

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 10 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2015

課題番号：15K14161

研究課題名(和文) グラフェン/シリコン光電極による革新的水分解反応系の開発

研究課題名(英文) The graphene/silicon photoelectrode for solar energy conversion systems

研究代表者

杉村 博之 (Sugimura, Hiroyuki)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：10293656

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：シリコンは半導体電極材料として広く研究が進められてきた。しかし、水溶液中では容易に表面酸化することで、特性の劣化が課題となっていた。本研究ではグラフェン誘導体の透明性とガスバリア特性を活用した半導体光電極系の実現を目的とし、グラフェン誘導体固定化シリコン表面について調査を行った。酸化グラフェン分散液を水素終端化シリコン表面にスピンコートするだけで、化学結合を介した固定化が実現できている可能性を見出した。電流計測原子間力顕微鏡観察や電気化学測定から、固定化したシートが耐表面酸化被覆として有用であり、シリコンの光電気化学特性を阻害しないことを示した。

研究成果の概要(英文)：We immobilized the graphene derivatives, Graphene Oxide (GO), on the hydrogen-terminated Si(111) surface. Because of the gas barrier properties, the immobilized sheets are expected to be the protective coating against the surface oxidation, which forms the insulating silicon oxide layer. In this study, we studied graphene derivatives/Si interfaces by using X-ray photoelectron spectroscopy, atomic force microscopy, and electrochemical measurements. The preserved conductivity and electrochemical properties clearly showed the barrier properties of the sheet against oxidation.

研究分野：表面工学

キーワード：グラフェン 光電気化学 シリコン 表面処理 二次元材料

1. 研究開始当初の背景

グラファイト単層体であるグラフェンとその誘導体は高い電気伝導性と大きな比表面積を持つことから、電気二重層キャパシタなどへの応用を意識した電気化学測定がこれまでにに行われている。しかし、グラフェンを電極触媒として応用する研究については金属やカーボン電極上に担持した場合の研究がほとんどであり、光エネルギー変換への応用が期待される半導体電極/グラフェン系における検討は不十分であった。

半導体/溶液接合(半導体電極)を用いる太陽エネルギー変換の研究においては、高い効率と安定性を得るために、少なくとも以下の要件を満たす必要があることが知られている。

- (a) 半導体が太陽光を吸収できる大きさのバンドギャップを持つ。
- (b) 安価で無害な半導体である。
- (c) 電極反応速度が速い。(電極表面が電極反応に対して高い触媒能を持つ)
- (d) 電極が腐食されない・安定である。

これらの特徴を全て十分に満たす材料はこれまでに発見されておらず、欠点を表面処理で克服する研究が進められてきた。半導体電極の1つとして研究されているシリコンの場合を例に挙げる。シリコンのバンドギャップは約1.2 eVであり、(a)(b)については特に優れている。しかし、(c)(d)については不利であり、表面修飾による性能向上が必須である。特に、水溶液中では容易に表面酸化され、絶縁性の酸化シリコンが形成することで活性が低下する。その対策として、シリコン表面を有機分子修飾することで、安定性の向上が図られた。しかし、電子移動反応が遅くなるという問題が残されていた。

グラフェン誘導体の一種である酸化グラフェン還元体(rGO)はシート面内に欠陥を多く持ち電子移動活性が高いだけでなく、シリコンの表面酸化を抑制できると考えている。近年、化学気相成長法にて作製したグラフェンをシリコンに接合することで、表面酸化の抑制が報告されている。酸化防止効果はグラフェンが持つ優れたガスバリア性に由来すると考えられている。rGOをシリコン表面に固定化した光電極は前述の課題(c)(d)を同時に克服することが期待される。

rGOを作製する既報のGO還元プロセスの問題点として、高温(1000°C以上)プロセスである事、有害な還元試薬(ヒドラジン)を必要とする事など、安全かつ簡便にrGOを作製する事が困難である事がある。当研究室ではGOに真空紫外(VUV)光を照射する新たな還元プロセスを発見した。有害な還元試薬を用いず、室温で実施可能な、簡便かつ省エネルギー手法である。室温プロセスのため、シリコン表面の熱酸化を抑制できることも有利な点である。一方、本rGO作製プロセスはトランジスタなどの電子デバイスへの直接的な応用

を視野に入れていたことから、半導体電極、さらには光エネルギー変換への応用に向けてはさらなる学術・技術基盤開発が求められてきた。

2. 研究の目的

本研究では、上記背景のもと、rGOを半導体電極であるシリコン表面に化学結合を介して固定し、高反応活性と耐久性を両立した光電極の創製を目的とした。その実現のためには、(1)光還元により作製したrGO/Si電極の表面物性解析と(2)rGO/Si電極を用いた光電気化学特性解析の2点が必要である。本研究課題ではこれら2点について研究を進めた。

