

CO₂フリー水素製造を指向した色素内包カーボンナノチューブ光触媒を用いる完全水分解反応系の開発

岡山大学大学院環境生命科学研究科 准教授 高口 豊

パリ協定が2016年11月に発効したことともない、我が国では2050年までに温室効果ガスの排出量を80%削減(2013年比)するという目標達成の必要に迫られており、再生可能エネルギー分野におけるゲームチェンジングテクノロジーの開発が急務となっている。太陽光エネルギーは、最も期待されるエネルギーの一つであるが、近年、太陽電池一辺倒の研究開発については問題点が指摘されている。太陽光エネルギーを化学エネルギーへと変換する「人工光合成」技術は、太陽電池とは異なり、エネルギーを貯蔵することや大気中のCO₂固定化反応へと応用可能であることなどから、次世代の太陽光エネルギー利活用技術として注目を集めている。特に、無機半導体光触媒を用いた水の完全光分解(2H₂O→2H₂+O₂)は、我が国を中心とする多くの研究者の努力により、近年、大きな進歩を遂げており、CO₂フリー水素製造技術としての実用化が検討される段階に至っている(図1)。水素は燃焼によりエネルギーを取り出した後、原料である水に戻ることから、完全な再生可能エネルギーといえるため、我が国が目指す「水素社会」構築に必須の基盤技術とも考えられている。

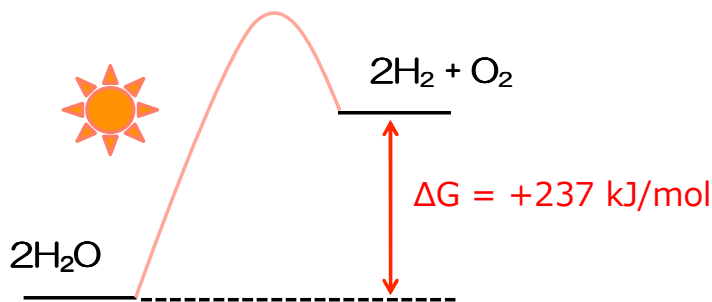


図1 光触媒を利用した水分解反応により太陽光エネルギーを化学エネルギーに変換する人工光合成技術

太陽電池の研究開発において、無機半導体材料から有機半導体材料へのパラダイム・シフトが、多くの産業の芽を生んだように、「人工光合成」技術開発においても、活性波長制御が容易で、意匠性が高く、低強度光でも活性が維持される有機色素を利用した技術開発が期待されるものの、現在までに、有機色素を活用した水の完全光分解の成功例は、阿部らにより報告された層状ニオブ酸(H₄Nb₆O₁₇)の表面に有機色素を、層間に白金助触媒を担持した例(図2a)が一例あるのみで、

有機色素を利用した水の完全光分解を可能とする光触媒系の設計・合成に関する研究は、ほぼ未開拓の状況にある。もし、有機色素を利用した、CO₂フリー水素製造が可能となれば、その動作原理に関わる新しいサイエンスとしての価値にとどまらず、有機機能材料の全く新しい産業応用へもつながる波及効果の大きい研究開発につながる事が期待されることから、当研究室では、全く新しい動作原理に基づく水分解光触媒系の開発を目指し、色素内包 CNT を利用した水素生成光触媒 (HEP) 系構築について検討した (図 2 b)。図 2 には、阿部らの水素生成光触媒 (HEP) と、我々の HEP の材料設計の比較を示している。なお、図 2 では、光誘起電子移動 (PET) に伴う水素生成反応のみを記載しており、HEP への電子供給経路は省略してあるが、例えば、阿部らの水分解系は、酸化タングステン (WO₃) を酸素発生光触媒 (OEP) として用い、酸化還元対 (I⁻ ⇌ I₃⁻) により電子を WO₃ から有機色素へと供給する 2 段階光励起系 (Z-scheme 型光触媒系) を構築することで水分解を可能としている。

