCNT薄膜内でのエネルギー移動過程における励起子失活を抑制するためには、構造欠陥を極力少なくしたs-SWCNT薄膜を作製する必要があること、また、(6,5)tubeを用いた太陽電池において、波長1000 nmにおける外部量子効率 (EQE) が44%に達することなどが明らかとなってきた。しかしながら、s-SWCNTsの光吸収を利用した光電変換素子のうち、光触媒に関する領域は未開拓であった。本研究者は、s-SWCNT/C60同軸ヘテロ接合を有する超分子が、水分解水素発生光触媒に利用できることを世界に先駆けて提案・実証し、従来困難とされてきたs-SWCNTの光励起を経た光電変換に同軸ヘテロ接合が有効であることを明らかとした。このs-SWCNTを利用した同軸ヘテロ接合の物性や機能は、太陽光エネルギー変換材料としての可能性を見極めるといった応用面からの興味にとどまらず、励起子や電荷キャリアの挙動といった基礎科学的な現象の解明への貢献度も高い。実際に、同軸ワイヤー構造の最外層に電子抽出層としてTiO_x層を導入することで光水素発生効率が向上すること、C₆₀とは異なるアクセプター分子 (MV²⁺) を用いてs-SWCNTsから電子を抽出し、水素生成反応に用いることができること、色素内包カーボンナノチューブを用い、内包色素の分子構造を工夫すると、s-SWCNTの内側 (内包色素) から外側 (C₆₀) への光誘起電子移動が進行することなど、同軸ヘテロ接合を活用し、s-SWCNTsに関わる励起子や電荷キャリアに関して、重要な基礎科学的知見を数多く見出している。こうした成果を踏まえつつ、s-SWCNTの内側と外側に分子・材料を配置した新しいヘテロ接合界面の構築法を確立し、様々な材料の組み合わせの検討を通じて、光還元力を生み出す仕組みを深く理解した上で、そのヘテロ接合界面の改良や、光還元力を活用する仕組みの高度化に挑戦する本研究の着想に至った。

2. 研究の目的

これまでの研究成果を深化・発展させ、s-SWCNTの物理修飾を利用して自己組織化的に構築したナノ同軸ヘテロ接合の光電変換機能の高度利用を可能とするため、①光還元力を生み出す仕組みを深く理解し改良するおよび、②光還元力を活用する仕組みを改良するの2点を研究の目的とする。s-SWCNTの物理修飾を利用した同軸ヘテロ接合構築と光触媒機能 (水分解水素生成反応の光増感機能) については、本研究者が、世界に先駆けて2011年に発表 [*Adv. Mater.*, 2011, 23, 5750.] しており、学術的独自性が高い。その後の研究により、本研究者の同軸ヘテロ接合は、最外層の有機官能基を利用した表面修飾と機能化、および、s-SWCNTsの内部空間への機能性分子導入が可能であり、様々な材料を組み合わせた同軸ヘテロ接合界面構築が容易であることが分かっている。従って、同軸ヘテロ接合の

学理追求と光触媒反応系の高度化・高効率化をを指向した材料開発の観点から自由度が高い。

3. 研究の方法

【ナノ同軸ヘテロ接合界面の精密設計と合成】

光電変換を可能とするヘテロ接合界面は、(a) s-SWCNT、(b) 内包色素分子 (s-SWCNTの内部空間)、および、(c) 電子抽出層 (s-SWCNTの外側) の材料により構成される(図2)。この材料の組み合わせ (a~c) を種々変更することで、様々な同軸ヘテロ接合界面を構築し、その光電変換機能を調べることで、光還元力を生み出す仕組みを深く理解し、改良することが可能となる。以下に、半導体材料(a~c)の検討内容の詳細を以下に述べる。

(a) s-SWCNTのヘリシティーを変えることで、価電子帯と伝導帯のエネルギー準位を調節することができるため、様々な種類のナノ同軸ヘテロ接合界面を構築できる。従来、比較的細くて十分なバンドギャップの大きさをもつ (6,5)tubeなどの一部のs-SWCNTについてのみ、光電変換機能が調べられてきたが、本提案者は、CNTの内部空間に色素を内包させることで、(13,8)tubeのような太くてバンドギャップの小さなs-SWCNTsを用いても、十分な光電変換効率が得られることを見出しており [J. Am. Chem. Soc. 2018, 140, 3821]、利用可能なs-SWCNTsのヘリシティーの範囲が、従来とは比較にならないほど広がっており、他研究に比べ、s-SWCNTの界面に関する知見が多く得られると考えている。

b) 内包色素分子については、本提案者が発見したドナー/アクセプター/ドナー (D-A-D) 型色素分子をベースに、アクセプター部位・リンカー部位・ドナー部位を種々変更した様々な分子を合成し、内包と光電変換機能評価を行う。アクセプター部位については π 系の拡張効果について検討する。