3. 研究の方法

本研究ではシリコン表面に固定化するグラフェン誘導体としてHammers法で作製した酸化グラフェン(Graphene oxide: GO)を用いた。GO分散液を水素終端化シリコン表面にスピコートすることでGO/Si基板を作製した。シリコン基板は(111)単結晶をフッ化水素酸とフッ化アンモニウム水溶液にて表面酸化物をエッチングすることで水素終端化した。担持量はGO分散液の濃度とスピコートに用いる分散液の体積で制御した。スピコート後に表面の物理吸着物を除去するため、超純水で超音波洗浄した。

次に、GOを担持した水素終端化シリコン表面に窒素中で紫外光を照射することで表面に担持したGOを還元した。光照射後に超純水中で超音波洗浄することでrGO/Si試料とした。作製したGO/Si試料と光還元した試料の化学状態はX線光電子分光法(XPS)を用いて評価した。グラフェン誘導体/シリコン接合の電気特性は電流計測原子間力顕微鏡(C-AFM)を用いて評価した。作製したグラフェン誘導体担持シリコン電極の光電気化学特性はサイクリックボルタンメトリー(CV)を用いて評価した。

4. 研究成果

図1にGOをスピコートすることで作製したGO/Si試料のAFM表面形状像とC1s領域のXPSスペクトルを示す。10 μm四方のAFM像(図1a)から水素終端化シリコン表面にシートを観察することができた。シートの厚みはラインプロファイルより約1 nmであることから、単層のGOシートが水素終端化シリコン表面に担持していることが示唆された。拡大像(図1a₁)ではGOと考えられるシート面内とシートに覆われていない領域の両方にステップテラス構造が観察できた。ステップテラス構造はシリコン(111)単結晶のミスカット角に由来するものであり、水素終端化シリコン表面で観察できる構造と同様である。このことからGOは固い板状に担持されているのではなく、柔軟性があり、基板に密着していることが示唆された。

C1s 領域の XPS スペクトルでは GO 分散液をスピコートした試料では 285.0 eV と 286.6 eV 付近にピークが観測された。285 eV 付近のピークは炭化水素に帰属され、286.6 eV 付近のピークは酸素と結合している炭素種（酸素含有基）由来のピークであることから、GO が新たに吸着したことが示唆された。XPS 測定結果と AFM 観察で得られたシート状構造から表面に確認できるシートは GO であることが裏付けられた。以上より、超音波洗浄後にもかかわらずシリコン基板上に GO が存在することから、水素終端化シリコン上に GO を固定化することに成功した。対照実験として、90 nm の熱酸化シリコン膜を作製した基板上に GO を担持した系を検討した。超音波洗浄前には光学顕微鏡にてシートの担持を確認できたが、超音波洗浄後にほとんど剥離したことが明らかとなった。よって、GO は水素終端化シリコン上に物理吸着しているのではなく、化学的に結合している可能性が示唆された。

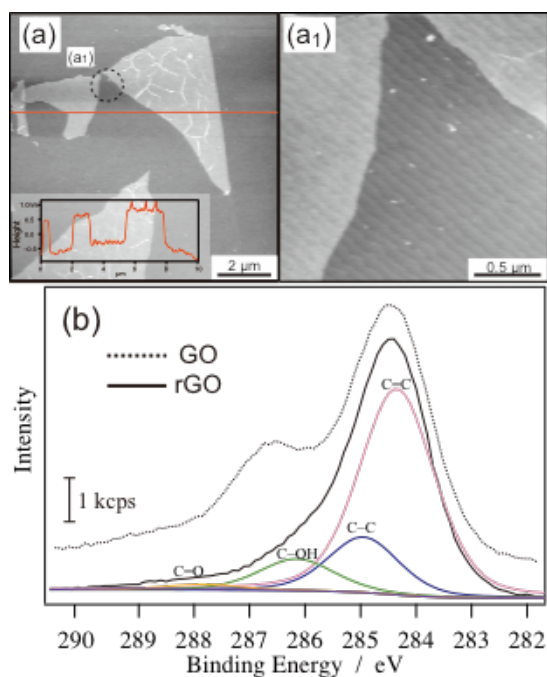


図 1 (a) GO/Si 試料表面の AFM 像。(a₁)はシート状構造の拡大図。(b) GO 担持試料と UV 照射により還元した rGO/Si 試料の XPS C1s スペクトル。各結合種をピーク分離することで UV 照射後の試料では酸素含有量が減少しており、還元していることが示された。

シリコンと GO シートの化学結合についてはこれまでに当研究室にて報告されてきたシリコン直接結合型自己集積化単分子膜(SAM)と同様な反応機構が考えられる。GO はグラファイト粉末の酸化プロセスにより作製することでシート面内にエポキシ基、ヒドロキシ基などが多く含まれていることが知られている。ヒドロキシ基やアルデヒド基と水素終端化シリコンは UV 照射条件では化学結合を形成することが報告されている。GO と水素終端化シ

