

令和 4 年 5 月 6 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2021

課題番号：18K13784

研究課題名（和文）光電気化学反応における触媒/溶液界面構造の解明と制御

研究課題名（英文）The role of photocatalyst/electrolyte interface structure in photocatalytic process

研究代表者

佐藤 正寛 (Sato, Masahiro)

東京大学・大学院工学系研究科（工学部）・講師

研究者番号：40805769

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）：本研究では、雰囲気光電子分光(XPS)および、第一原理計算によって、光触媒/電解液界面を解析した。第一原理モデリングに関しては光触媒の動作環境下の界面を過剰電荷を含んだ界面の計算によって模擬する方法を提案した。また、同手法を用いて予測した光触媒/電解液界面構造の時間発展をモデル化し、雰囲気XPS実験結果と比較した。その結果、界面の幾何構造のみならず、その電子構造(電子準位接続)が第一原理計算によって予測されたとおりになっていることを示すことができた。また、表面改質したものに関する検討も行い、表面改質による表面幾何構造および界面電子準位接続への影響を明らかにすることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

界面のような複雑な系に関して、第一原理計算はいまだに現象の説明に利用されることが多いが、本研究では界面構造さらにはその時間発展を第一原理計算によって予測し、これを実験的に確認できたことは意義深い。これによって界面を反応場とする触媒材料を筆頭とする多岐にわたる材料を計算機の上で設計することが期待される。また、本研究では、動作環境を模擬した計算を行ったことも、実デバイスの設計に役立つと考えられる。また、本研究で明らかになった界面の幾何構造と電子準位接続の関係は界面・表面物性の研究にとって有益である。

研究成果の概要（英文）：In this study, the evolution of the n-GaN(0001) surface geometric structure and the corresponding band bending (a key parameter that describes the surface electronic structure of a semiconductor) is predicted from first-principles calculations and confirmed by ambient pressure X-ray photoemission spectroscopy (AP-XPS) measurements. Overall, the AP-XPS results are in good agreement with the predictions, and we discuss the possible origin of the difference in the band bending of H₂O- and O₂-adsorbed surfaces. The combined theoretical and experimental approach provided an atomistic understanding of the interaction between the GaN surface and ambient species.

研究分野：電気工学

キーワード：光触媒 光電極 第一原理計算 雰囲気XPS 界面

1. 研究開始当初の背景

現在は持続可能なエネルギー社会を構築するため、あるいはエネルギー安全保障の観点から、特に先進各国において、半永久的に利用することができる再生可能エネルギーの普及が促進されている。通常、再生可能エネルギーは電気エネルギーとしてとりだされるが、電気エネルギーは利用しやすい反面、貯める、あるいは長距離運搬するのは容易ではない。そこで、余剰な電力あるいは太陽光エネルギーを化学的エネルギー(とりわけ工業的な価値が高く、利用しやすい水素)へ変換することが検討されてきた。持続可能なエネルギー源として注目される水素であるが、水素の製造コストが高いことが最も大きな問題の一つである。この問題を解決するには水から水素を取り出すための「より良い」(効率の高い・環境調和性の高い・選択率の高い・寿命が長いなど、結果的にライフサイクルコストの低い)光触媒・光電極の開発が不可欠である。光触媒は40年以上にも亘って[1]探索され続けてきたこともあり、種々の光触媒の合成方法・助触媒の担持技術が開発され、様々な触媒が意のままに作成できるようになってきた。ただ、材料の組み合わせ・混合比、表面・光触媒/助触媒界面の修飾などパラメータが多いにも関わらず、虱潰し的に光触媒の開発(探索)が行われているのが現状である。最近光触媒の開発のペースが上がっているとはいえ、光触媒を用いた効率的な水素製造の早期実現を目指すためには、経験則や偶発的要素に頼る点の多かった絨毯爆撃的な材料開発手法に理論的な材料特性予測を取り入れた、より体系的な材料開発を行う必要があると考えられる。

光触媒による水分解の効率に関する理論的な研究は、限られた系の理想的な条件に関するものにとどまっている[2]。さらに、これらの研究で報告されている理論効率と実験的に得られる効率は2倍以上の違いがある。この差異の最も大きな要因は、実際の系には界面準位が存在することである。界面準位はその存在によって電子準位のピンニング(ピン止め)などによってバンドアラインメントに大きな影響を与えるだけでなく、界面準位を介した電荷移動(電荷の再結合・電解液との電荷の授受)が光触媒反応に寄与すると指摘され始めてきた[3]。しかしながら、半導体(光触媒)/電解液界面の電子構造に関しては不明な点が多い。

