

補助事業番号 2022M-214
補助事業名 2022年度 可視光透明化したカーボンナノチューブを利用する光触媒
補助事業
補助事業者名 名古屋工業大学 川崎晋司

1 研究の概要

カーボンナノチューブを合成・精製したのち、電子構造別に分離した。そのうえでフッ素化などの化学修飾を施すことで光触媒担体として最適化されたナノカーบอนを調整した。このように調整したナノカーบอนに光を吸収する半導体や金属助触媒などを複合化したものについて光触媒性能を評価した。

太陽光二酸化炭素還元のための光触媒についてはさまざまな系について試料を合成し、光触媒性能の評価を行った。そのなかでグラファイト様窒化炭素、グラフェン、金属銅を組み合わせた光触媒については各部材の最適化を行った。私たちが最適化した範囲ではグラファイト様窒化炭素に対して2.2%の銅を担持したときに二酸化炭素還元性能が最も高いことがわかった。同様にグラフェンの複合化量については0.98%が最適と判明した。最適化した光触媒では二酸化炭素をメタンに還元分解する速度が $4.65 \mu\text{mol/g}\cdot\text{h}$ であり最適化する前に比べて約20倍性能向上していることが明らかになった。

太陽光水素生成のための光触媒についてもさまざまな系について試料を合成し、光触媒性能の評価を行った。グラファイト様窒化炭素の薄膜を透明導電基板上に作製し、その上に金属微粒子を助触媒として塗布した光触媒では水素生成にともなう明瞭な光応答電流が観測された。また、太陽光水素生成の対反応にヨウ化物イオンの酸化反応を用いる系については単層カーボンナノチューブの添加により光触媒性能が大幅に向上することが確認された。カーボンナノチューブ添加により水素生成継続時間が長くなること、添加量を増やすと水素生成量が多くなることをそれぞれ確認した。単層カーボンナノチューブの添加量を最適化した系で太陽光水素生成速度は約 $0.4 \mu\text{mol/g}\cdot\text{h}$ であった。この水素生成実験の副生成物としてヨウ素内包カーボンナノチューブが得られる。これと金属亜鉛を組み合わせると電池の試験セルを構築したところ電池起電力が約1.2 Vであることが確認された。これまでに報告のない水素生成と電池発電を繰り返す新しいエネルギーサイクルを実証できた。

2 研究の目的と背景

人類は地球温暖化や化石燃料資源の枯渇などのエネルギー・環境問題に直面している。これらの問題を解決するには太陽光や風力に代表される再生可能エネルギーを安定的に利用することが求められる。太陽光や風力などのエネルギーは出力が不安定である。したがって、再生可能エネルギー社会の構築には太陽電池のようなエネルギー創造デバイスだけでなく出力の不安定さをカバーするためのエネルギー貯蔵デバイスの開発が不可欠である。大規模発電のバックアップとなると既存の二次電池では価格や安全性に問題がある。これに対して

水素ガスの形でエネルギーを貯蔵しようという考えが期待されている。再生可能エネルギーで水素を生成し、エネルギーが必要な時に燃料電池による発電などで水素からエネルギーを取り出そうというものである。このような観点から太陽光エネルギーで水素を生成する光触媒が注目されている。また、地球温暖化の要因である二酸化炭素ガスを燃料であるメタンガスに変換する光触媒も同様の理由で活発に研究が行われている。

本研究の目的はこうした太陽光水素生成、二酸化炭素還元のための光触媒をカーボンナノチューブなどのナノカーボンを利用して高性能化することである。具体的には太陽光を吸収する半導体と反応場の間をナノカーボンで接続することで高効率光触媒を構築しようという狙いである。この際、ナノカーボンを化学修飾し可視光の吸収を少なくできればさらなる高効率化が期待できる。

3 研究内容

(1) 光触媒担体の調整に関する研究（カーボンナノチューブの合成・精製・分離・化学修飾）(<http://kawasaki.web.nitech.ac.jp/jp/JKA-kawa2022/jka1.shtml>)



図 1 当研究室保有のレーザー蒸発法を利用する SWCNT 合成装置。

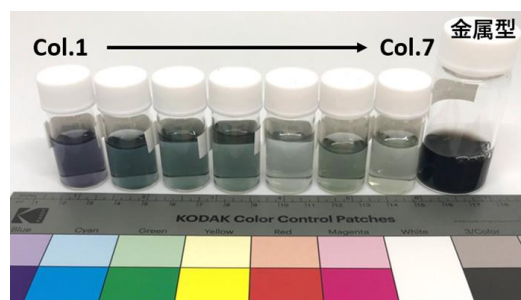


図 2 ゲルカラムクロマトグラフ法で分離した金属型・半導体型 SWCNT。

レーザー蒸発法により高品質な単層カーボンナノチューブが合成できたことを透過型電子顕微鏡観察で確認した(図1)。この電顕観察でナノチューブ以外の副生成物も多数含まれていることも判明した。しかし、合成後の確な精製処理を行うことでこれらの不純物を除去できることも確認した。カーボンナノチューブの分離処理後の試料については紫外可視吸収分光や近赤外吸収発光分析によりカイラリティ分離が高確度でできていることを確認した(図2)。分離した金属型ナノチューブに対して三フッ化マンガンを用いて行ったフッ素化処理では、カーボンナノチューブ表面にフッ素を導入できていること、ナノチューブの電子状態が変化していることを確認した。