(c) 外側に配置する材料は、本提案者が従来から検討してきたC60のほか、ペリレンビスイミドなどの有機アクセプター分子、さらには高次の励起状態からの電子移動を利用するためにチタニアなどのバンド構造をもつ無機材料との複合化を検討する。また、本研究者は、C60が存在しなくても、反応系中にメチルピオロゲンジカチオンが存在すると光水素発生反応が進行することを見出しており [Chem. Commun. 2018, 54, 393]、外側の電子抽出層の有無の効果についても詳細に検討する。

4. 研究成果

単層カーボンナノチューブは、van Hove 特異点に由来する量子化されたバンド構造をもち、それぞれのバンド間の遷移に伴った近赤外光の吸収 (E_{11}) と可視光帯の吸収 (E_{22}) を有する。我々は、SWCNT/C₆₀ ヘテロ接合を有するナノ同軸ワイヤーが、水素生成光触媒として作用することを報告したが、 E_{22} 光励起における外部量子収率 (EQY) は低かった。これは、SWCNTsの可視光励起により生じた高次励起子は、SWCNTsのC₂とC₆₀のLUMOとの軌道相互作用がないため、C₆₀のLUMOへと直接電子注入されず、最低励起状態へと緩和した後、C₆₀への電子注入が進行するためであると考えられている。 E_{22} 光吸収により生じる電子はホットエレクトロンと呼ばれ、緩和した電子よりも高いエネルギーを有するため、SWCNTs 光デバイスの基本的な性能の向上には、ホットエレクトロンの有効利用が必須である。一方、Parkinson らは、TiO₂ 単結晶上に SWCNT を塗布した電極を用いた光電流測定において、SWCNTs の高次励起子から TiO₂ へと直接電子が抽出されることを報告している。そこで、SWCNT/TiO₂ ナノハイブリッドを合成し、第2励起状態 (E_{22} 光励起) からの直接電

子抽出を経由した水分解水素生成反応について検討した。

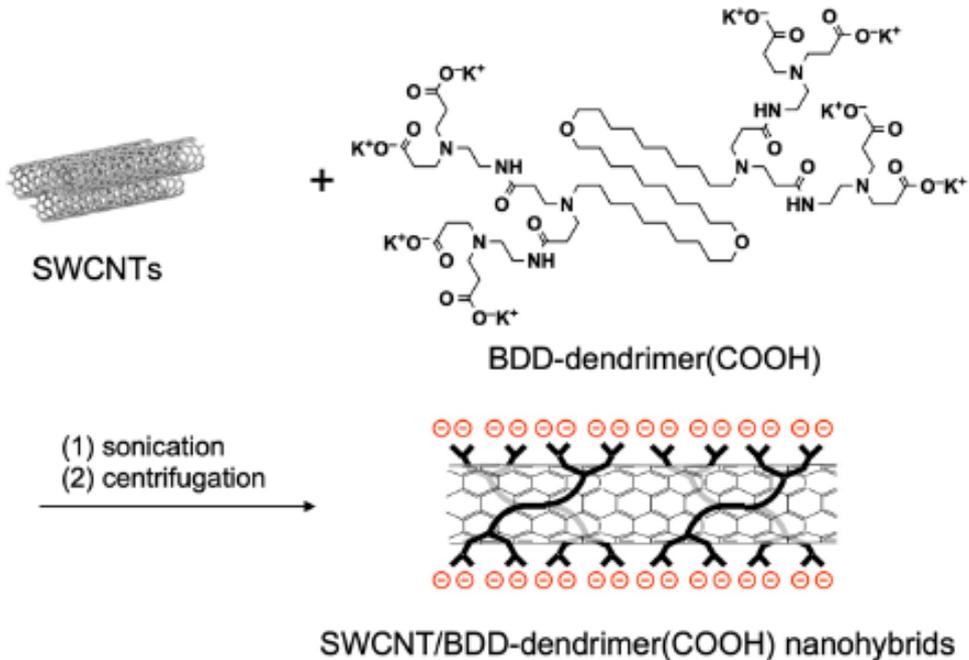


Figure 1. Fabrication of the SWCNT/BDD-dendrimer(COOH).