一般に異種材料界面は測定も計算機シミュレーションによるモデリングも困難で、理解が不十分であるにも関わらず、デバイスの性能を支配することが多い。光触媒による水分解反応に関しては図1に示されるように、半導体/電解液界面の(a)幾何構造(電解液中の分子が半導体にどのように吸着するか)、(b)電子構造(バンドアラインメント・界面準位の存在・半導体側のバンド曲がり・溶液側の永久双極子の配向など)が良くわかっていないため、水分解反応に関係する(c)電荷移動素反応(バンド端から電荷が移動するのか、あるいは局在準位間で電荷移動が起きるのか)も十分に理解されていない。つまるところ、半導体/電解液界面の幾何・電子構造が明らかになっていないため、ミクロなレベルからの水分解反応の理解が進まず、結果として適切な材料界面の制御や材料の選定が行えていないのである。

[1] A. Fujishima and K. Honda, Nature, 238, 37-38, (1972)

[2] K. T. Fountaine et al., Nat. Commun., 7, 13706, (2016)

2. 研究の目的

本研究は *in situ* (光電気化学反応が起きる環境における*)光触媒/電解液界面の幾何構造・電子構造の測定法を開発し、測定結果と第一原理計算によるモデリングの比較を通じてミクロなレベルから水分解反応を理解することを主な目的とする。最終的には得られた知見をもとに水素の生成効率を向上させた光触媒の開発指針を示すことも視野に入れている。

3. 研究の方法

Open circuit potential (OCP)法を用いた高エネルギー分解能を有する界面準位測定方法を確立する。OCP法はフラットバンドにおける(高光強度下の)バンドアラインメントの測定には用いられるが、本研究では弱光強度領域において光強度を掃引することで半導体/電解液界面の界面準位の測定を行う。

図1に示すように、光照射下においては光照射により生成した少数キャリアが界面に蓄積して界面準位の占有状態(以下、界面の帯電状態)が変わる筈である。そこで、(RISM-)ESM法[3]を用いて界面の電荷を制御したときの電解液分子原子の半導

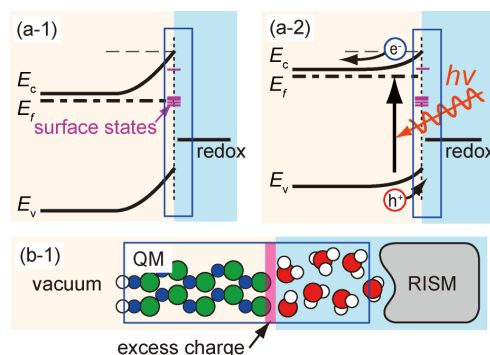


図1. 光触媒/電解液界面の幾何構造とバンドアラインメントの模式図。(a-1)光照射前と

体表面への吸着状態、振動モード状態密度や IR 吸収スペクトルの変化、および対応する電子状態密度の変化を求める(図 1(b))。先行研究では ESM 法は金属電極/水界面のモデル化に用いられている。そこで、本研究では界面の過剰電荷が界面の電子準位接続に大きな影響を与える半導体/電解液界面の計算モデルに、本計算手法を適用しようと考えた。

[3] S. Nishihara and M. Otani, Phys. Rev. B, 96, 115429, (2017)

4. 研究成果

OCP (Open circuit potential)法を用いた半導体/電解液界面のバンドアラインメントの計測や Ambient pressure (AP)-XPS 計測による界面の電子・幾何構造の測定を行った。これらに加え、第一原理計算を用いた半導体/電解液界面のモデル化方法の開発を行った。

OCP測定に関してはGa₂Nなどのバルクの欠陥の少ない半導体電極材料に関して、半導体/電解液界面の電子準位接続およびその照射依存性を調べた。その結果、Ga₂Nの表面修飾や表面改質方法に応じてバルクの半導体の特性に従った光誘起電位と界面の効果の双方を観測することに成功した。

第一原理モデリングに関しては図 2 に示すように照射による過剰キャリアがどのようにして界面構造および界面の電子準位接続に影響を与えるか明らかにすることができた(詳細は投稿論文に記載)。

