

特別寄稿 1

# 太陽光の有効活用を可能とする カーボンナノチューブ光触媒

岡山大学大学院 環境生命科学研究科 准教授 高口 豊



## 1. はじめに

パリ協定が発効し、近い将来、CO<sub>2</sub> 排出量を実質ゼロにするカーボンニュートラルを実現する必要に迫られている。日本では、そうした将来を見据えて、「水素社会」へ向けた社会インフラの構築が始まっている。しかし、「水素社会」の基盤技術となる、CO<sub>2</sub> を排出しない水素製造法については、成熟した技術があるとは言い難い。多くの研究者の努力により、太陽光エネルギーを利用した水の光分解による水素製造技術が、急速な発展を遂げており、実用化への道筋が明らかになりつつあるものの、「水素社会」を支えるに足る生産性実現のために、紫外光から近赤外光にいたる幅広い太陽光スペクトル（波長 300 - 1150 nm）を有効に活用できる光触媒開発が、求められている。特に、波長 600 nm を超える光を有効に活用することができれば、太陽光エネルギーの変換効率が格段に向上するため、可視光による二段階光励起を利用した、Z-scheme 型光触媒系による水の完全光分解が注目を集めている<sup>1)</sup>。Z-scheme 型光触媒系は、酸素発生光触媒と水素発生光触媒および電子メディエーターが、水中に共存した状態で用いることで、光照射下、水から水素と酸素の両方を同時に得られるシステムである。反応容器の形状を工夫することで、水素と酸素の分離が容易な魅力的なシステムであるものの、現状では、利用可能な二種類の光触媒の吸収波長は、どちらも、おおよそ 550 nm 以下となっており、同じ波長域の光エネルギーを二種類の光触媒で奪い合うことになるため、エネルギー変換効率の向上に限界がある（図 1）。そこで、筆者らは、従来、光触媒に用いられてこなかった単層カーボンナノチューブ（SWCNT：Single-walled Carbon Nanotube）が、可視光から近赤外光まで幅広い吸収を持つ半導体材料であることに着目し、SWCNT を利用した Z-scheme 光触媒系構築によって、二種類の光触媒の利用波長域を分割することで問題解決をしたいと考えている。本稿では、そうしたカーボンナノチューブ光触媒開発の現状と可能性について述べる。