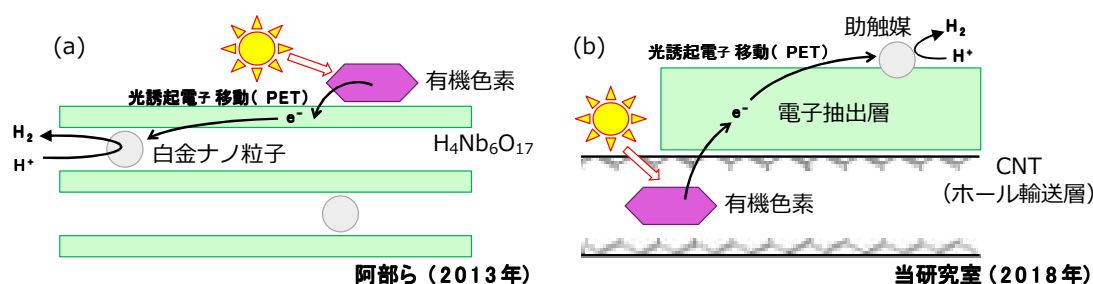


図 2 (a) 有機色素を光増感剤に用いる水分解に利用可能な水素生成光触媒 (HEP) の例、(b) 当研究室の提案した色素内包 CNTs を利用した HEP のコンセプト (有機色素への電子供給経路は省略)

阿部らの材料設計 (図 2 a) は、電子輸送能を有する層状化合物の外側に有機色素、層間に助触媒 (白金ナノ粒子) を配置することで、酸化還元対から色素への電子供給により生成する I₃⁻ が白金助触媒により再還元される反応を抑制する構造を有している。一方、我々の材料設計のコンセプトは、有機色素をカーボンナノチューブ (CNT) の内側、電子抽出層と助触媒を CNT の外側に配置する同軸ワイヤー構造を用いるもので、色素に接する CNT は、正孔輸送層として働くため阿部らとは全く逆の材料設計となっている。この材料設計であれば、CNT に内包されやすい形状をもつ色素を使いさえすれば、無機半導体材料表面へのアンカー部位の導入や、色素間の電子・エネルギー移動制御や無機半導体材料と酸化還元対との電子移動反応制御を目的とした置換基導入といった面倒な色素合成工程を必要とせず、シンプルな色素のみを用いた光触媒系の構築が可能となる。また、色素を CNT の内部空間に封じることで、有機色素の弱点といわれる光ブリーチングの抑制効果が期待される。図 3 に示すとおり、当研究室では、これまでにフラロデンドロンを利用した CNTs 側面の物理修飾を用いた CNT/C₆₀ 同軸ヘテロ接合構造構築により、半導体性 CNTs の高い励起子結合エネルギー (100 meV) による電荷キャリア生成が困難という問題を解決し、CNTs を光増感剤とした HEP、および、BiVO₄ を OEP として組み合わせた水の完全光分解に成功しているが、この Z-scheme 光触媒系の CNTs に色素内包 CNTs を用いることで、内包色素増感による水光分解反応系の構築が可能になると考えた。ただし、これまで報告してきた CNT 光触媒系で用いる CNTs は、主に、直径 1 nm 以下の細い CNTs を利用してきたのに対し、色素を内包するためには、相応の内部空間をもった直径 1.4 nm 程度の、C₆₀ による電子抽出効率の極端に悪い、太い CNTs を利用する必要があるうえ、色素内包 CNTs において、内包色素を励起しても、非常に効率の良い励起子エネ

