

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

研究報告書

名古屋工業大学

川崎晋司

JKA Social Action
競輪とオートレースの補助事業

この報告書は競輪の補助で作製しました。 <https://jka-cycle.jp>

目次

① 光触媒担体の調整に関する研究

単層カーボンナノチューブの合成実験	1
単層カーボンナノチューブの精製処理	1
単層カーボンナノチューブの分離実験	2
単層カーボンナノチューブの化学修飾実験	2
単層カーボンナノチューブのフッ素化	3

② 太陽光CO₂還元触媒の開発に関する研究

化学修飾したナノチューブへの光吸収体付与実験	4
反応場構築実験	4
太陽光CO ₂ 還元性能評価	5
グラファイト様窒化炭素のCO ₂ 還元光触媒能	5

③ 太陽光水素生成触媒の開発に関する研究

化学修飾したナノチューブへの光吸収体付与実験	6
反応場構築実験	6
太陽光水素生成性能評価	6
ヨウ化水素を用いた太陽光水素生成実験	7

① 光触媒担体の調整に関する研究

YAGレーザーを組み込んだレーザー蒸発法により単層カーボンナノチューブの合成実験を実施した。キャリアガス流量、反応管温度、反応管直径などさまざまな合成条件を制御して単層カーボンナノチューブの生成量、純度などの比較を行った。合成条件最適化は引き続き行っていくが現状で図1に示すような良質な単層カーボンナノチューブが得られている。ただし、生成直後の試料は電子顕微鏡像に見られるように多くの不純物を含んでいる。そこで、精製処理を行った。精製は過酸化水素処理によるアモルファスカーボンの除去、塩酸処理による金属不純物の除去、真空下高温処理による官能基の除去といった順で行っている。このような処理を行うことで図2の電子顕微鏡像のように単層カーボンナノチューブの純度が高くなっていることがわかる。しかし、この精製方法・手順についても今後さらに最適化を進める必要があると考えている。

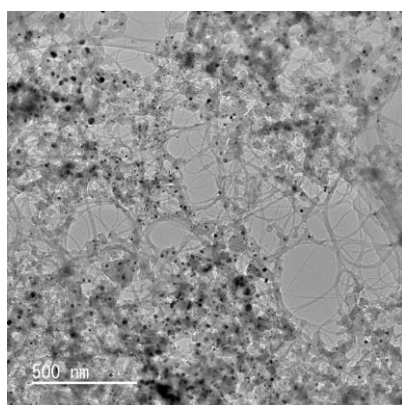


図 1 生成直後のナノチューブ試料。

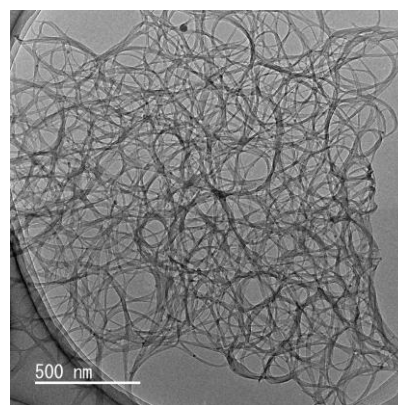


図 2 精製処理後のナノチューブ試料。

単層カーボンナノチューブは炭素の六角網面であるグラフェンシートを丸めた構造をしている。このグラフェンシートの巻き上げ方によりナノチューブの直径が変わるだけでなく電子構造も変化する。これにより単層カーボンナノチューブには金属性のもので半導体性のもので存在する。今回の研究では金属性のもので分離して取り出し、これを化学修飾して光触媒用途へ展開することを目指している。そこで、単層カーボンナノチューブの金属・半導体分離を行った。いくつかの分離手法を試したがゲルクロマトグラフを利用した方法で比較的良い成果が得られた。医療用プラスチックシリンジ（10 ml、全長10.4 cm、内径1.58 cm）にアリルデキストランベースのゲル（Sephacryl, S-200 HR）を1.4 ml充填した。次に2 wt% ドデシル硫酸ナトリウム（SDS）水溶液に単層カーボンナノチューブを長時間超音波分散した分散液をシ