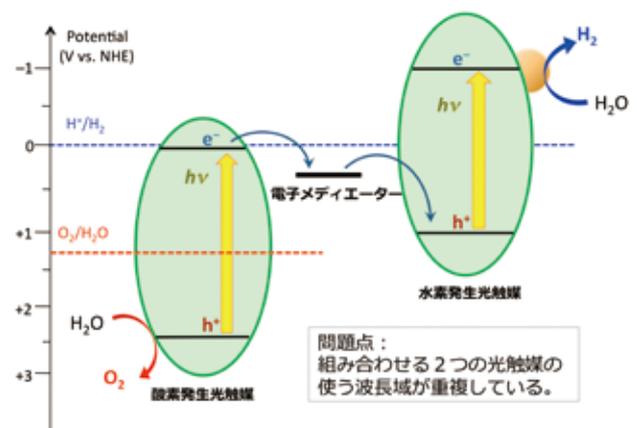


図 1 Z-scheme 型光触媒系による水の完全光分解の仕組みと問題点

## 2. カーボンナノチューブのポテンシャル

図 2 (a) に単層カーボンナノチューブのカイラリティマップを示した。カーボンナノチューブの構造は、グラフェンシート上の原点 (0, 0) を出発し、 $a_1$  方向にベンゼン環  $n$  個分、 $a_2$  方向にベンゼン環  $m$  個分移動した点  $(n, m)$  をつなぐカイラルベクトルをベースとする半無限の長方形を切り出して筒状に丸めたものとして定義することができる。このとき、 $(n, m)$  を単層カーボンナノチューブのカイラリティ（カイラル指数）とよび、 $n = m$  または  $(n - m)$  が 3 の倍数である時、SWCNT は金属性、それ以外の時は半導体性の性質を示す。図 2 (b) には (6, 5) チューブの構造を示した。金属性のカーボンナノチューブを光吸収材料として用いることはできないが、半導体性のカーボンナノチューブは、500 - 1300 nm にカイラリティに応じた光吸収帯を持っており、その水溶液は様々な色を呈するうえ、光退色性がほとんど認められない安定性を有しており、無機半導体では達成することが難しい波長域 (600 - 1300 nm) に対応する光吸収材料として極めて魅力的である。さらに、p 型半導体としての性質と伝導帯のエネルギー準位を勘案すると、Z-scheme 光触媒系のうち、水素発生光触媒へと応用することで、太陽光エネルギー変換効率向上に資すると期待できる。

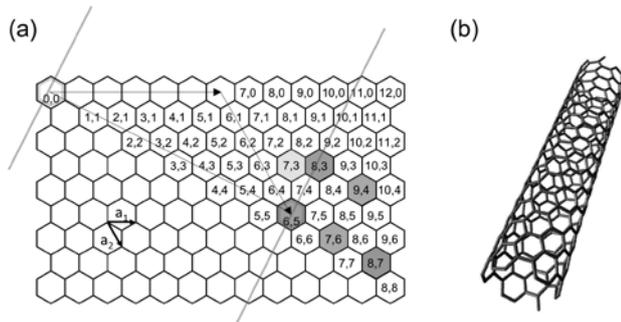


図2 (a) 単層カーボンナノチューブのカイラリティマップ (b) (6,5) チューブの構造

しかし、これまで報告されている光触媒系におけるカーボンナノチューブの役割は、電荷輸送材料にとどまっておらず、光吸収材料としての応用例は皆無であった。それには、大きく2つの理由が考えられる。第一の理由は、光吸収によりカーボンナノチューブに生じる励起子(電子-正孔対)は、室温の熱エネルギーを大幅に上回るエネルギー (> 100 meV) でお互いに束縛されているため、自発的に解離してキャリアを生成することが難しいためである<sup>2)</sup>。そして、もう一つの理由は、カーボンナノチューブが強固なバンドル構造をとるため、バンドル内でのエネルギー移動にともなう熱失活により光エネルギーを有効に利用することが難しいためである。しかし、最近、カーボンナノチューブの作る界面に適当な電子受容体を組み合わせたヘテロ接合を形成することで、光励起状態を利用した高効率なキャリア生成が可能となることが明らかとなりつつあり、例えば、Arnoldらは、(6, 5)、(7, 6)、(8, 6)などのカイラリティを持つ、比較的バンドギャップの大きな半導体性カーボンナノチューブ薄膜とフララーレン(C<sub>60</sub>)薄膜とを組み合わせたヘテロ接合系太陽電池において、内部量子効率(IQE)が85%以上になることを明らかとした<sup>3)</sup>。我々は、こうした知見を上手に光触媒系へと適用すれば、これまで報告例のないカーボンナノチューブを光吸収剤として利用した光触媒系、すなわち、「カーボンナノチューブ光触媒」の開発が可能であると考え、カーボンナノチューブの孤立分散とヘテロ接合界面構築を同時に達成し得る、ナノ同軸ワイヤー型光触媒の材料設計に至った。

### 3. カーボンナノチューブ光触媒の調製と機能

図3に、我々が開発したカーボンナノチューブ光触媒の調製法および構造を示した<sup>4)</sup>。カーボンナノチューブ光触媒の構造は、半導体性カーボンナノチューブを芯に持つ同軸ワイヤー構造となっており、p型半導体であるカーボンナノチューブの側面を、n型半導体であるフララーレンが覆うような構造となっている。更に、一番外側には、多数の官能基を有する dendrimer 型置換基を配置することで、孤立分散性を付与しかつシェル部の化学修飾や助触媒の担