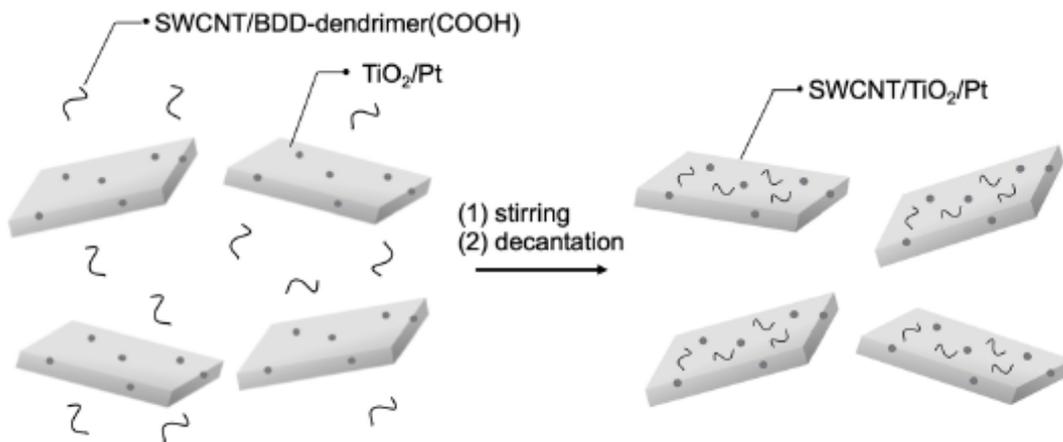


Figure 2. Fabrication of the SWCNT/TiO₂/Pt nanohybrids.

SWCNT/ dendリマーハイブリッドは Figure 1 に示す方法で合成した。ねじ口試験管にイオン交換水 (5 mL)、SWCNTs (1 mg)、および BDD-dendrimer (1 mg) を加え、超音波照射を 4 時間行った。その後、3000 G で 30 分間の遠心分離を行い、黒色の上澄み液の SWCNT/BDD-dendrimer 分散液を得た。このハイブリッドは SWCNT の表面に無機材料と親和性の高い CO₂ を官能基としてもつため、無機材料との化学吸着が期待できる。TiO₂ (25 mg) とヘキサクロロ白金 (IV) 酸六水和物 (H₂PtCl₆·6H₂O) (1 wt%) を CH₃OH (2.5 mL)、H₂O (22.5 mL) に加えた後、PtCl₆²⁻ から Pt へ光還元するために、紫外光 (300 W Xe Lamp) を 4 時間照射し、光電着法により TiO₂/Pt を作製した。TiO₂/Pt と SWCNT との複合化は Figure 2 に示す方法で行った。TiO₂/Pt (10 mg) と SWCNT/BDD-dendrimer 分散液 (125 μmol, SWCNT 含有量 mg) をイオン交換水 (10 mL) に入れ、30 分間攪拌した後、濾過しイオン交換水で洗浄した。その後、一晚乾燥させ SWCNT/TiO₂/Pt を得た。SWCNT/TiO₂/Pt ハイブリッドの形成は、固

体の吸収スペクトルによって確認した。SWCNT/TiO₂/Pt の吸収スペクトルでは、500-700 nm に SWCNT に由来する特徴的な吸収が現れ、ハイブリッド中に SWCNT が存在することが示された。