ルギー移動が進行するために電荷キャリア生成は容易ではない。実際に、これまで、内包色素の光励起をトリガーとした電荷キャリアの生成例は一例も報告されていなかった。

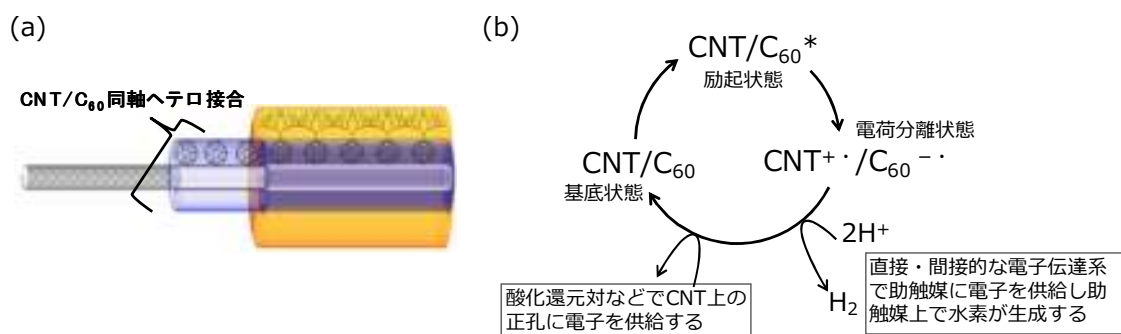


図3 (a)CNT 光触媒のもつ CNT/C₆₀ 同軸ヘテロ接合、(b)光増感水素生成反応機構

そこで、内包色素から CNTs への励起子エネルギー移動を抑え、C₆₀ への光誘起電子移動を可能とするために、光励起により非常に高速な分子内電子移動が進行するドナー・アクセプター・ドナー型の分子として、色素 **1** を合成した。色素 **1** は電子供与性の高いフェロセンと電子受容性の高い含硫黄 π 共役系を有しており、有機溶媒に溶解させると濃い赤紫色を呈した。さらに、1,2-ジメトキシエタン(DME)中でCNTs と色素 **1** とを加熱還流することで、容易に色素内包CNTs(**1**@CNTs)を得ることができた。図4には、**1**@CNT の透過型電子顕微鏡 (TEM) 像を示したが、CNT の内部空間に色素が存在していることが観察されている。この **1**@CNTs とフラロデンドロンを用いて、新規色素/CNT/C₆₀ 同軸ヘテロ接合をもつ超分子複合体 **1**@CNTs/フラロデンドロンを合成し、HER への応用を検討した。

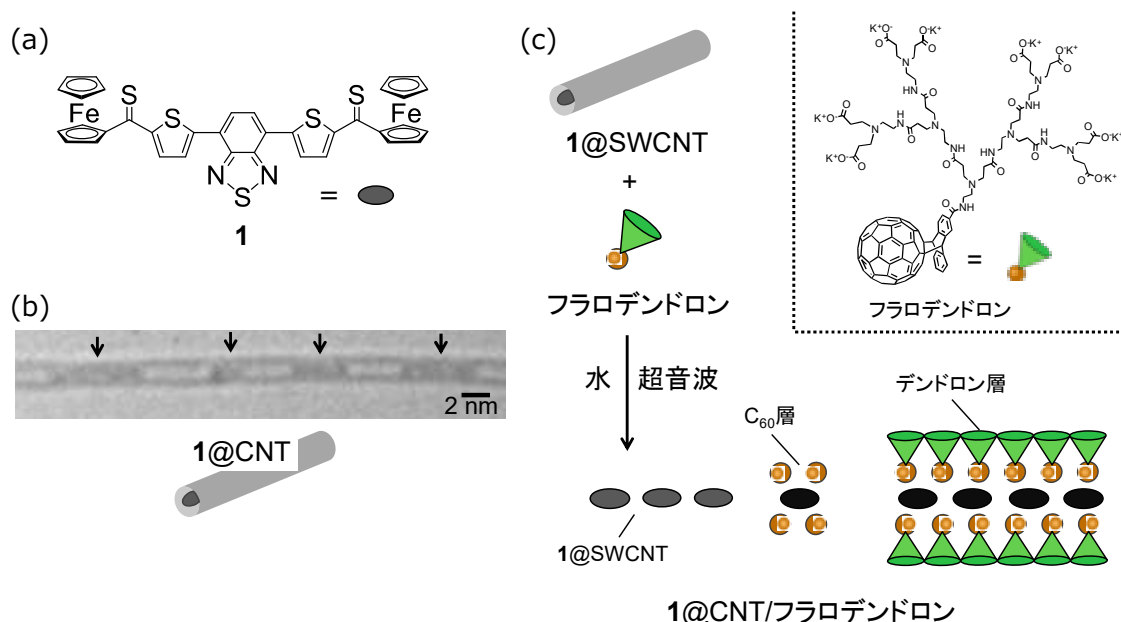


図4 (a)当研究室で開発した光増感色素分子、(b)**1**@CNT の TEM 像、(c)色素 **1**/CNT/C₆₀ 同軸ヘテロ接合の構築

1@CNTs/フラロデンドロンにおいて、狙い通りに電荷キャリアが生成し、HEP としての機能が得られるかどうかを確かめるため、**1**@CNTs/フラロデンドロンの水分散溶液に、電子リレー分子としてメチルビオローゲン (MV²⁺)、犠牲電子ドナーとして 1-ベンジル-1,4-ジヒドロニコチンアミド

