



カーボンナノチューブで光捕集

公募C班 高口 豊

ヘテロ原子化学・構造有機化学というマニアックな分野で研究をスタートした筆者が、光合成の研究に触れたときに覚えた最初の感動は、バクテリオクロロフィルが並んだ光捕集アンテナの構造の美しさであった^[1]。井上晴夫先生が指摘された「光子束密度条件」問題では、光吸収断面積が $1.6 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ の色素を利用すると、一つの光子を色素が受け取るのに 0.6 s、水の 4 電子酸化による酸素生成反応を行うには、2.4 s を必要とするが、80 分子の色素で光を捕集すれば、30 ms で済むことから、光捕集アンテナの重要性は明らかであると述べられている^[2]。筆者は、分子集合体が、光捕集アンテナに役立つに違いないと考えて、多環芳香族化合物の分子配列制御の研究をしてみたものの、そもそも、分子を並べたところで励起子の拡散長はせいぜい十数 nm、電荷キャリア移動度は $0.1 - 1.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度で、なかなか思うような結果は得られない^[3]。分子集合体を人工光合成へと利用することに限界を感じた筆者は、光吸収断面積が大きい巨大分子を使ったら良いのではないかと考えた。

半導体性単層カーボンナノチューブ (SWCNT) は、直径が、分子レベル (0.6 – 2.0 nm) のサイズでありながら、長さは優に 1 μm を超える巨大分子である。その HOMO-LUMO エネルギー準位は、カイラル指数 (n, m) で定義される幾何学構造によって変化し、これまで報告されている 200 種類の SWCNT の光吸収帯 (0.5 – 2.57 eV) は、太陽光を吸収するのに都合の良い波長域に位置している^[4]。その炭素原子 1 つあたりの光吸収断面積は、(6,5)tube の E_{11} 吸収帯 (波長 970 nm) で $1.7 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{C}$ である^[5]。長さ 1 μm の SWCNT であれば、 10^5 個程度の炭素原子からなるため、一本の SWCNT の光吸収断面積は $1.7 \times 10^{-12} \text{ cm}^2$ となり、色素の 1000 倍大きな値となる。さらに、SWCNT の“暗い励起子”の拡散長は、長さ 4.2 μm の CNT を用いても測定できないほど長いことが報告されており^[6]、「光子束密度条件」問題をクリアできる光捕集アンテナ材料として期待される。

我々は、SWCNT を光捕集アンテナとして用いる人工光合成系の構築を目指し、フラロデンドロンを利用した SWCNT の表面物理修飾法を開発し、水中孤立分散と光機能界面構築を同時に可能とすることで、CNT 光触媒の合成に成功した^[7]。(8,3)tube を含む半導体性 SWCNT 混合物のフラロデンドロンによる表面修飾により得られる CNT 光触媒と、犠牲剤を用いた水分解水素生成反応の外部量子収率 (EQY) は、近赤外光 (波長 1000 nm) 照射下、12.8%と算出され、従来の光触媒系では利用しにくかった近赤外光を活

用する光触媒として有用であることが明らかとなっている^[8]。また、 BiVO_4 と組み合わせた二段階光励起系の太陽光エネルギー水素変換効率 (STH) は 0.089%であった。さらに、フラーレンを含まないビスデシロキシデカンデンドリマーを使った表面物理修飾により合成した CNT 光触媒においても、アクセプター分子を添加することで水分解水素生成活性を確認することができる^[9]。

色素内包 CNT の利用も有効である。色素の分子集合体の電荷移動度が低くても、正孔を p 型半導体である SWCNT に移してしまえば、移動度は $10^3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度まで上がるため、色素のみを利用した場合に比べて光捕集アンテナ能が高くなると期待される。我々は、色素内包 CNT を利用する水分解水素生成光触媒系について報告し、作用スペクトルの検討から、色素が光捕集材料として働いていることを明らかとした^[10,11]。

以上の研究は、SWCNT が太陽光吸収材料として優れており、光触媒への応用が可能であることを示しているが、肝心の光捕集アンテナ機能について十分検討が進んだとは言いがたい。SWCNT の励起子の挙動については、未解明な点が多く、今後、領域内外の研究者の協力を得て、光捕集アンテナ能の確認はもちろん、高効率な電荷キャリア生成法、アップコンバージョン、高次励起子の活用法などの研究を進め、CNT 光触媒の魅力をも、これまで以上に、発信して参りたい。

- [1] L.J. Yu, M. Suga, M., Z.Y. Wang-Otomo, J.R. Shen, *Nature* **2018**, 556, 209–213.
- [2] H. Inoue, T. Shimada, Y. Kou, Y. Nabetani, D. Masui, S. Takagi, H. Tachibana, *ChemSusChem* **2011**, 4, 173–179.
- [3] N. Kawasaki, T. Nagano, Y. Kubozono, Y. Sako, Y. Morimoto, Y. Takaguchi, A. Fujiwara, C.C. Chu, T. Imae, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 91, 243515.
- [4] L. Wieland, H. Li, C. Rust, J. Chen, B. S. Flavel, *Adv. Energy Mater.* **2020**, 2002880.
- [5] S. R. Sanchez, S. M. Bachilo, Y. Kadria-Vili, C.W. Lin, R. B. Weisman, *Nano Lett.* **2016**, 16, 6903–6909.
- [6] A. Ishii, H. Machiya, Y. K. Kato, *Phys. Rev. X* **2019**, 9, 041048.
- [7] N. Murakami, Y. Tango, H. Miyake, T. Tajima, Y. Nishina, W. Kurashige, Y. Negishi, Y. Takaguchi, *Sci. Rep.* **2017**, 7, 43445.
- [8] T. Izawa, V. Kalousek, D. Miyamoto, N. Murakami, H. Miyake, T. Tajima, W. Kurashige, Y. Negishi, K. Ikeue, T. Ohkubo, Y. Takaguchi, *Chem. Lett.* **2019**, 5, 410–413.
- [9] K. Ishimoto, T. Tajima, H. Miyake, M. Yamagami, W. Kurashige, Y. Negishi, Y. Takaguchi, *Chem. Commun.* **2018**, 54, 393–396.
- [10] N. Murakami, H. Miyake, T. Tajima, K. Nishikawa, R. Hirayama, Y. Takaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 3821–3824.
- [11] T. Tajima, M. Yamagami, R. Sagawa, H. Miyake, Y. Takaguchi, *J. Appl. Phys.* **2021**, 129, 014303.

新学術領域「革新的光物質変換」ニュースレター

第 4 巻・第 11 号 (通算第 47 号) 令和 3 年 11 月 1 日発行

発行責任者: 沈 建仁 (岡山大学 異分野基礎科学研究所)

編集責任者: 八木政行 (新潟大学 自然科学系)

<http://photoenergy-conv.net/>