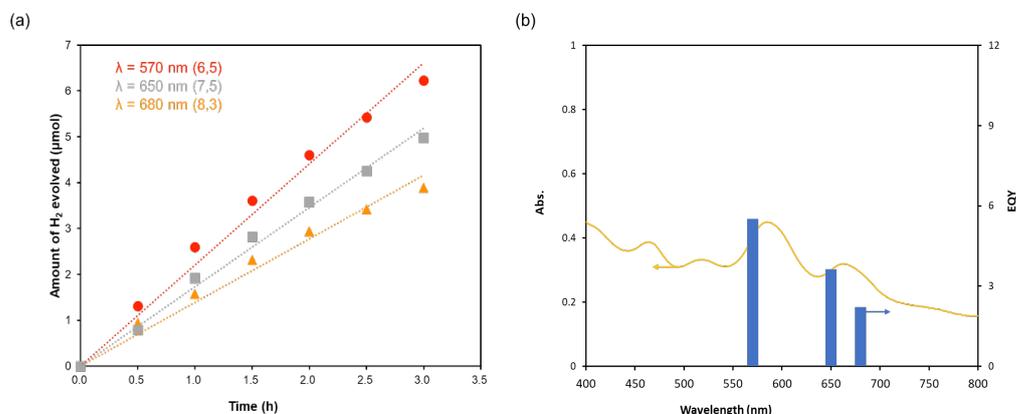


Figure 3. (a) Time course of the H₂ evolution under irradiation at 570 nm (E₂₂ of (6,5)SWCNT; ●), 650 nm (E₂₂ of the (7,5)SWCNT; ■), and 680 nm (E₂₂ of the (8,3)SWCNT; ▲). (b) Absorption spectrum of (6,5)/dendrimer, and action spectra for H₂ evolution from water using SWCNT/TiO₂/Pt hybrids photocatalyst.

SWCNT/TiO₂/Pt の水素発生光触媒能を確認するため、犠牲ドナーを添加し、水中からの水素生成反応について検討した。SWCNT/TiO₂/Pt を水素生成光触媒として用いた場合、2時間の白色光 (λ > 422 nm) 照射下において、誘導期間や活性の低下なしに水素が生成した。また、SWCNT がない場合では、水素生成が確認できなかった。この結果、SWCNT の光励起により効率的な水素生成が確認されたことを示している (Figure 3a)。

光触媒の水素生成効率に対する SWCNT のヘリシティの影響を明らかにするために、(6,5), (7,5), および (8,3) SWCNT の E₂₂ 吸収である 570、650、および 680 nm の単色光を照射して、ヘリシティ選択的光励起に対する SWCNT/TiO₂/Pt ハイブリッドの光触媒活性および量子収率を評価した。570、650 および 680 nm の単色光照射による H₂ 生成量は、それぞれ 2.20 μmol/h、1.73 μmol/h および 1.32 μmol/h であり、H₂ 生成量は 680 nm の単色光照射下で最も高かった。また、量子収率 (EQY) はそれぞれ 5.5%、3.6%、および 2.2% であり、CNT の吸収に沿う量子収率が得られた (Figure 3b)。

