

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 29 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K17801

研究課題名(和文) 光電気化学表面力装置を用いた界面光電子移動へのイオン吸着効果の解明

研究課題名(英文) Ion adsorption on the photoelectrode studied using photoelectrochemical surface forces apparatus

研究代表者

粕谷 素洋 (Kasuya, Motihoro)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：00582040

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：電極表面間距離を制御しながら光照射が可能な電気化学表面力装置を構築した。有機光触媒として研究例のあるフタロシアニンと3,4,9,10-ペリレン四酢酸ビスベンズイミダゾールの積層膜について表面力測定可能な平滑表面の調製方法を検討し、二乗平均粗さ2 nm程度の表面の調製に成功した。調製した膜電極表面間の表面力測定を、構築した装置により測定し、水酸化カリウム水溶液中における相互作用力測定が可能であることを確認した。観測された相互作用力は距離の増加に伴って指数関数的に増加し、その減衰長は溶液塩濃度から算出されるデバイ長と一致することが分かった。表面力測定に使用した電極の光電流挙動についても確認した。

研究成果の概要(英文)：Photoelectrochemical surface force apparatus was constructed for studying surface potential, charge density, and ion adsorption on the photoelectrode. We prepared a smooth film of photo-organic semiconductor, phthalocyanine and 3, 4, 9, 10-perylene tetraacetate bisbenzimidazole, which showed photocatalytic properties in water. The surface force measurement between the surfaces of the film electrodes in the aqueous electrolyte solution was performed using the constructed apparatus. The observed interaction forces increases exponentially with increasing distance and its decay length consisted in Debye length, which calculated from the electrolyte concentration of the sample solution. This result indicated that observed interaction was attributed to electric double layer forces and the surface charge of the electrode was due to electrolyte ion adsorbed on the electrodes. Photocurrent behavior of the electrodes used for surface force measurement was also observed.

研究分野：界面化学, 光化学

キーワード：表面・界面 表面力装置 光電子移動 電気化学 イオン吸着 有機太陽電池 有機半導体光触媒

1. 研究開始当初の背景

エネルギー問題解決の一翼を担うと期待されて近年、盛んに研究されている太陽電池や光触媒において、光励起に伴う界面の電子移動は最も重要な素過程の一つであり、その制御は高効率化に欠かせない。このような電極反応の制御には、界面における電気二重層におけるイオン挙動とその反応への影響の理解が必須である。またこれらの電気化学デバイスで用いる電極は高効率化のためにナノ構造をもつものが主に用いられているが、ナノ空間におけるイオン挙動が電極反応にどのように影響するかも重要である。

これまで申請者は、電気化学表面力装置(図1)を用いて電極の表面電位・電荷密度およびイオン吸着を定量的に評価してきた(Langmuir, 2014, 30, 7093.)。電気化学表面力装置は電位を制御した電極表面間の相互作用を直接測定する手法であり、観測される電気二重層斥力から定量的な特性評価が可能である。本装置により申請者は、金電極やフェロセン修飾電極のイオン吸着の評価を行ってきた。図2にフェロセン修飾電極の結果の一例を示す。酸化反応に伴ってフェロセンと対イオンが会合し、その会合度がイオン種により異なることが電気二重層斥力として観測でき、Poisson-Boltzmann 方程式によるフィッティングで定量的に表面電位・電荷密度およびイオン会合度のイオン種による違いを評価できた(Langmuir, 2014, 30, 7093)。また申請者は蛍光分光表面力装置を用いて、帯電表面間において表面間距離がナノメートルオーダーではイオンが濃縮されることを見出している(Chem. Lett. 2012, 41, 1282)。

さらに申請者は光電子移動反応のダイナミクスを高感度分光法を駆使して明らかにしてきた。色素増感太陽電池の主要構成要素である色素を吸着させた酸化チタンナノ粒子膜において、色素から酸化チタンへの電子注入・再結合ダイナミクスや収率を観測し、電解質溶液における溶媒や添加物が電子移動反応に与える影響を明らかにしてきた(J. Phys. Chem. C, 2009, 113, 20738)。