リング（カラム1）に流し込み、溶出した分散液をまた別のシリンジ（カラム2）に流し込むという操作を繰り返し、最後のシリンジ（カラム7）から流出した分散液から金属型ナノチューブを得た。金属型ナノチューブであることは紫外可視分光法、およびフォトルミネッセンス法より確認した（図3）。

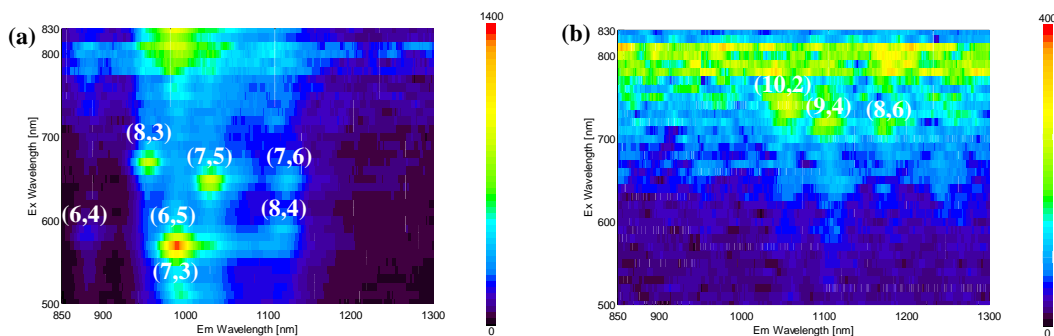


図3 ゲルクロマト法で分離した(a)半導体、(b)金属ナノチューブ試料。

次に単層カーボンナノチューブのハロゲン化処理を実施した。さまざまなハロゲン化処理を実施する予定であるが、半期においては含ハロゲン水溶液中での電気化学反応によるハロゲン化処理を行った。三極セルを構築し、ポテンショスタットを用いて含ハロゲン化物イオン水溶液中で様々な電圧を単層カーボンナノチューブに印加した。図4はハロゲン化処理後のラマンスペクトルである。図4に示すようにKCl溶液中で処理したときに 1300 cm^{-1} 付近のDバンドの上昇が確認され、単層カーボンナノチューブとClとの反応が示唆される。

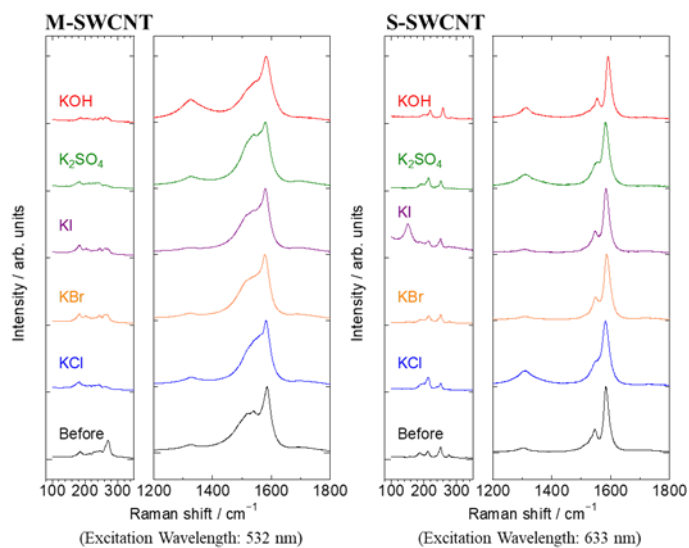


図4 含ハロゲン水溶液中での電気化学ハロゲン化処理後の単層カーボンナノチューブのラマンスペクトル。

水溶液中でのハロゲン化処理に続いて、気相反応によるカーボンナノチューブのフッ素化処理を実施した。SWCNTを界面活性剤を用いて水に分散させたのちゲルカラムクロマトグラフィーで金属SWCNTを抽出した。抽出後、アセトンで洗浄することで界面活性剤を除去した。SWCNTを界面活性剤を用いて水に分散させたのちゲルカラムクロマトグラフィーで金属SWCNTを抽出した。抽出後、アセトンで洗浄することで界面活性剤を除去した。

