

令和 3 年 10 月 12 日現在

機関番号：25406

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2019

課題番号：15K05602

研究課題名(和文)二段階励起型半導体電極による高効率太陽光水分解

研究課題名(英文)Highly efficient water solar splitting by Z-scheme

研究代表者

大竹 才人(Ohtake, Toshihito)

県立広島大学・生物資源科学部・教授

研究者番号：30437355

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：太陽光エネルギーを利用した水分解で得られる水素は、化石燃料の代替エネルギーとして注目されている。これは、まず水の酸化分解で酸素を生成させて、その際に生じる電子を利用してプロトンの還元により水素が得られる。我々は、水分解におけるO₂発生電極において半導体電極の作製を試みた。電極は半導体を利用した半導体電極として、水光分解において高い光酸化特性を得た。特に電極表面に様々な修飾をすることで、優れた特性が得られることが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

光エネルギー変換は、その効率の低さが最大の課題である。その中でも水素製造の分野では光触媒を用いた研究が盛んに行われているが、変換効率が低いために実用化へは程遠いのが現状である。最近の取り組みでは植物の光合成に倣った二段階励起機構による光触媒研究が盛んであり、今後もその進展が期待されている。本研究では同じく二段階励起機構を利用した高効率化を狙っているが、光触媒微粉末を水に分散させた系ではなくて、電極を使ったシステムであることが大きな特徴である。これにより、光電気化学系におけるZスキーム型電極の取り組みは、太陽光水分解の研究領域において今後に大きな影響を与える。

研究成果の概要(英文)：Application of semiconductor particles has been noticed to solve energy problems as photocatalysis for O₂ evolution in water splitting etc. We have tried fabrication of semiconductor electrode toward O₂ evolution in water splitting. The electrode obtained high photooxidation properties of water as preventing effective recombination between electrons and holes by utilizing fine semiconductor. Particularly, it is found that immobilization onto the semiconductor surface is able to obtain the remarked properties.

研究分野：光エネルギー変換

キーワード：太陽光水分解 半導体電極 二段階励起機構 表面修飾

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

太陽光水分解に向けて、半導体電極を活用するためには、その材料表面に機能を持たせることが重要となる。例えば、金属・ガラス・半導体等の無機固体表面上に有機単分子を修飾し、それを各種機能表面として利用する試みが行われている。特に Si 単体表面は工業的に重要で、機能性有機材料や分子素子の基板としても注目されている。この Si 表面上へ有機単分子を分子レベルで制御し修飾することが出来れば有用な次世代デバイスになりうる。そこで本研究では、はじめに単結晶 Si を基板として利用し、その表面に有機単分子を修飾することを試みた。

2. 研究の目的

Si 単結晶を HF、NH₄F 水溶液で Si 酸化膜がエッチングされ、表面の Si 原子が水素で終端化し、かつ原子レベルで平坦な表面となることが知られている。この Si 基板に界面活性剤溶液を導入することによって、Si-H 表面の疎水性と、界面活性剤のアルキル鎖の疎水部分との相互作用で自己集積的に固液界面に単分子膜を形成した。自己集積単分子膜、すなわち SAM (self-assembled monolayer) 膜とは、長鎖分子を溶かした溶液に基板を浸した時に得られる膜で、分子の相互作用によって自己集積的に形成される単分子膜のことである。この SAM 膜は原子・分子固有の性質に応じて自発的に構造を生成するので原子を精緻に操作・制御するひとつの方法となりえる。このため新素材、化学、エレクトロニクス、バイオテクノロジーをはじめとする各種産業分野の基盤技術として、広く研究されている。その一つに生体膜が挙げられる。生体膜を構成する主な物質であるリン脂質は、二本のアルキル鎖からなる疎水基と、親水基をもつ両親媒性物質である。生体膜はこのリン脂質の二分子膜を基盤として形成されており、疎水基同士を向かい合わせ、親水基が膜の両側の水相に向かっていている構造となっている。リン脂質の一方を疎水性の基板と考えると、両者の構造は非常に類似しており、二本鎖の界面活性剤からなる吸着単分子膜は生体二分子膜の機能を解明する 1 つのモデルとして大変興味深い。また、このように二本のアルキル鎖をもつ分子が、生体膜やベシクルといった安定な膜を形成することから、本研究では二本鎖界面活性剤の吸着単分子膜を調べた。

一方 Si の場合、単結晶を HF、NH₄F 水溶液で Si 酸化膜がエッチングされ、表面の Si 原子が水素で終端化し、かつ原子レベルで平坦な表面となることが知られている。そこで、この Si 基板に界面活性剤溶液を導入することによって、Si-H 表面の疎水性と、界面活性剤のアルキル鎖の疎水部分との相互作用で自己集積的に固液界面に単分子膜を形成することを試みた。