これらの研究経験を基に、申請者は光電子移動反応のための修飾電極におけるイオン吸着の電気化学表面力装置による評価と、同

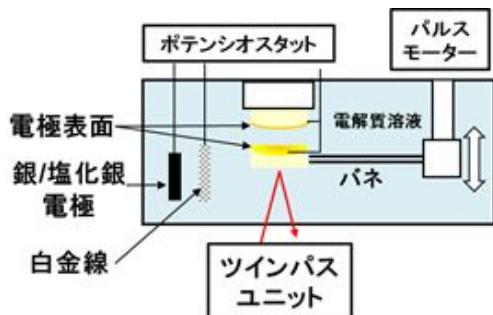


図1 電気化学表面力装置の模式図

装置内における表面間距離制御下での光電子移動反応挙動の分光手法による観測により、光電子移動反応へのイオン吸着の影響の解明が可能になるという着想を得た。

2. 研究の目的

本研究では、光電気化学表面力装置を構築し、電極界面におけるイオン吸着の光電子移動反応への効果の解明し、効率的な光電気化学反応のための界面設計指針を得ることを目指す。具体的な研究課題は次のようである。

1) 光電気化学用電極界面における表面電位・電荷、イオン吸着の評価

光電子移動反応に用いる電極界面に表面力測定を適用し、表面電位・電荷密度・イオンの吸着等について定量的に評価する。

2) 表面間距離を制御した空間内における光電子移動反応へのイオン吸着・濃縮の評価

光電気化学表面力装置内で光電子移動反応を表面間距離が制御された空間内で誘起し、その反応収率やダイナミクスを光電流・蛍光寿命測定からそれぞれ調べ、1)で得たイオン吸着挙動と合わせて電極界面のイオン吸着・濃縮との相関について調べる。

3) 光電子移動反応系における還元剤の反応への表面電荷・イオン吸着の効果の解明

光電子移動反応により電流を生じさせる場合に必要還元剤と電極表面の分子との反応系について、表面電荷密度・イオンの吸着の効果調べる。

界面光電子移動において、電極界面近傍に存在するイオンは電極や吸着分子の電子状

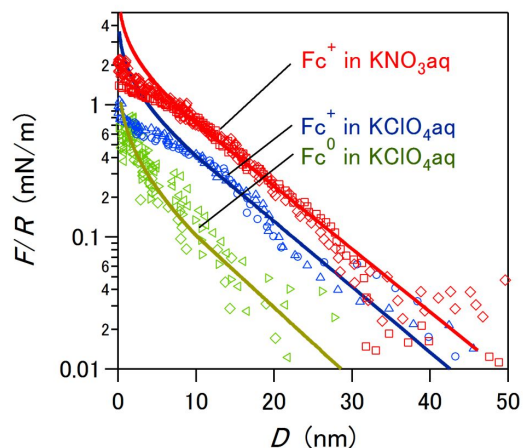


図2 フェロセン修飾電極表面間の表面力曲線と Poisson-Boltzmann 方程式によるフィッティング

態に影響するため、電極反応制御の重要な要素である。このようなイオンの挙動解明は、電子移動の関わる基礎研究分野（光化学、電気化学、触媒）での重要性に加えて、太陽電池や光触媒の高効率化において重要な反応素過程の制御の指針を与えるものであり、大きな波及効果が期待できる。例えば色素増感太陽電池用いられる電子移動系については、電解液に存在する種々のイオンが電子移動挙動に影響することが既にいくつかの国内外のグループから報告されており、イオン吸着の影響が示唆されている(例: Furube ら *J. Phys. Chem. C* 116, 20213 (2012), 業績リスト 21)。しかしながら、これらの系でイオン吸着を定量的に評価して光電子移動への影響を議論した報告はない。

電極におけるイオン吸着の定量的な評価は水晶共振振動子(QCM)やラマン分光等の手法で試みられている (Valinius ら *Langmuir* 20, 6631 (2004), Uosaki ら *Langmuir* 8,1385 (2004)) が、前者は吸着イオンに対する水和をも同時に検出するため正確な測定が難しく、後者はプラズモンによる表面増強を利用するため定量性に問題がある。また電気化学 STM や AFM による評価も行われているが、これらの手法では主に観測が容易な周期構造を対象としており、定量的な観測を広範な条件で行っていない (例: Itaya, *Prog. Surf. Sci.*, 58, 121 (1998))。電気化学表面力装置はこれを精密に定量可能であるのに加えて、他手法では直接的な見積もりが困難な表面電位・電荷密度が評価可能な手法であり、これを光電子移動反応系の評価に用いるのが本研究の独自性である。