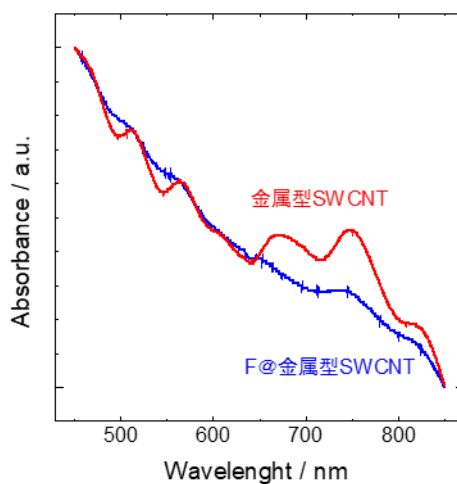


図5 ゲルクロマトグラフ法で抽出した金属型 SWCNT (赤色) とそれをフッ素化した試料 (青色) の UV-Vis 吸収スペクトル。

フッ素化した金属SWCNTのSEM観察を行い、フッ素化後もチューブ形状が維持されていることを確認した。EDS分析によりフッ素化金属SWCNTには原子%で炭素に対してフッ素が2~3%含まれていることがわかった。UV-Visの結果を図5に示す。フッ素化により可視光領域の吸収ピークが小さくなっていることがわかった。

② 太陽光CO₂還元触媒の開発に関する研究

単層カーボンナノチューブに付与する光吸収体としてグラファイト様窒化炭素 (g-C₃N₄) を試した。光吸収により励起した電子が効率よく二酸化炭素を還元するためには励起した電子とホールとの再結合を防ぐこと、ならびに励起した電子が二酸化炭素に効率よく渡される反応場の構築が必要である。前者の電子-ホール再結合抑止の目的で炭素化したポリアクリロニトリル (C-PAN) との複合化を実施した。また、後者の反応場として金属銅 (Cu) の付与を実施した。光CO₂還元分解反応については合成した複合体光触媒をイオン交換水とトリエタノールアミンの存在下で、ソーラーシミュレーターにより疑似太陽光 (1000 W/m²) を照射し、ガスクロマトグラフィー (GC) を用いて一酸化炭素 (CO) やメタン (CH₄) の生成を調べた。私たちが最適化を図った範囲内では図6に示すようにg-C₃N₄に対し2.2%のCuを担持させたときが最も効率よくCO₂の還元を行えた。