(2) 太陽光二酸化炭素還元触媒の開発に関する研究

(<http://kawasaki.web.nitech.ac.jp/jp/JKA-kawa2022/jka3.shtml>)

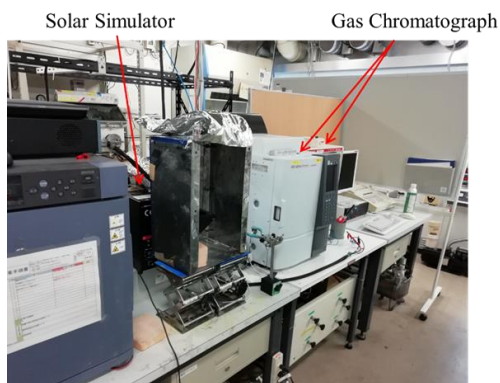


図3 研究で使用した光触媒性能評価装置。

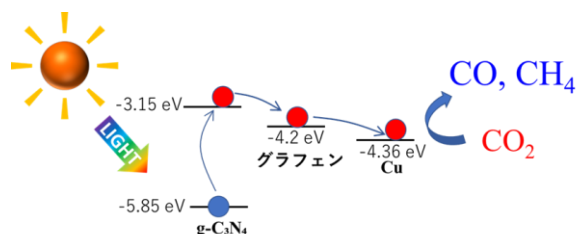


図4 グラファイト様窒化炭素、グラフェン、銅からなる複合体の光触媒メカニズム。

グラファイト様窒化炭素に金属銅助触媒やグラフェンを複合化すると、太陽光二酸化炭素還元性能が向上することを確認した。私たちが最適化した範囲ではグラファイト様窒化炭素に対して2.2%の銅を担持したときが二酸化炭素還元性能が最も高いことがわかった。同様にグラフェンの複合化量については0.98%が最適と判明した。最適化した光触媒では二酸化炭素をメタンに還元分解する速度が $4.65 \mu\text{mol/g}\cdot\text{h}$ であり最適化する前に比べて約20倍性能向上していることが明らかになった。

(3) 太陽光水素生成触媒の開発に関する研究

(<http://kawasaki.web.nitech.ac.jp/jp/JKA-kawa2022/jka2.shtml>)

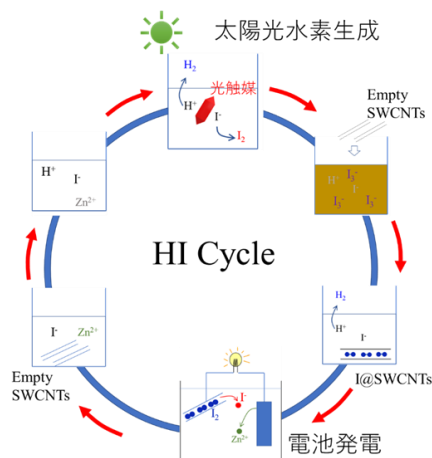


図5 水素生成と電池発電のサイクル。

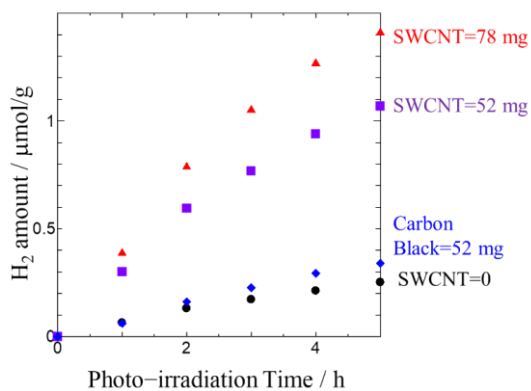


図6 SWCNT量と水素生成効率の関係。

太陽光水素生成の対反応を水からの酸素生成ではなくヨウ化物イオンの酸化によるヨウ素分子生成に切り替えた系において、単層カーボンナノチューブを系に加えることで水素生成が格段に向上することを明らかにした。また、カーボンナノチューブ添加により水素生成継続時間が長くなること、添加量を増やすと水素生成量が多くなることをそれぞれ確認した。この水素生成実験の副生成物としてヨウ素内包カーボンナノチューブが得られる。これと金属亜鉛を組み合わせて電池の試験セルを構築したところ電池起電力が約1.2 Vであることが確認された。これまでに報告のない水素生成と電池発電を繰り返す新しいエネルギーサイクルを実証できた。