C₆₀ を電子抽出材料に用いたものと比較して 650、570 nm での EQY が大きく向上した。C₆₀ では、E₂₂ 励起により生じる高次エキシトンから直接電子を抽出できないのに対し、TiO₂ では、TiO₂ の伝導帯がバンド構造をもつため、高次エキシトンから直接電子を抽出できるといふことに理由が考えられる。Blackburn らは、s-SWCNT/TiO₂ ヘテロ接合を用いた光電流測定を行い、TiO₂ が E₂₂ 励起子からの直接電子抽出に有効であることを報告しているが、今回の SWCNT/TiO₂/Pt においても、同様の結果が得られたといえる。また、CNT の CB₂ と TiO₂ の伝導帯との準位差が大きいほど EQY が高くなっていることから、電位差が優位な方が高活性であることがいえ、TiO₂ のバンド構造を活かした結果が得られた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Tajima Tomoyuki、Yamagami Masahiro、Sagawa Ryohei、Miyake Hideaki、Takaguchi Yutaka	4. 巻 129
2. 論文標題 Dye-sensitized H ₂ evolution from water facilitated by photoinduced electron transfer between molecules on the inside and the outside of a carbon nanotube	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 014303-014303
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0026896	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Tajima Tomoyuki、Okabe Shogo、Takaguchi Yutaka	4. 巻 93
2. 論文標題 Photoinduced Electron Transfer in a MoS ₂ /Anthracene Mixed-Dimensional Heterojunction in Aqueous Media	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 745-750
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/bcsj.20200026	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Hikaru Watanabe, Kento Ekuni, Yasuhiro Okuda, Ryo Nakayama, Keisuke Kawano, Tetsuo Iwanaga, Atsushi Yamaguchi, Tsutomu Kiyomura, Hideaki Miyake, Masahiro Yamagami, Tomoyuki Tajima, Takumi Kitai, Tomoya Hayashi, Naoto Nishiyama, Yoshihiro Kusano, Hiroki Kurata, Yutaka Takaguchi, and Akihiro Orita	4. 巻 96
2. 論文標題 Composite Formation of Anthrylene- and Ferrocenoyl-substituted Phenyleneethynylenes with Single-wall Carbon Nanotubes (SWCNTs)	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 57-64
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/bcsj.20220308	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 山神将大、田嶋智之、西山尚人、林 友哉、高口 豊	4. 巻 65
2. 論文標題 カーボンナノチューブ選択励起を利用した光触媒的水素発生	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 触媒	6. 最初と最後の頁 23-28
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 田嶋智之
2. 発表標題 ナノ構造集積化による希少元素を用いない太陽光エネルギー変換・CO ₂ フリー水素製造技術開発
3. 学会等名 大学等シーズ発信会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 矢野琴音, 光田淳太, 田嶋智之, 北井拓実, 八嶋希一, 奥野摩歩, 高口 豊
2. 発表標題 不安定色素のカーボンナノチューブへの内包による安定化と可視光レドックス触媒への応用
3. 学会等名 第48回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Masashi Nishimoto, Akane Tanaka, Yutaka Takaguchi, Tomoyuki Tajima
2. 発表標題 Synthesis of poly(amidoamine)dendron having a [70]fullerene at the focal point
3. 学会等名 第64回 フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム CIRFE-FNTGジョイントシンポジウム（国際学会）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 光田淳太・泉 祐人・倉田一輝・田嶋智之
2. 発表標題 ドデカハイドロ-closo-ドデカボレートのヨウ化反応
3. 学会等名 第49回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 水口拓也・伊丹嘉志・山神将大・高口 豊・田嶋智之
2. 発表標題 ジエトキシホスホニル基を末端にもつ両親媒性ポリアミドアミン dendriマーの合成と性質
3. 学会等名 第49回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 桑田淳司・山神将大・森原 聡・藤本卓也・金平典之・道上宏之・高口 豊・田嶋智之
2. 発表標題 ドデカボレート-グルコース複合体の合成とホウ中性子補足療法への応用
3. 学会等名 第49回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 田中朱音・江藤慎之介・高口豊・田嶋智之
2. 発表標題 [70]フラレンを焦点部位にもつポリアミドアミン dendronの合成と性質
3. 学会等名 2022年日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 水口拓也・伊丹嘉志・山神将大・高口豊・田嶋智之
2. 発表標題 ジエトキシホスホニル基を末端にもつ両親媒性ポリアミドアミン dendriマーの合成と性質
3. 学会等名 2022年日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 水口 拓也・田嶋 智之・山神 将大・高口 豊
2. 発表標題 カーボンナノチューブ内外の分子間光電子誘起移動によって促進される色素増感水分解水素生成
3. 学会等名 第19回ホスト・ゲスト・超分子化学シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山神 将大・田嶋 智之・高口 豊
2. 発表標題 高次エキシトンの直接電子抽出を指向した水分解光触媒としてのSWCNT/TiO ₂ hybridsの開発
3. 学会等名 第19回ホスト・ゲスト・超分子化学シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 柴田 淳司・田嶋 智之・山神 将大・森原 聡・藤本 卓也・道上 宏之・高口 豊
2. 発表標題 ホウ素中性子捕捉療法に有用なドデカボレート-グルコース複合体の合成
3. 学会等名 第19回ホスト・ゲスト・超分子化学シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 渡部 光・江國 堅登・奥田 靖浩・田嶋 智之・高口 豊・折田 明浩
2. 発表標題 カーボンナノチューブと複合体を形成するD- -A型アリーレンエチニレン色素の合成
3. 学会等名 第19回ホスト・ゲスト・超分子化学シンポジウム
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

研究室ホームページ
<http://www.ecm.okayama-u.ac.jp/organic/>
太陽光とカーボンナノチューブ光触媒を利用した水の完全光分解によるCO2フリー水素製造
https://sdgs.okayama-u.ac.jp/efforts/index.php?c=efforts_view&pk=209
CanApple ニュース 光吸収材料としての SWCNTs
http://www.canapple.com/doc/newsletter/news_232.pdf
研究室HP
<http://www.ecm.okayama-u.ac.jp/organic/>
岡山大学SDGs推進表彰 (President Award)
<https://sdgs.okayama-u.ac.jp/sdgs/detail.php?seq=11>

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
---------	---------