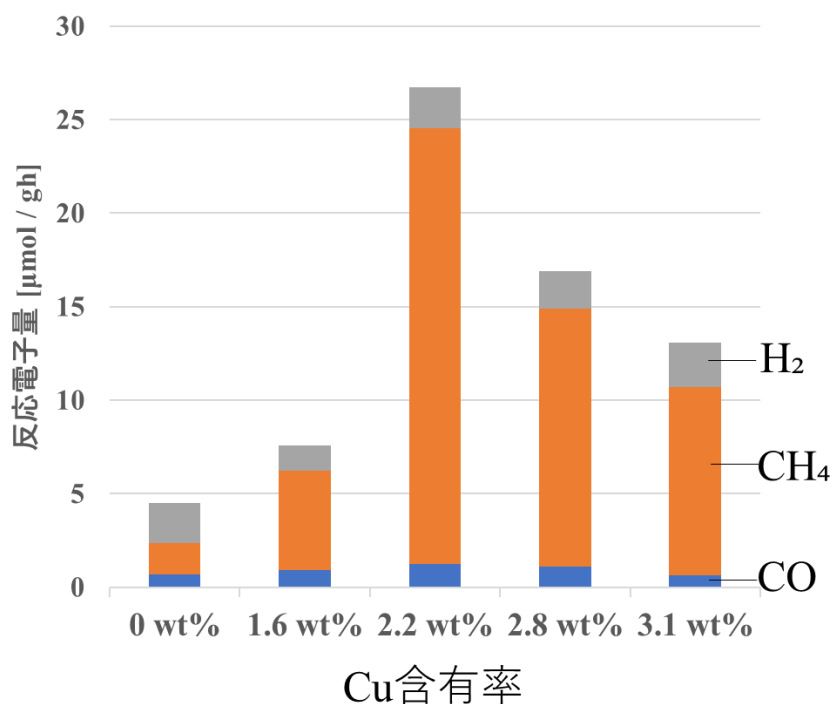


図6 Cu/ g-C₃N₄ 複合体光触媒において担持 Cu 量と反応電子量との関係。

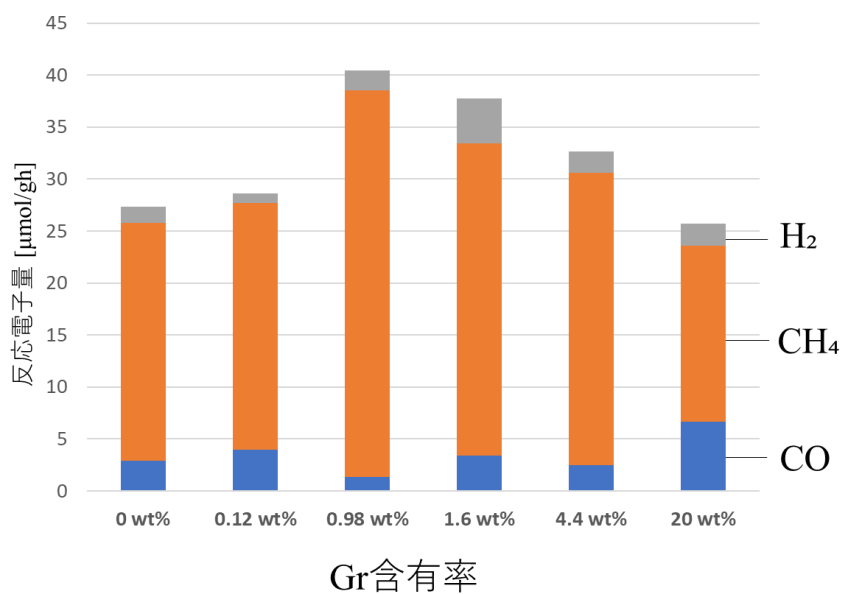


図7 C-PAN/g-C₃N₄複合体光触媒において担持C-PAN(グラフェン)量と反応電子量との関係。

次にC-PAN(グラフェン)の最適化についても同様の実験を行ったところ、図7に示すように0.98%が最適とわかった。こうした一連の最適化によりg-C₃N₄はメタン生成量が0.24 μmol/g·hであったのに対し、g-C₃N₄/Gr/Cuはメタン生成量が4.65 μmol/g·hであり、発生量が約19.3倍になった。

③ 太陽光水素生成触媒の開発に関する研究

単層カーボンナノチューブに付与する光吸収体としては②でも使用したグラファイト様窒化炭素 ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) を試した。ただし、太陽光水素生成実験においては水から水素を得る過程で水素生成の対反応として酸素生成が起こるため両者の生成場所をわける必要がある。水素生成光触媒を薄膜化し電極としたうえで物理的に離れた金属電極と電気的に結ぶことで水素生成場所と酸素生成場所を物理的に離すことができる。具体的にはH型電気化学セルを構築し、セル中央にガス分離用の膜を設置することで水素生成と酸素生成を切り離した。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ の薄膜は真空ガラス管中に $g\text{-C}_3\text{N}_4$ の出発物質であるメラミンと基板を置き加熱処理することで作製した。作製した $g\text{-C}_3\text{N}_4$ のキャラクタリゼーションは電子顕微鏡観察や各種分光実験により行った。水素生成の反応場としては白金が有力であると考え、スパッタ装置により白金微粒子を $g\text{-C}_3\text{N}_4$ の表面に複合化した。白金微粒子のサイズや量については今後最適化していく必要がある。また、実用応用を考えると白金は高価であるので卑金属で助触媒として機能する材料の探索も実施していく。太陽光水素生成の評価は上記したH型セルにソーラーシミュレーターにより疑似太陽光 (1000 W/m^2) を照射し、このときテストセルに流れた光応答電流をポテンショスタット装置を用いて観測した。図8に示すように光照射に伴う還元電流が観測され、光水素生成を示唆している。この光応答電流は図8に示すように複数回光をオン・オフしても繰り返し観測されたが長時間動作させると光応答電流が観測されなくなった。これは光触媒が何らかの原因で劣化したためと考えられる。