持を可能とした。カーボンナノチューブ光触媒の調製法は、いたって簡便で、水中でカーボンナノチューブとフララーレンドロンとを混合し、超音波処理を行った後、透析で余分なフララーレンドロンを取り除くだけで良い。

我々は、これまでにこのカーボンナノチューブ光触媒調製法を使い、フララーレン励起(波長 432 nm)により進行する光誘起電子移動過程について、過渡吸収スペクトル<sup>5)</sup>およびフララーレンの蛍光消光<sup>6)</sup>を用いて詳細を明らかとするともに、犠牲ドナー存在下、水の光分解による水素生成反応の光増感剤として機能することを明らかとしてきた。例えば、シェルに SiO<sub>2</sub> 層を導入した4層構造を有する SWCNT/C<sub>60</sub>/dendrimer/SiO<sub>2</sub> 光触媒は、電子リレー(メチルビオロゲン)および助触媒(白金コロイド)を添加すると、可視光(波長 450 nm)照射下における水素生成の量子収率(AQY)が31%に達する<sup>7)</sup>。さらに、Z-scheme 光触媒系への応用を意識し、電子メディエーターとの共存が難しい電子リレーを系中から取り除くために、シェル部に白金2価錯体を助触媒として導入したところ、期待どおり、犠牲ドナーのみの添加で、水素生成(量子収率 16% at 波長 450 nm)が可能であった<sup>8)</sup>。したがって、酸素生成光触媒と電子メディエーターとを組み合わせることで Z-scheme 型光触媒系を構築できると期待される。しかし、活性波長の検討から、これらの報告における光増感活性は、同軸ワイヤー構造中のフララーレンが光励起されることで、p-n 接合界面に正孔と電子が発生することが鍵となっていることが分かっており、カーボンナノチューブ光触媒開発の本来の目的である 600 nm 以上の波長域の光の有効活用の観点から重要なカーボンナノチューブを光吸収材料とする光触媒機能の明確な証明には至っていなかった。

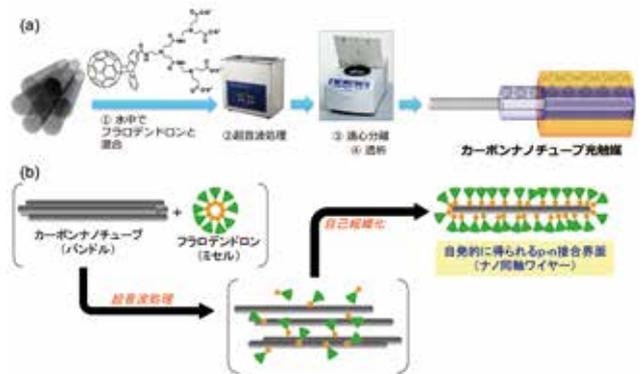


図3 (a) カーボンナノチューブ光触媒の構造と調製操作 (b) 調製法の模式図

### 4. カイラリティ制御による活性波長制御

上述の通り、カーボンナノチューブはカイラリティに応じた光吸収帯とバンド構造を有している。したがって、カーボンナノチューブの光励起状態を経由した光触媒反応を実現するためには、利用したい波長域に応じたバンド構造

を持つカーボンナノチューブを数種類選択し、それらを組み合わせて利用する必要がある。カーボンナノチューブは、通常、様々なカイラリティの混合物として合成され、金属性と半導体性が混ざった状態で販売されているが、ここ数年のカイラリティ分離精製技術の進歩はめざましく、最近では、望みのカイラリティを多く含むカーボンナノチューブが比較的容易に手に入るようになった。そこで、これまで Z-scheme 型光触媒系へと組み込むことが難しかった、赤色光（波長 600 - 700 nm）に対する活性を有する水素生成光触媒への応用を念頭に、(8, 3) チューブを利用したカーボンナノチューブ光触媒の調製と性能評価を行った。光触媒調製には (6, 5)、(7, 5) および (8, 3) チューブを主成分とする半導体性カーボンナノチューブの混合物を用いた。各カイラリティのバンド構造および  $C_{60}$  と白金二価錯体の LUMO（最低空軌道）エネルギー準位を図 4 に示した。