3. 研究の方法

本研究では、光電子移動反応に対するイオン挙動の影響の解明を目指す。具体的には、典型的に光電子移動反応に用いられるルテニウム錯体修飾電極におけるイオン吸着を表面力測定によりイオン種を変えて評価する。また、電極界面で光反応誘起や分光測定が可能な光電気化学表面力装置(図 3)を構築し、光電子移動系について光電流測定および蛍光寿命測定を行い、反応挙動の変化を調べてイオン吸着の影響について議論する。さらにこの反応系に含まれる還元剤について異なる電荷をもつものを比較し、イオン吸着の効果について明らかにし、光電気化学反応の高効率化の指針を得る。

具体的には以下のような項目である。

(1) 光電子移動用電極界面におけるイオン吸着の評価

光電子移動反応に用いられる修飾電極について、電気化学表面力装置を用いて電極間の相互作用を測定して、表面電位・電荷密度、イオンの吸着を電解液中のイオン種を変えて定量的に評価する。前述の通り(図 2 参照)、

本研究の予備的なデータとしてフェロセン修飾電極についてイオンの吸着挙動の対イオン種依存性について既に評価している。これと同様の手法を光電気化学用の修飾電極について適用して評価を行う。

(2) 光電気化学表面力装置の構築

現有の蛍光分光表面力装置に電位制御・電流計測が可能な電極表面が使用可能な電気化学制御部を組み込み、電極-透明基板表面間に可視光レーザーを照射し、光電子移動反応由来の電流測定が可能な光電気化学表面力装置(図 3)を作製する。

(3) 光電子移動電極と還元剤の反応におけるイオン吸着の影響

(2)で作製した光電気化学表面力装置内に光電子移動反応に用いられる修飾電極を設置し、還元剤水溶液中で光励起して電子移動反応を誘起し、反応挙動を調べる。得られた反応挙動と(1)で評価したイオン吸着との関係について調べる。

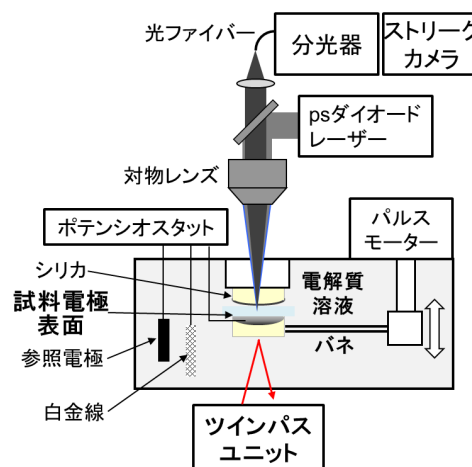


図 3 光電気化学表面力装置の模式図

4. 研究成果

電極表面間距離を制御しながら光照射が可能な電気化学表面力装置を構築した。また、有機光触媒として研究例のあるフタロシアニンと 3,4,9,10-ペリレン四酢酸ビスベンズイミダゾールの積層膜について表面力測定可能な平滑表面の調製方法を検討し、二乗平均粗さ 2 nm 程度の表面の調製に成功した。

さらに調製した膜電極表面間の表面力測定を、構築した装置により測定し、水酸化カリウム水溶液中における相互作用力測定が可能であることを確認した。観測された相互作用力は距離の増加に伴って指数関数的に増加し、その減衰長は溶液塩濃度から算出されるデバイ長と一致することから、表面電位・電荷密度を見積もるのに必要な電気二重層斥力を観測できることが分かった。積層膜

を構成する分子自体が電荷をもたないことから考えて、ここで観測された電気二重層斥力から得られる電荷密度はすべてイオン吸着に由来するものと考えられる。

加えて、この電気二重層斥力の大きさを可視光照射の有無で評価したが、両者に差が観測されないことから、光反応による表面電位の変化はないことが分かった。

さらに表面力測定に用いた光電気化学反応挙動を確認するために、3 極式の電気化学セルに積層膜を作用極として組み込み、水酸化カリウムおよび過酸化水素カリウム水溶液中でサイクリックボルタメトリーを行い、光照射による電流値の変化を確認した。いずれの電解質水溶液の場合でも、光照射による電流の増幅を確認できた。また犠牲試薬として還元剤であるアルキルチオール系の分子を添加することで光電流が増幅されることも確かめた。

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 5 件)

Motohiro Kasuya, Kazuhito Tomita, Masaya Hino, Masashi Mizukami, Hiroyuki Mori, Seiji Kajita, Toshihide Ohmori, Atsushi Suzuki, and Kazue Kurihara, Nanotribological Characterization of Lubricants between Smooth Iron Surfaces. *Langmuir*, 9, 6591-6598 (2017) 査読有.