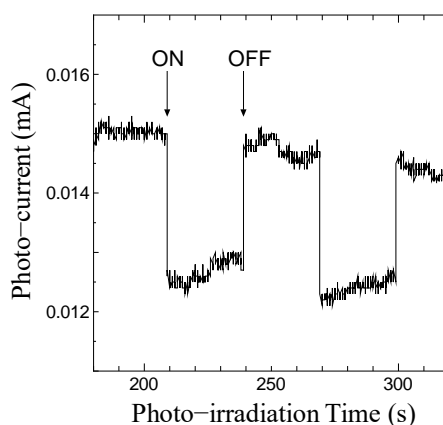


図8 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 薄膜電極の光応答電流。

水素生成の対となる酸化反応を酸素生成ではなくヨウ化物イオン (I^-) からヨウ素分子 (I_2) の生成にすると光触媒に要求されるバンドギャップを0.7 eV程度小さくすることができ、高効率の太陽光水素生成が期待できる。しかし、この場合、生成した I_2 分子が I^- イオンと結合し I_3^- イオンを生成し溶液が着色するため太陽光水素生成効率が低下する。この問題を解決するために単層カーボンナノチューブ (SWCNT) を利用する。SWCNTが I_3^- イオンから I_2 分子を引きはがし、チューブ内部に貯蔵 (I@SWCNTの生成) することにより、溶液は透明になる。また、生成したI@SWCNTを金属亜鉛と組み合わせると電池として機能し、発電することが可能である。発電を行うと中空のSWCNTが得られるのでヨウ化水素から水素生成する際に I_3^- イオンから I_2 分子を除去する目的に再利用することができる。つまり、ヨウ化水素からの太陽光水素生成とI@SWCNTを用いた電池発電を繰り返し行うことができる (図9)。

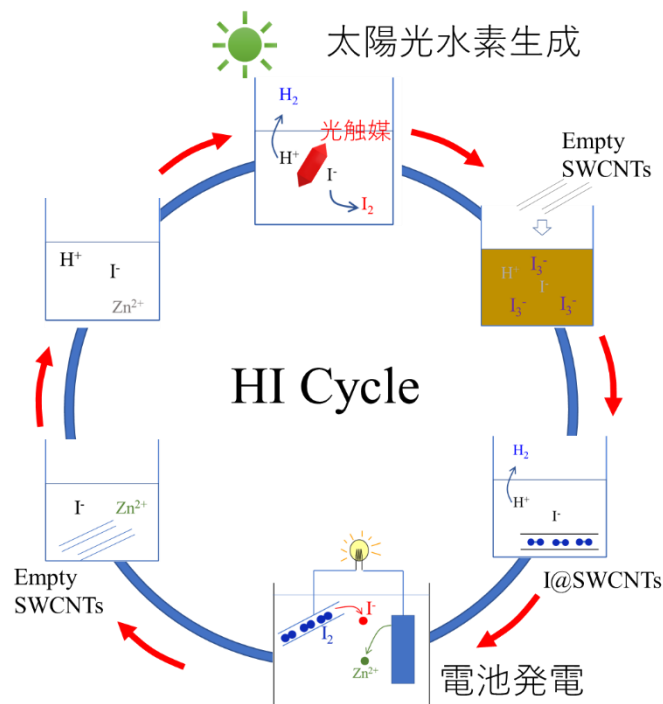


図9 太陽光水素生成と電池発電を繰り返す HI サイクル。