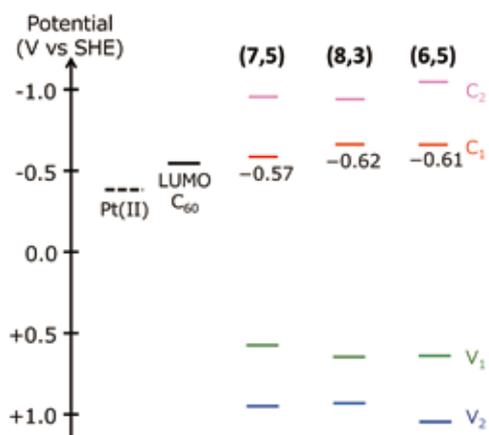


図4 (6,5)、(7,5)、(8,3) チューブ、および  $C_{60}$  のエネルギー準位図 ( $C_1$ ,  $C_2$  は伝導帯、 $V_1$ ,  $V_2$  は価電子帯を表している。)

(6, 5)、(7, 5) および (8, 3) チューブは、それぞれ、570、650、680 nm に光吸収帯を持ち、伝導帯の最低エネルギー準位は、それぞれ、-0.61、-0.57、-0.62 V (vs. SHE) となっている。 $C_{60}$  の LUMO のエネルギー準位 (-0.50 V) とのバンドオフセットが大きいほど、効率の良い電荷分離状態生成が期待されることを勘案すると、(8, 3) チューブは光触媒として利用できる可能性が高い。そこで、単色光 (570、650、680 nm) を用いた各カイラリティのカーボンナノチューブを選択的に励起し、水素生成反応の量子収率を利用し、カイラリティに応じた光触媒活性評価を行ったところ、(7, 5) チューブは量子収率 0.17% であったのに対し、(8, 3) チューブは量子収率 1.5% と非常に高い活性を有することが明らかとなった。本知見は、カーボンナノチューブの光励起を経由した光触媒反応のはじめの例であり、今後、様々なカイラリティを組み合わせ、600 - 1150 nm の波長域の利用を可能とすることで、酸素発生光触媒と活性波長が重ならない、Z-scheme 型光触媒系構築に貢献できるものとして期待される。

## 5. 色素内包による活性波長制御

カーボンナノチューブ光触媒の活性波長制御法は、カイラリティ制御にとどまらない。カーボンナノチューブの内部空間には、様々な分子を内包させることができるため、色素内包カーボンナノチューブの光触媒応用が可能になれば、より簡便な活性波長制御法となりうる。しかし、これまでに、内包色素の光励起状態からカーボンナノチューブへのエネルギー移動の例はあるものの、電子移動の例は無く、太陽電池や光触媒への応用は難しいと考えられてきた。我々は、600 nm 以上の波長を利用可能な内包色素として、チオカルボニル色素 (1) を新たに開発した<sup>9)</sup>。色素化合物 (1) は、500 nm 付近に  $\pi - \pi^*$  遷移に基づく吸収帯を、600 nm 付近に  $d - \pi^*$  遷移に基づく吸収帯を持っている (図 5 (b) 波線) うえ、溶液中混合するだけでカーボンナノチューブ中に内包される (図 5 (a))。得られた色素内包カーボンナノチューブをコアに持つカーボンナノチューブ光触媒を合成し、その光触媒活性を評価したところ、色素化合物 (1) の光吸収に対応した水素生成活性が観測された (図 5 (b))。これは、カーボンナノチューブに内包された色素の光励起を利用した、光誘起電子移動系構築のはじめの例であるだけでなく、様々な内包色素を開発することで、光触媒活性波長を自在に制御可能であることを示しており、今後の展開が期待される。