(DOI: 10.1021/acs.langmuir.7b00148)

Shunya Ito, Motohiro Kasuya, Kazue Kurihara, Masaru Nakagawa, Nanometer-Resolved Fluidity of an Oleophilic Monomer between Silica Surfaces Modified with Fluorinated Monolayers for Nanoimprinting. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9, 6591-6598 (2017) 査読有.

(DOI:10.1021/acsami.6b15139)

Motohiro Kasuya, Tsukasa Sogawa, Takuya Masuda, Toshio Kamijo, Kohei Uosaki, Kazue Kurihara, Anion Adsorption on Gold Electrodes Studied by Electrochemical Surface Forces Measurement, *J. Phys. Chem. C*, 120, 15986-15992 (2016) 査読有.

(DOI:10.1021/acs.jpcc.5b12683)

水上雅史, 粕谷素洋, 栗原和枝 基礎科学と技術をつなぐ先端計測技術の開発 潤滑経済,617,12-21(2016.9) 査読無.

Xuetao Shi, Serge Ostrovidov, Yihua Zhao, Xiaobin Liang, Motohiro Kasuya, Kazue Kurihara, Ken Nakajima, Hojae Bae, Hongkai Wu, Ali Khademhosseini, Microfluidic Spinning

of Cell-Responsive Grooved Microfibers, *Adv. Funct. Mater.* 25, 2250-2259 (2015) 査読有.

(DOI: 10.1002/adfm.201404531)

[学会発表](計 9 件)

粕谷素洋, 多様な材料表面間の閉じ込め液体の特性評価 日本化学会第 97 回春季年会 慶応大学日吉キャンパス(横浜市), (2017/3/19), 特別企画講演.

佐野優花, 齋藤由布子, 粕谷素洋, 栗原和枝, 蛍光分光表面力装置を用いた固-液界面の pH 評価における電解質の効果, 第 67 回コロイドおよび界面化学討論会, 北海道教育大学(旭川市), (2016.9.22-2016.9.24).

Motohiro Kasuya, Characterization of Electrode-Electrolyte Interfaces Using Electrochemical Surface Forces Apparatus, *Advanced Materials...Scientific & Engineering Challenges*, Melbourne, Australia (2016.5.9-2016.5.11). Invited talk

久保田大樹, 粕谷素洋, 栗原和枝, 電気化学表面力装置を用いたナノ空間における電極反応の評価, *多元物質科学研究所研究発表会*, 東北大(仙台市), (2015.12.22).

粕谷素洋, 電気化学表面力装置による電極-電解液界面の特性評価, 2015 年真空・表面科学合同講演会 第 35 回表面科学学術講演会 第 56 回真空に関する連合後援会, つくば国際会議場(つくば市), (2015.12.1-2015.12.3), 招待講演.

佐野優花, 齋藤由布子, 粕谷素洋, 栗原和枝, Evaluation of pH at the mica-water interface using SFA apparatus fluorescence spectroscopy, *平成 27 年度化学系学協会東北大会*, 弘前大学(弘前市), (2015.9.12-2015.9.13).

粕谷素洋, 走川司, 増田卓也, 魚崎浩平, 栗原和枝, 金電極におけるアニオン吸着の表面電荷に対する影響の電気化学表面力装置による評価, 第 66 回コロイドおよび界面化学討論会, 鹿児島大学(鹿児島市) (2015.9.10-2015.9.12).

粕谷素洋, 栗原和枝, フェロセン修飾電極におけるイオン対形成の電気化学表面力装置を用いた定量的評価 *ナノ学会第 13 回大会*, 東北大(仙台), (2015.5.11-2015.5.13).

佐野優花, 齋藤由布子, 粕谷素洋, 栗原和枝, 蛍光分光表面力装置を用いた固-液界面の pH 評価, *ナノ学会第 13 回大会*, 東北大(仙台市), (2015.5.11-2015.5.13).

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

粕谷素洋、TBS テレビ「未来の起源」に出演
2016年7月24日放送。

ホームページ等

<http://www.tagen.tohoku.ac.jp/labo/kurihara/index.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

粕谷 素洋 (KASUYA, Motohiro)

東北大学多元物質科学研究所・助教

研究者番号：00582040

(2)研究分担者

なし ()

研究者番号：

(3)連携研究者

なし ()

研究者番号：

(4)研究協力者

なし ()