更に表面吸着の挙動に関して、金基板上に長鎖のアルキルチオールと短鎖のアルキルチオールまたは芳香族チオールとの共吸着を試みた。長鎖分子のみを化学吸着させた場合、金基板上では規則的な 3 × 3 R30° 構造などで吸着されることがよく知られている。また、共吸着させた場合は長鎖分子同士、短鎖分子同士が固まって吸着しドメイン構造をとることが知られている。このドメイン構造を制御することで特定の分子のみ電流応答を起こすような電極の作製が試みられている。しかし、自己集積を利用したドメインの制御、共吸着膜の構造ははっきりとわかっていない点が多い。そこで本研究では単結晶 Si を基板として利用し、その表面に長鎖分子として界面活性剤として知られているエーロゾル OT で修飾して、更に芳香族分子として 4-Cyanophenol を導入することによって共吸着させ、膜の構造や振る舞いを in-situ ATR-FTIR による測定によって解析を試みた。

3. 研究の方法

Si ウェーハは両面を鏡面研磨した単結晶 n 型 Si (111) (CZ ~ 500 cm) を使用した。この厚さ 0.5 mm のウェーハを 50 mm × 17 mm に切り出し、両端を 45° に鏡面研磨し ATR 測定用にプリズム状に加工した。前処理として Si の一般的な洗浄方法である RCA 洗浄を行った。まず conc. H₂SO₄ : 30 % H₂O₂ を体積比で 4 : 1 で混ぜた溶液中で 10 分間煮沸し、脱イオン水 (Milli-Q, 18 M Ω) で洗浄した。次に 5 % (体積比) HF に 5 分間浸漬して、脱イオン水で洗浄した。続いて 25 % NH₄OH : 30 % H₂O₂ : H₂O を体積比 1 : 1 : 5 の 80 ° に加熱した溶液中に 10 分間浸漬して脱イオン水で水洗した。HCl : H₂O₂ : H₂O を体積比 1 : 1 : 6 の 80 ° に加熱した溶液中に 10 分間浸漬して脱イオン水で水洗した。これらの操作で Si 表面の有機物や微粒子や金属イオンを除去した。最後に H₂SO₄ : H₂O₂ を体積比で 1 : 1 で混ぜた溶液中で 10 分間煮沸して Si 表面に化学酸化膜を形成し、脱イオン水で洗浄した。その後、Si 表面に付着している水を 99.999 % の N₂ で取り除いた。脱イオン水を循環させながら Si プリズムに入射角 45° で赤外光を入射し測定を行い、そのスペクトルを reference とした。次に 5 % HF 水溶液を循環させながらセル内に 10 分間流通し Si 表面を水素終端化し、脱イオン水で洗浄した。続いて 40 % NH₄F 水溶液を循環させながら 7 分間流通し Si 表面を原子レベルで平坦化し、脱イオン水で洗浄した。この段階で脱イオン水を循環させながら IR 測定を行った。続いて、有機単分子膜として 4-Cyanophenol 水溶液、二本のアルキル鎖を有する有機分子として界面活性剤として知られている 4-bis(2-ethylhexyl)sodiumsulfosuccinate ; Docusate Sodium Salt (ジ-2-エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム ; エーロゾル OT) 水溶液を循環させながら in-situ IR 測定を行った。実際の測

定は、4-Cyanophenol 水溶液のみを流通させた場合、エーロゾル OT と 4-Cyanophenol の混合水溶液を流通させた場合、エーロゾル OT 水溶液を流通させた後、4-Cyanophenol を導入した場合で in-situ FTIR 測定を行った。

4. 研究成果

4-Cyanophenol は疎水性の Si 表面には物理吸着するが、一方で Si 表面が酸化されて親水性の表面になって離れていく。また 4-Cyanophenol は Si の表面酸化を抑制する効果は少ないことから、Si 表面に吸着する際に強い 2 個の極性基によって水分子をともなって吸着して、その水分子が Si 表面を酸化している可能性が示唆された。エーロゾル OT の疎水性のアルキル鎖は、疎水性の表面である水素で終端化した Si 表面との相互作用により吸着していつているものと考えられる。

またエーロゾル OT と 4-Cyanophenol の混合溶液下では、エーロゾル OT の吸着による Si の表面酸化の抑制効果と、エーロゾル OT の吸着膜内に 4-Cyanophenol の膜が形成されることから、時間が経過しても Si 表面から脱着していかないと考えられる。しかし高濃度の 4-Cyanophenol の導入は、Si の表面酸化を促進するものと思われる。あらかじめエーロゾル OT により吸着膜を形成させておくと、その配向性は 4-Cyanophenol の導入によっても保たれており、吸着膜内への 4-Cyanophenol の侵入を阻害していると示唆される。

