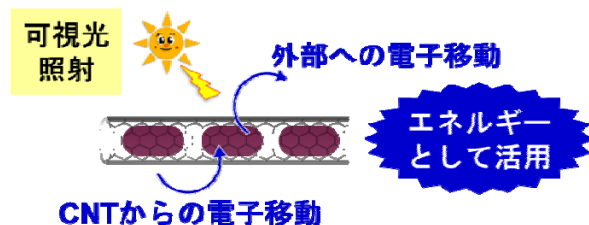


研究成果報告書

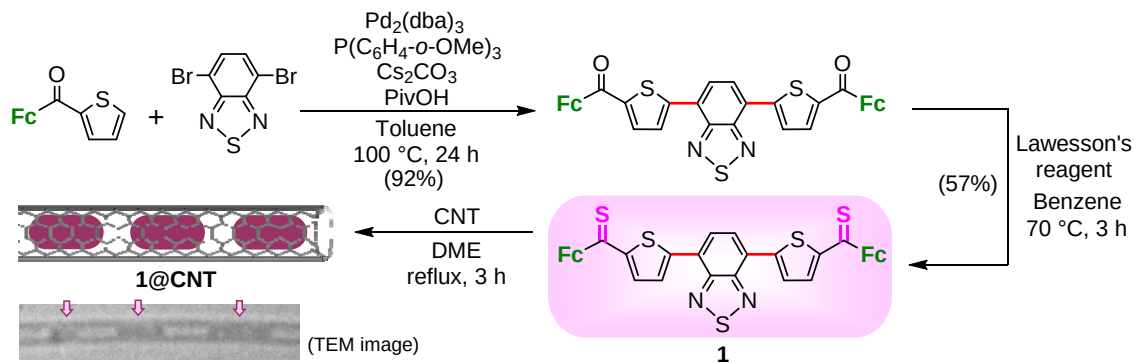
研 究 題 目		色素内包カーボンナノチューブによる可視光励起 電子移動システムの構築とその応用	実 施 年 度 H27～28 年度
代 表 研 究 者	所 属	山口大学大学院 創成科学研究科	
	氏 名	三宅 秀明	印
1. 研究の目的・背景 持続可能な社会の実現へ向け、太陽光エネルギーの有効活用に関する研究は極めて盛んに行われてきた。光エネルギーを電気エネルギーに変換する太陽電池がその代表であり、既に普及しつつある。しかし、費用対効果ではまだ化石燃料に及ばないため、更なる効率向上やコスト削減が求められている。また、光エネルギーを化学エネルギーとして蓄える方法も広く研究されている。例えば、光触媒を用いて水から水素を製造するなど、光エネルギーを利用して低エネルギー物質を高エネルギー物質へと変換するシステムである。植物などが行っている光合成もこのシステムの一つと言える。しかし、これまでに開発された光触媒は紫外線や短波長の可視光を利用するものが多く、太陽光における割合の多い長波長の可視光（500～700nm）の利用は限られているのが現状である。 これらの背景から、申請者は長波長可視光エネルギーを有効活用できる新規な電子移動システムの構築を目指すこととした。光エネルギーを電子の流れにすることが出来れば、電気エネルギーや化学エネルギーへと変換が可能になる。電子移動システムを構築する際に、最も重要なのは電子の逆流を防ぐことである。そこで、様々な電子ドナーおよびアクセプター材料が検討されているが、その中でもカーボンナノチューブ(CNT)は電荷を広く非局在化することができ、電荷の再結合を防ぐことが出来るため、有用な電子ドナー材料である。実際に、本研究の共同研究者のグループでは、カーボンナノチューブとフラーレン含有 dendrimer からなる複合材料によるシステムにより、光照射による水素製造を達成している。ただし、波長 500 nm を超える光を有効に活用することはできなかった。これは、CNT やフラーレンには有効な長波長可視光吸収が少ないためである。そこで本研究では、可視光応答性の改善を目的として、CNT 内部への色素分子導入を行う。これにより、色素が可視光を吸収して励起されると、CNT から速やかに電子移動が起こると考えられ、効率的な電子移動システムが構築できると期待される。このシステムを光触媒や太陽電池などに応用することで、その可視光応答性向上を目指す。			