リコンの反応も類似のメカニズムが考えられる。しかし、GO シート面内に多く含まれているエポキシ基と水素終端化シリコンの反応については知見が得られていなかった。そこで、1,2-epoxyalkane 分子をモデル系として用いて水素終端化シリコンとの反応性を検証した。UV 照射条件で作製した試料表面の分析から単分子膜形成が示唆された。特に最表面が密にメチル終端されていることが水滴接触角測定より明らかになったため、エポキシ基と水素終端化シリコンが反応していることが示唆された。本結果は GO が水素終端化シリコンと反応することで化学結合を形成しているという考察と矛盾しない。

UV 照射後の試料についての XPS 測定結果を図 1b (実線) に示す。UV 光を GO/Si 試料に照射することで、286 eV 付近に存在する酸素含有基由来のピークが減少し、284.4 eV 付近のピークが占める割合が増加した。酸素と結合している炭素種が除去されたことから、光照射によって GO が還元されたことが示唆された。加えて、低エネルギー側のピークは sp² 混成している炭素に由来していることから、光還元によって π 共役している炭素原子の割合が増加していることも示唆された。

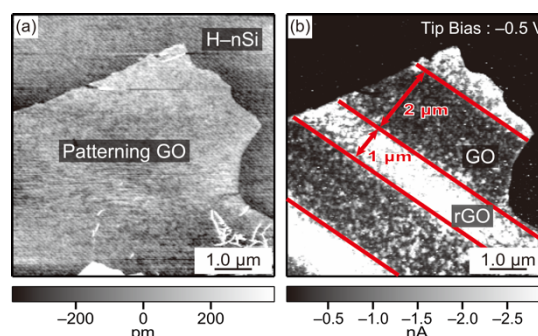


図 2 遮光部 2 μm、露光部 1 μm のフォトマスクを介して UV 照射を行うことでパターンニングした GO/Si 試料の C-AFM 測定結果。(a) トポ像。(b)電流像

基板表面に固定したシート内の π 共役系はシートの電気伝導特性に対して本質的である。シリコン基板に固定した GO, rGO シートの電気特性を調べるために、試料の電流計測原子間力顕微鏡 (C-AFM) 観察を行った。その結果、シートで覆われている部分は周囲の水素終端化シリコンが露出している領域に比べ、より低抵抗であることが示唆された。水素終端化シリコン表面は大気中で放置すると、酸化されることから、シートに被覆されていない領域は表面酸化により、絶縁体の酸化シリコンが形成していると考えられる。また、シートにて覆われている領域はシリコンの酸化が抑制されているため、より多くの電流が検出できたと考えられる。GO に比べて rGO を観察した場合はより低抵抗であることが示唆されたが、カンチレバーや基板ごとの誤差の影響を考慮すると、定量的な比較は単純では

ない。そこで、フォトマスクを介した光照射を行うことで、シート面内に GO と rGO 領域を作製した。パターンング試料表面の C-AFM 像を図 2 に示す。図 2b の電流マッピング像にて、GO シート上にライン状のコントラストが得られた。この結果から、GO 面内に高抵抗(非照射領域: GO)と低抵抗(照射領域: rGO)領域を明確に作り出すことができた。パターンング試料表面でも GO 上よりも rGO 上の方が電気伝導性は高いことが明らかとなった。光還元が電気伝導特性の向上に寄与することが裏付けられた。

これまでの結果から、GO や rGO が被覆している部分では電気伝導性が保たれることが明らかになった。これは GO, rGO が水素終端化シリコンの酸化防止膜として機能していることを示唆している。酸化防止の機能を水溶液中にて同様に発揮できれば、シリコンの光電気化学特性が向上する可能性がある。そこで、各試料の光電気化学特性を調査した。P 型シリコン基板を用いて行った CV 測定結果を図 3 に示す。暗室条件では掃引した電位領域でほとんど電流が流れなかったのに対して、可視光を照射した時には電圧を負に印加した時に光電流が流れた。光電流の大きさは各試料で大きな差は得られなかった。このことはシリコン表面に固定化した GO や rGO がキャリア移動に対して障壁にならないことを示唆しており、C-AFM で得られた電気伝導特性とも一致している。

還元電流が流れるメカニズムについては、シリコン内に生じたフォトキャリアが電荷分離し、電子がシリコン表面に達することで、水素発生反応を生じさせることが考えられる。実際に、測定後に基板表面には気泡が生じていたことから、妥当であると考えられる。