(BNAH)、および助触媒としてポリ(*N*-ビニル-2-ピロリドン)保護白金ナノ粒子 (PVP-Pt) を加えた光触媒系を構築し、色素 **1** の光励起による水分解 HER について、作用スペクトル解析を行ったところ、色素 **1** の吸収スペクトルと HER 活性の波長依存性が同様な傾向を示したことから、この光触媒系における光増感剤が、内包色素 **1** であることが確かめられた。

内包色素の分子設計を工夫することで、従来、不可能と考えられていた、色素内包 CNTs の内包色素励起による電荷キャリア生成が可能であることが明らかとなっただけでなく、CNT/C₆₀ヘテロ接合を用いた光電変換デバイスにおける CNTs のこれまでの限界直径 (0.95 nm) を超える直径約 1.4 nm の CNTs を用いた光電変換を達成した上記の結果は、CNTs を用いる光電変換技術の観点から、これまでの常識をくつがえす大きな成果であるといえる。さらに、今回使用した色素 **1** は、反応性の高いチオカルボニル基 (>C=S) を有しており、通常の利用方法では光退色性に課題があるが、CNTs に内包させることで、安定性が格段に向上することが確認されており、CNTs 光触媒技術が、有機色素を光増感剤とする水分解水素製造のプラットフォームとして、極めて高い有用性をもつことを実証した。今後、こうした有機色素を利用した水光分解反応が、広く利用されることを目指して、岡山県内の企業、および、研究者の協力を仰ぎながら、内包色素の設計・合成、CNT 光触媒系の改良、そして、Z-scheme 光触媒系を用いる水の完全光分解の活性向上に努めたい。

「平成 30 年度特別研究 (内山勇三科学技術賞) 受賞者」

1. 学術研究集会学術講演会の助成

平成 30 年度の学術研究集会・学術講演会の助成において、第 3 回の申請は 4 件、第 4 回は 1 件でした。この分野の選考は、研究助成選考委員会 (委員長 梶谷浩一 (公社)山陽技術振興会事務局長) により行われ、下表のとおり決定いたしました。

第 3 回

研究集会名称	主催団体	世話人
日本生産管理学会中国・四国支部支部研究会	日本生産管理学会中国・四国支部	岡山大学 柳川 佳也
先進加工技術懇話会 第 92 回例会	先進加工技術懇話会	岡山大学 岡田 晃
第 27 回微粒化シンポジウム	日本液体微粒化学会	岡山大学 河原 伸幸
日本機械学会中国四国支部 MD & T 研究会	日本機械学会 中国四国支部	岡山理科大学 關 正憲

第 4 回

研究集会名称	主催団体	世話人
2nd Workshop on BioEngineering in Okayama	岡山大学医歯薬学総合研究科	岡山大学 Hara Emillio Satoshi

2. 学術研究集会等のお知らせ

☆ 名 称 先進加工技術懇話会 第92回例会

主 催 先進加工技術懇話会

内 容 先進加工技術懇話会は、先進加工技術全般に関する新しい技術、研究等の情報交換および勉学を目的とした研究会である。本例会では、国内外の最新の学術研究紹介、企業からの精密加工に関する技術紹介等に関して、講師を招いての招待講演および特別講演などを行う。

日 時 平成30年12月13日(木)

場 所 岡山国際交流センター 国際会議場

問合先 岡山市北区津島中3-1-1 〒700-8530 電話(086)251-8038

岡山大学大学院自然科学研究科(工学系) 岡田 晃

☆ 名 称 第27回微粒化シンポジウム

主 催 日本液体微粒化学会

内 容 微粒化技術は、エネルギー機器・粉体製造・医薬・農薬・食品・塗装・環境制御など、広く利用されているためその重要性はますます高まっています。本シンポジウムは、多方面からの研究者・技術者が集まり、研究成果や研究開発中に生じた問題点や解決策の報告をとおして、産官学が一体となって微粒化技術の新しい展開を図ることを目的としています。

日 時 平成30年12月17日(月)～18日(火)