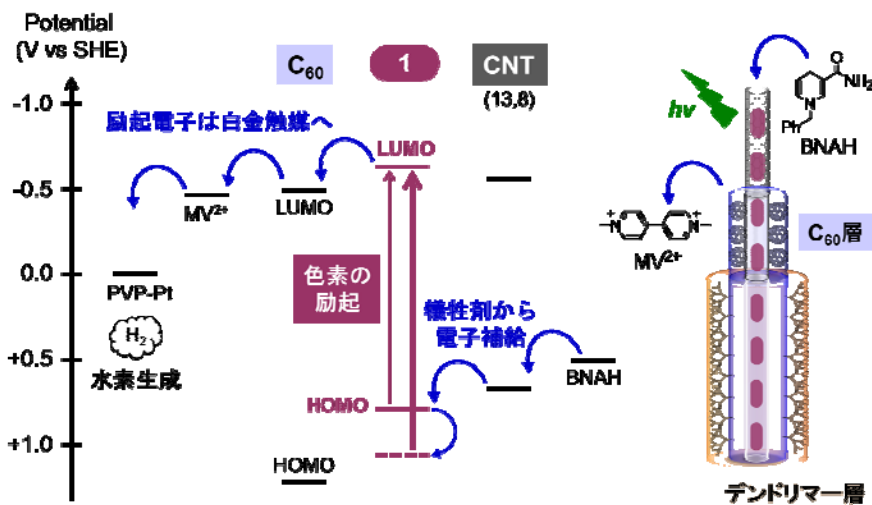
2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

本研究に用いる色素は、限られたスペースである CNT 内部に収まるサイズでありながら、目的の波長の光を吸収し、安定に電子移動を行うなど、様々な条件を満たすことが求められる。既存の色素ではそれらの条件を十分に満たすことは出来ないため、独自に色素分子を設計した。理論計算によって様々な新規分子の物性予測を行った上、コストや合成工程の操作性、分子の拡張性などのバランスを考慮して、 π 共役系・チオカルボニル基 (C=S)・フェロセン部位 (Fc) の三要素からなる色素分子を目的分子に決定した。その合成法を種々検討し、簡便な方法で目的の色素 **1** を合成することに成功した。色素 **1** の溶液は濃紫色を呈し、可視光領域に幅広い吸収帯を有していた (吸収極大波長: 508 nm、モル吸光係数: 2.36×10^4)。

次に、得られた色素 **1** を CNT に内包する検討を行った。色素 **1** の分子の幅は約 0.8 nm であるため、直径が 1.4 nm とされる市販の CNT の内部空間にフィットすると考えられる。色素 **1** の内包工程は、CNT とともに DME 中加熱還流することで行った。サンプルをよく洗浄後、TEM 観察および EDX 解析を行い、CNT に色素 **1** が内包されていることを確認した。



続いて、得られた色素内包 CNT の性能評価を行った。CNT をフラーレン (C_{60}) 含有 dendrimer で覆った複合体は、優れた光触媒システムになることが知られている。そこで、今回得られた **1@CNT** を光触媒に応用して水素製造効率を測定した。その結果、波長 550 nm の単色光照射条件における量子収率は 7.5%であった。これに対して、元の CNT を用いて同様の検討を行った場合の量子収率は 0.4%であったため、色素内包による顕著な活性向上が明らかとなった。すなわち、内包色素の励起による電子移動システムの構築およびそれに伴う水素生産が実証された。



3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

本研究では、主な経費として試薬やガラス器具などの消耗品の購入を申請していた。実際に、それらの消耗品を購入して研究のために使用しており、大きな変更はなかった。

消耗品以外の経費としては、旅費や論文投稿料に関する経費を申請していた。旅費については、共同研究先である岡山大学への日帰り出張2回のみ使用にとどまったため、当初の予定より使用額は少なかった。また、論文投稿に関しては本経費から支出することはなかった。旅費およびその他の経費の支出が抑えられた分は、試薬などの消耗品の購入に充当した。

助成金の使用内訳（カッコ内は申請時の額）

・平成 27 年度		・平成 28 年度	
消耗品費	628,420 円（550,000 円）	消耗品費	778,420 円（600,000 円）
旅費	21,580 円（50,000 円）	旅費	21,580 円（100,000 円）
その他	0 円（50,000 円）	その他	0 円（100,000 円）
合計	650,000 円（650,000 円）	合計	800,000 円（800,000 円）

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

本研究では、従来の光触媒では困難だった波長 500 nm を超える可視光での水素製造を達成することができた。これは CNT に内包された色素の励起によって電子移動が生じたこと意味し、世界で初めての実証例となった。この電子移動システムは光触媒や太陽電池などの光エネルギー変換デバイスに応用することが可能であり、長波長可視光の利用効率改善に寄与するものと期待される。太陽光には波長 500 nm 以上の可視光が多く含まれるので、太陽光エネルギーの有効活用の面から大変意義深い成果である。