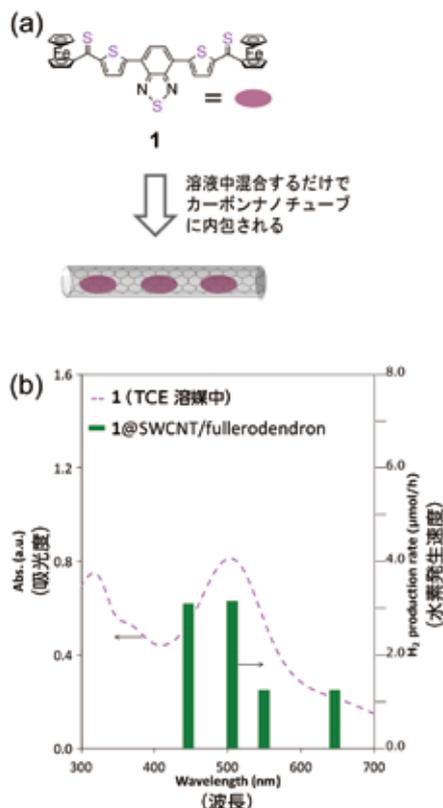


図5 (a) 内包用色素の構造  
(b) 色素の吸収と内包用色素を用いて調製したカーボンナノチューブ光触媒を利用した時の水素発生速度実験結果

## 6. おわりに

カーボンナノチューブ光触媒利用した水分解による水素生成について、特に、600 nm 以上の光吸収帯の利用を中心に紹介した。水の光分解に用いる光触媒技術は、本多-藤嶋効果に端を発する日本発の技術であり、現在も、日本が世界をリードしている技術分野であることから、「水素社会」の基盤技術としての大きな期待を集めている。また、カーボンナノチューブについても、飯島らにより発見された日本発の材料である。本稿では詳細を述べなかったが、最近、カーボンナノチューブ光触媒を水素発生光触媒として組み込んだ Z - scheme 型光触媒系の構築に成功しつつあり、これまで日本が培ってきた光触媒技術に、カーボンナノチューブを組み合わせることで、太陽光変換効率を向上させることが可能となれば、CO<sub>2</sub>を排出しない水素製造技術としての実用化へ一歩も二歩も近づけるものと信じ、引き続き研究を進めたい。

## 謝辞

本研究の一部は、2014 年度 ENEOS 水素基金の助成を受けて実施されました。

## － 参考文献 －

- 1) K. Maeda; ACS Catal., 3, 1486 (2013).
- 2) V. Perebeinos, P. Avouris; Nano Lett., 4, 5657 (2007).
- 3) D. J. Bindl, M. Y. Wu, F. C. Prehn, M. S. Arnold; Nano Lett., 11 455 (2011).
- 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., 34, 1608 (2005).
- 5) A. S. D. Sandanayaka, Y. Takaguchi, Y. Sako, M. Tamura, O. Ito; Adv. Sci. Lett., 3, 353 (2010).
- 6) H. Suzuki, Y. Iizumi, M. Tange, S.-K. Joung, A. Furube, T. Wada, T. Tajima, Y. Takaguchi, T. Okazaki; Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 22, 44 (2014).
- 7) T. Tajima, W. Sakata, T. Wada, A. Tsutsui, S. Nishimoto, M. Miyake, Y. Takaguchi; Adv. Mater., 23, 5750 (2011).
- 8) Y. Sasada, T. Tajima, T. Wada, T. Uchida, M. Nishi, T. Ohkubo, Y. Takaguchi; New J. Chem., 37, 4214 (2013).
- 9) H. Miyake, T. Tajima, Y. Takaguchi; Chem. Lett., 46, 48 (2017).