場 所 岡山大学創立五十周年記念館

問合先 岡山市北区津島中3-1-1 〒700-8530 電話(086)251-8235

岡山大学大学院自然科学研究科(工学系) 河原 伸幸

☆ 名 称 2nd Workshop on BioEngineering in Okayama

主 催 岡山大学医歯薬学総合研究科

内 容 本ワークショップは海外のトップレベル研究者および県内外の研究者を招聘し、先端医用工学やバイオエンジニアリングについて発表をして頂き、岡山大学の学生・大学院生と討論を行い、グローバル人材育成の向上を目指す。2018年1月26日に行った第1回では、合計42名が参加し、大変高評価であった。

日 時 平成31年1月25日(金)

場 所 岡山大学歯学部棟9Fセミナー室

問合先 岡山市北区鹿田町2-5-1 〒700-8558 電話(086)235-6667

岡山大学医歯薬学総合研究科(歯学系) Hara Emillio Satoshi

《事務局よりお知らせ》

学術研究集会、学術講演会への助成について

第1回(平成31年4月～7月開催) 2月8日(金)申請締切り

※平成31年度公募要項は財団ニュース3月号に掲載します。

《ほっと交流会》

「岡振サロン」では毎月第2金曜日に色々な方に「ほっとな話題」を提供していただき、気軽に意見を交わす「ほっと交流会」を開催しています。お気軽にご参加下さい。

日時：平成31年4月（開催予定） 場所：岡山大学新技術研究センター1F

参加費（軽食付）：1,000円

《（公財）岡山工学振興会賛助会員の募集について》

（公財）岡山工学振興会は、平成元年2月3日に設立された特定公益増進法人です。本財団は、理工学に関する研究を振興するとともに、先端技術の向上を目指した大学と産業界等との連携をはかり、もって学術および技術開発の進展に寄与することを目的としています。本会の趣旨にご賛同のうえ、是非とも賛助会員をお引き受け頂き、ご支援賜りたくお願い申し上げます。

平成27年度から賛助会費については、定款の変更に伴い、寄附金控除の対象となる旨の税務署の確認をいただいております。

- (1) 理工学に関する研究の助成と研究者の要請援助
- (2) 理工学に関する研究調査およびその斡旋
- (3) 理工学に関する研究成果の普及
- (4) 先端技術研究に関する情報の収集および提供
- (5) 理工学に関する教育研究機関と地域社会との連携交流事業

当財団が今後事業活動の発展、充実を図っていくためには、基金の充実を緊急の課題と致しております。このため、広く関係各位のお力添えを賜りたく、当財団の定款第47条に定めている賛助会員の募集とその充実を計画いたしております。

♣ 賛助会員の特典 ♣

- 1 1 研究課題および研究者についての各種の情報（最新の研究年報等）が提供されます。
- 2 講演会、セミナーに参加できます。
国の内外から第一線の研究者を招き、理工学分野で話題となるトピックスについての講演会やセミナーを開催します。「バイオテクノロジー」「ネットワーク技術」「ナノテクノロジー」「高速デジタル技術」など、先端技術の研究成果と今後の展望について、研究者の生の声をお伝えします。
- 3 学会が開催するセミナーあるいは特定分野における短期の技術者養成を行える研究室などを紹介し、若手技術者の養成を援助します。
- 4 技術相談のお世話をします。工学的な立場からのアドバイスを希望されるときには、その相談に応じます。
- 5 産学交流に協力できます。共同研究、委託研究等についても、緻密な人的ネットワークを駆使して適切な研究者を紹介します。

上記の他、賛助会員に有意義な事業の企画について、各位からご提言賜れば幸いです。

♣ 申し込み手続き

1. ホームページよりダウンロード、または（公財）岡山工学振興会事務局までご連絡いただければ、「賛助会員申込書」をご送付します。

電話/Fax：(086)255-8311 e-mail：ofst@cc.okayama-u.ac.jp

賛助会費（年額）

- | | | | |
|----------|-----|----------|-------|
| (1) 法人会員 | 1 □ | 50,000 円 | 1 □以上 |
| (2) 個人会員 | 1 □ | 5,000 円 | 1 □以上 |

上記の他、賛助会員に有意義な事業の企画について、各位からご提言賜れば幸いです。

※詳しくは当財団ホームページ <http://ofst.or.jp/> をご覧ください。