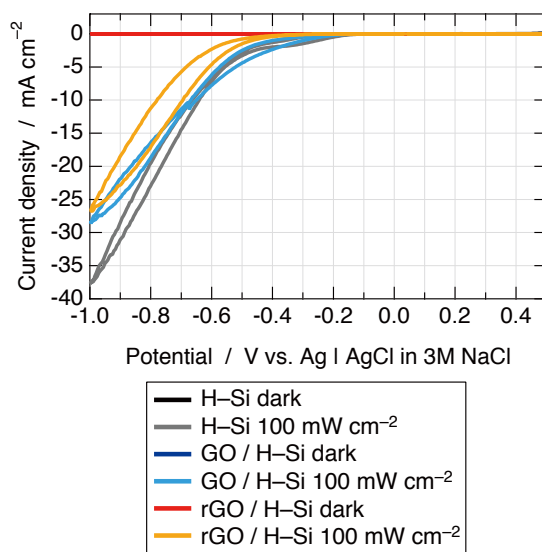


図 3 p 型 Si(111)基板を用いて作製した H-Si, GO/Si, rGO/Si の暗室条件下または可視光照射下での CV 測定結果。光照射条件では負電位において光水素発生に由来する還元電流が流れている。

シリコン電極を光水素発生に用いるためには表面酸化に対する耐久性に課題がある。GO や rGO の水溶液中における酸化防止機能について明らかにするため、電位サイクルを繰り返して、光電流量の変化を見た。その結果、水素終端化シリコン電極では数サイクルで光電流が減衰するのに対し、GO, rGO 被覆電極では減衰が 100 サイクルの範囲では抑えられることが明らかになった。特に rGO 被覆電極では最初の電位サイクル時に得られた光電流が 100 サイクル後も同様であり、優れた耐久性が示唆された。

現在、被覆しているグラフェン誘導体の電子状態や化学状態による影響などを調べることでさらなる特性向上に向けた検討を進めている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- (1) Ahmed I. A. Soliman, Sho Kokufu, Toru Utsunomiya, Takashi Ichii, and Hiroyuki Sugimura, "Photochemical Preparation of Alkoxy Self-Assembled Monolayers on Si from 1,2-Epoxyalkane Molecules" *Chem. Lett.* **45**, 561 (2016).
- (2) Yudi Tu, Toru Utsunomiya, Takashi Ichii, and Hiroyuki Sugimura, "Vacuum-Ultraviolet Promoted Oxidative Micro Photoetching of Graphene Oxide" *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 10627 (2016).

[学会発表] (計 6 件)

- (1) Yudi Tu, Sho Kokufu, Toru Utsunomiya, Takashi Ichii, and Hiroyuki Sugimura, "Photochemical Immobilization of Graphene Oxide onto Hydrogen Terminated Silicon", 13th European Conference on Molecular Electronics, 2nd Sep., 2015, Strasbourg, France.
- (2) 國府 翔, 屠 宇迪, 一井 崇, 宇都宮 徹, 杉村 博之, 酸化グラフェンの水素終端化シリコン基板への固定化とその光電極特性, 2015 年電気化学秋季大会, 2015 年 9 月 12 日, 埼玉工業大学 (埼玉県)
- (3) 國府 翔, 屠 宇迪, 一井 崇, 宇都宮 徹, 杉村 博之, 水素終端化シリコン基板と酸化グラフェンの界面化学反応と電子移動特性, 平成 27 年度第 3 回材料化学研究会・鉄鋼プロセス研究会合同研究会, 2015 年 12 月 7 日, 大阪府立大学 (大阪府).
- (4) Sho Kokufu, Yudi Tu, Takashi Ichii, Toru Utsunomiya, and Hiroyuki Sugimura, "Immobilization and Photoreduction of Graphene Oxide on Hydrogen-Terminated

Silicon”, Pacifichem 2015, 18th Dec., 2015,
Honolulu, Hawaii, USA.

- (5) 國府 翔, Harshal P. Mungse, 宇都宮 徹,
一井 崇, Om P. Khatri, 杉村 博之, 水素
終端化シリコンへの酸化グラフェンの固
定化による高潤滑表面の作製, 表面技術
協会第 133 回講演大会, 2016 年 3 月 22
日, 早稲田大学 (東京都).
- (6) 國府 翔, 宇都宮 徹, 曾我 正寛, 寶 雄也,
一井 崇, 杉村 博之, グラフェン誘導体被
覆シリコン電極の電子移動特性, 電気化
学会第 83 回大会, 2016 年 3 月 31 日, 大
阪大学 (大阪府).

[その他]

学会発表(3)を行った國府 翔が優秀発表賞
を受賞

ホームページ等

<http://www.nsa.mtl.kyoto-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

杉村 博之 (SUGIMURA HIROYUKI)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：10293656

(2)研究分担者

宇都宮 徹 (UTSUNOMIYA TORU)

京都大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：70734979