4 本研究が実社会にどう活かされるか—展望

私たちは地球温暖化や化石燃料資源の枯渇といったエネルギー・環境問題に直面している。これらの問題の解決のためには太陽光エネルギーをいかに有効に利用するかが重要である。地球温暖化を引き起こす二酸化炭素を太陽光で分解する光触媒や、クリーンなエネルギー源である水素を太陽光でつくりだす光触媒の開発が期待されている。本研究で開発したカーボンナノチューブなどのナノカーボンを利用した光触媒は高価な貴金属を使用せず炭素などのありふれた元素で構築されており実用化にむけて有利である。

また、太陽光水素生成における単層カーボンナノチューブの新しい利用法として、水素生成と電池発電を繰り返す新しいエネルギーサイクルを提案し、一部実証できたと考えている。全く新しいエネルギーサイクルでありカーボンニュートラル社会の構築にも貢献できると期待している。

5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

私は30年近くにわたりカーボンナノチューブなどのナノカーボンの研究を行ってきた。当初はナノカーボンの構造や物理・化学特性に関わる基礎研究を主体としていた。しかし、約20年前に現在の研究室を主催するにあたって、エネルギー・環境問題の解決に資するような研究を行いたいと考えた。再生可能エネルギー社会に貢献できるナノカーボンの二次電池電極への応用を一つの研究の柱に据えた。それ以来、電気化学的視点からナノカーボンの特性を理解・利用する研究を行ってきた。この視点からの研究を続けているときに、電池電極以外にも光触媒へ展開できれば直接的にエネルギー・環境問題の解決に貢献できると考え、近年はナノカーボンの光触媒への応用に力を入れている。今回の研究は長年の研究の積み重ねのもとで着想したものである。

6 本研究にかかわる知財・発表論文等

【学会発表】

- (1) 金属酸化物複合体-グラファイト状窒化炭素の光触媒特性、林 純平, アルズバイデ

イ アヤル, 佐藤 駿介, 石井 陽祐, 川崎 晋司、第49回炭素材料学会年会、(2022)

(2) 金属水酸化物ナノシート-単層カーボンナノチューブ複合体の酸素発生・酸素還元電極特性、夫馬 正陽, 横関 美咲, 石井 陽祐, 川崎 晋司、第49回炭素材料学会年会、(2022)

(3) ゲルカラムクロマトグラフィーで分離した単層カーボンナノチューブの物理・化学特性、兼松 芹菜, ウーガンバヤル ナムーン, 石井 陽祐, 川崎 晋司、第49回炭素材料学会年会、(2022)

(4) 含ハロゲン化物イオン電解質中における単層カーボンナノチューブ電極の電気化学的安定性、ウーガンバヤル ナムーン, 兼松 芹菜, 石井 陽祐, 川崎 晋司、第49回炭素材料学会年会、(2022)

(5) 単層カーボンナノチューブの内包特性を利用した高起電力リチウムヨウ素電池、横谷 優奈, 石井 陽祐, 川崎 晋司、第49回炭素材料学会年会、(2022)

(6) Oxygen reduction electrode properties of manganese oxide / single-walled carbon nanotube composites, R. Sugimoto, M. Fuma, M. Yokozeki, Y. Ishii, S. Kawasaki, 64th FNTG symposium, (2023).

(7) Effect of pressure and temperature on the molecular structure of sulfur encapsulated in a single-walled carbon nanotube, T. Izumi, M. Ohshima, Y. Ishii, S. Kawasaki, 64th FNTG symposium, (2023).

(8) Photocatalytic properties of graphite-like carbon nitride/graphene, metal-oxide composites, Y. Amino, J. Hayashi, A. Alzubaidi, Y. Ishii, S. Kawasaki, 64th FNTG symposium, (2023).

【研究会発表】

(1) 太陽光水素生成と電池発電を繰り返す新しいエネルギーサイクル、川崎晋司、産学連携炭素材料研究会、(2022)

7 補助事業に係る成果物

(1) 補助事業により作成したもの

研究報告書 (http://kawasaki.web.nitech.ac.jp/jp/JKA-kawa2022/jka-report_web.pdf)

(2) (1) 以外で当事業において作成したもの

産学連携炭素材料研究会発表要旨

(<http://kawasaki.web.nitech.ac.jp/jp/JKA-kawa2022/jka-kenkyukai-abst.pdf>)

8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名： 名古屋工業大学工学部（ナゴヤコウギョウダイガクコウガクブ）

住 所： 〒466-8555 名古屋市昭和区御器所町

担 当 者： 教授（キョウジュ）

担 当 部 署： 生命・応用化学科（セイメイオウヨウカガクカ）

E - m a i l： kawasaki.shinji@nitech.ac.jp

U R L： <http://kawasaki.web.nitech.ac.jp/jp/>