一方 Si 表面に様々な有機分子を修飾することで、新しい機能の誘起を試みている。ここでは、ジ-2-エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム(エーロゾル OT) 循環させることで、水素終端化した Si 表面の水溶液中での酸化抑制効果を観察した。in-situ による ATR- FTIR 測定を行ったところ、エーロゾル OT 水溶液の濃度が増加するに従って Si 表面への吸着が観察され、それに伴って Si-H 表面の酸化が抑制されていくことが示された。これはエーロゾルの Si 表面への被覆率の増加に従って、 H_2O による影響が緩和されるためであると思われる。また、この Si-H ピークに着目して純水のみを流通させたときの吸収スペクトルを見ると、流通時間と共に吸光度が減少する結果となり、Si-H が減少していき、酸化されていく様子が示されていると思われる。ところが、 1×10^{-4} M エーロゾル OT 流通中では、吸光度の減少が抑えられる結果となった。この傾向はエーロゾル OT 濃度が増加するほど顕著になり、この時の 3 種類のエーロゾル OT 濃度における Si-H ピーク面積に着目して、流通直後の 0 min の時の面積で規格化したときの流通時間の経時による Si-H ピーク面積比の経時変化では、エーロゾル OT 濃度が増加するに従って、Si-H ピーク面積比の減少は抑えられる結果を得た。これは、疎水性の Si-H 表面にエーロゾル OT 分子が吸着することにより Si 表面が水分子から保護され、このことから Si の表面酸化が抑制されたと考えられる。

また Si ウェーハは両面を鏡面研磨した単結晶 n 型 Si(111)を使用して、ATR 測定用にプリズム状に加工して、3 種類のエーロゾル OT 濃度における Si-H ピークを in situ 測定した。 1×10^{-4} M、 1×10^{-3} M、 1×10^{-2} M のエーロゾル OT 濃度における Si-H ピーク面積に着目すると、エーロゾル OT 濃度が増加するに従って減少した。これは、疎水性の Si-H 表面にエーロゾル OT 分子が吸着することにより Si 表面が水分子から保護され、Si の表面酸化が抑制されたと考えられる。AFM 像より、濃度が高くなると水素終端 Si 表面に界面活性剤が配向性よく吸着して、Si 表面への被覆率が増加して Si-H 表面の酸化が抑制されていくことが示されたと思われる。

以上のことから、4-Cyanophenol は疎水性の Si 表面には物理吸着するが、一方で Si 表面が酸化されて親水性の表面になって離れていくと考えられる。また 4-Cyanophenol は Si の表面酸化を抑制する効果は少ないことから、Si 表面に吸着する際に強い 2 個の極性基によって水分子をともなって吸着して、その水分子が Si 表面を酸化していることが示唆された。エーロゾル OT の疎水性のアルキル鎖は、疎水性の表面である水素で終端化した Si 表面との相互作用により吸着していつているものと考えられる。またエーロゾル OT と 4-Cyanophenol の混合溶液下では、エーロゾル OT の吸着による Si の表面酸化の抑制効果と、エーロゾル OT の吸着膜内に 4-Cyanophenol の膜が形成されることから、時間が経過しても Si 表面から脱着していかないと考えられる。しかし高濃度の 4-Cyanophenol の導入は、Si の表面酸化を促進するものと思われる。あらかじめエーロゾル OT により吸着膜を形成させておくと、その配向性は 4-Cyanophenol の導入によっても保たれており、吸着膜内への 4-Cyanophenol の侵入を阻害していると示唆される。

更に電位の変化による吸着単分子膜の変化は、FTIR スペクトルより open circuit、-700 mV、+700 mV の電位における吸着単分子膜による CH_x ピークを観察することで得た。open circuit と -700 mV では共に時間が経っても吸着分子及び Si 表面の状態は保持されることがわかり、一方 +700 mV の場合にはピークが大きく減少することがわかった。この減少の原因は、疎水性であった Si 表面が酸化されることによって、親水性の表面に変化が生じて疎水基で物理吸着していた界面活性剤が離れていくためであることが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Toshihito Ohtake and Ken-ichiro Iijima	4. 巻 7
2. 論文標題 Surface oxide protection of Si(111) in solution by the surfactant molecules	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology	6. 最初と最後の頁 61-68
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.4236/jsemat.2017.74006	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Toshihito Ohtake	4. 巻 9
2. 論文標題 Hydrogen generation by solar water splitting	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of Life and Environmental Science	6. 最初と最後の頁 64-65
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Toshihito Ohtake and Ken-ichiro Iijima	4. 巻 1
2. 論文標題 Development of methyl, ester and carbonyl terminated n-Si(111) electrode for photo-electrochemical cell	5. 発行年 2015年
3. 雑誌名 Proceedings of First International Conference on Science Engineering & Environment	6. 最初と最後の頁 231-235
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Toshihito Ohtake and Ken-ichiro Iijima	4. 巻 9
2. 論文標題 In Situ Imposing Bias ATR-FTIR Observation at Hydrogen Terminated Si(111) Electrode Surface-Modified with Adsorbed Monolayer	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology	6. 最初と最後の頁 29-37
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.4236/jsemat.2019.93003	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Toshihito Ohtake and Ken-ichiro Iijima
2. 発表標題 Observation of adsorbed surfactant molecules and organic molecules on hydrogen terminated Si(111) surface by in-situ ATR-FTIR
3. 学会等名 2017 International Conference on Artificial Photosynthesis (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Toshihito Ohtake and Ken-ichiro Iijima
2. 発表標題 Development of methyl, ester and carbonyl terminated n-Si(111) electrode for photo-electrochemical cell
3. 学会等名 First International Conference on Science Engineering & Environment (SEE-Mie2015) (国際学会)
4. 発表年 2015年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------