今回作製した光触媒は、波長 550 nm の可視光照射における水素製造の量子収率が 7.5% を記録した。この波長領域としては現在のところ非常に高い収率ではあるが、実用性を考えると更に改善する必要がある。本研究で開発した色素は、同じ合成手法を用いて様々なバリエーションの分子を得ることができるというメリットがある。より強く光を吸収する色素や、より波長の長い可視光を吸収する色素を開発することで、光触媒のエネルギー変換効率を更に改善していく予定である。

今回はある特定の CNT 材料を用いたが、CNT にも様々な種類が存在し、用いる CNT の種類によってデバイスの性能は大きく変化する。CNT のサイズに合わせた色素の合成も可能であり、その最適な組み合わせを探ることで、一層デバイスが進化すると期待される。

以上の試みにより、可視光利用効率を十分に向上させることが出来たら、スケールアップを検討し、実用化を目指した研究に着手する。まずは研究用途でのサンプル提供・販売に関する事業化を目指している。

5. 成果の発表 (学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む)

学会発表 (主なものを抜粋)

- 1) “カーボンナノチューブ内空間を活用する新規な増感色素の設計と開発” 三宅 秀明, 日本化学会中国四国支部大会 (依頼講演)
- 2) “Syntheses of Compounds Bearing Ferrocenylthiocarbonyl Groups toward Functional Dyes” Hideaki Miyake, Tomoyuki Tajima, Yutaka Takaguchi, 2015 *International Chemical Congress of Pacific Basin Societies*
- 3) “Encapsulation of dye molecules into carbon nanotubes and synthesis of organic end-cap molecules” Hideaki Miyake, *International Workshop for Interplay between Nanocarbon, Supramolecule, and Biochemistry*
- 4) “チオカルボニル基を有する π 共役系化合物の合成とカーボンナノチューブへの内包” 三宅 秀明, 田嶋 智之, 高口 豊, 日本化学会第96 春季年会
- 5) “Light Absorption Character of π -Conjugated Compounds bearing Thiocarbonyl Groups and Attempted Synthesis of their Selenium Analogues” Hideaki Miyake, Tomoyuki Tajima, Yutaka Takaguchi, 13th *International Conference on the Chemistry of Selenium and Tellurium*
- 6) “チオカルボニル色素内包カーボンナノチューブの開発 – 水素製造光触媒の可視光応答性向上を目指して –” 三宅 秀明, 第11 回有機元素化学セミナー (招待講演)
- 7) “Encapsulation of Thiocarbonyl Compound into Carbon Nanotube” Hideaki Miyake, Tomoyuki Tajima, Yutaka Takaguchi, 27th *International Symposium on Organic Chemistry of Sulfur*
- 8) “チオカルボニル色素を内包したカーボンナノチューブの開発および光触媒への応用” 三宅 秀明, 石本 寛伍, 村上 範武, 田嶋 智之, 高口 豊, 第43 回有機典型元素化学討論会
- 9) “可視光応答型水素発生用カーボンナノチューブ光触媒開発に向けた光機能性材料” 三宅 秀明, nano tech 2017 (サンプル展示)

学術誌

- 1) “Synthesis and Crystal Structure of a [70]FullerenePentacene Monoadduct” Shirai, H.; Tajima, T.; Kubo, K.; Nishihama, T.; Miyake, H.; Takaguchi, Y. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2016**, 89, 437-443.
- 2) “Synthesis and Light-absorption Characteristics of Thiophene Derivatives Bearing Ferrocenylthiocarbonyl Groups” Miyake, H.; Tajima, T.; Takaguchi, Y. *Chemistry Letters* **2017**, 46, 48-50.
- 3) “SWCNT Photocatalyst for Hydrogen Production from Water upon Photoexcitation of (8, 3) SWCNT at 680-nm Light” Murakami, N.; Tango, Y.; Miyake, H.; Tajima, T.; Nishina, Y.; Kurashige, W.; Negishi, Y.; Takaguchi, Y. *Scientific Reports* **2017**, 7, 43445.
- 4) “Incorporating a TiO_x shell in single-walled carbon nanotube/fullerodendron coaxial nanowires: increasing the photocatalytic evolution of H₂ from water under irradiation with visible light” Kurniawan, K.; Tajima, T.; Kubo, Y.; Miyake, H.; Kurashige, W.; Negishi, Y.; Takaguchi, Y. *RSC Advances* **2017**, 7, 31767-31770.
- 5) “Fabrication and Photosensitizing Property of Thiocarbonyl Dye-Encapsulated Carbon Nanotube/Fullerodendron Supramolecular Nanohybrids” 投稿準備中