また、第一原理モデリングによって、光触媒/電解液界面の幾何構造および電子準位接続を予測し、雰囲気 XPS 測定(図 3)によって同界面構造を想定した結果、第一原理計算によって予測される界面構造が正しいことを示すことができた。

これらの成果は、光触媒にとどまらず、固体表面や界面を反応場とする電気化学デバイスの動作環境化におけるシミュレーションに近づくもので、計算機の上でのデバイス設計に貢献すると気体される。今後は、界面構造の時間発展や表面修飾・表面改質による界面構造や電子準位接続への影響を調査したい。またこれが成功すれば異なる材料界面に解析方法を適用していく。

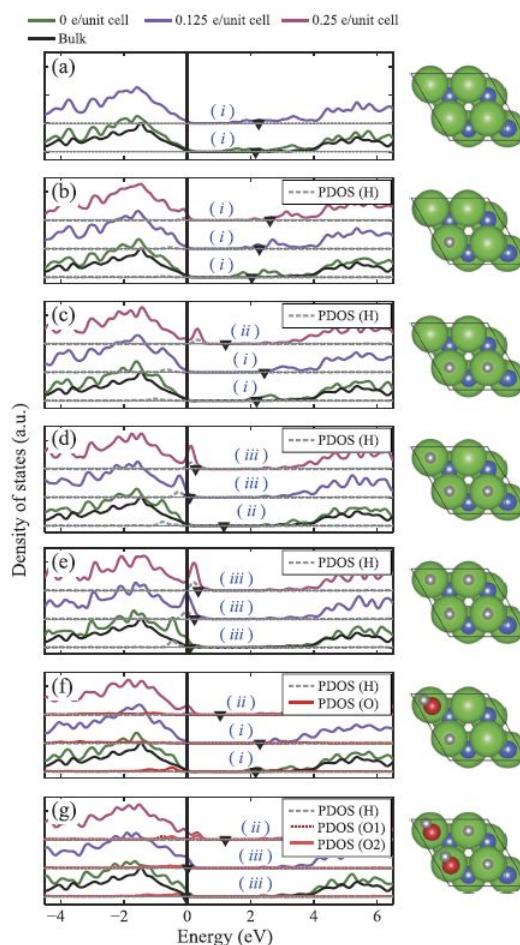


図 2. 状態密度に対する正孔注入の効果 (a) 正常表面, (b) 1 個の H 原子, (c) 2 個の H 原子, (d) 3 個の H 原子の状態密度, (e) 4 個の H 原子, (f) 1 個の H 原子と 1 個の OH 基, および (g) 2 個の H 原子と 2 個の OH 基が吸着した状態と 2 つの OH 基が吸着した (2×2) の GaN 表面。

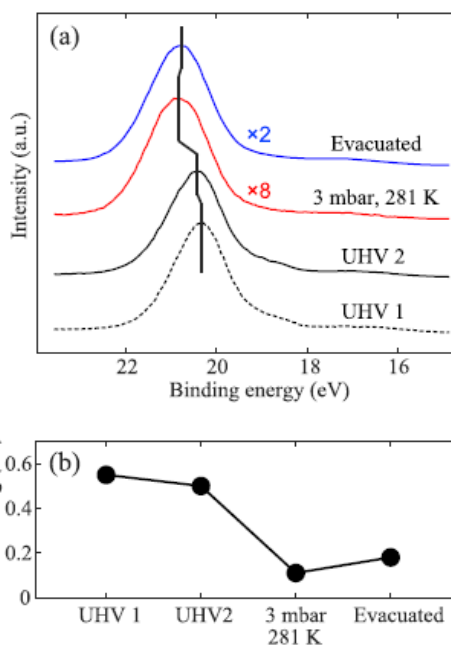


図 3. 雰囲気 XPS 測定により得られたバンドまがり。(UHV 1: 180 min, UHV 2: 370 min after annealing)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3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 Sato Masahiro, Imazeki Yuki, Takeda Takahito, Kobayashi Masaki, Yamamoto Susumu, Matsuda Iwao, Yoshinobu Jun, Nakano Yoshiaki, Sugiyama Masakazu	4. 巻 124
2. 論文標題 Atomistic-Level Description of GaN/Water Interface by a Combined Spectroscopic and First-Principles Computational Approach	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 12466 ~ 12475
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.0c02192	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 M. Sato, Y. Imazeki, K. Fujii, Y. Nakano, and M. Sugiyama	4. 巻 150
2. 論文標題 First-principles modeling of GaN(0001)/water interface: Effect of surface charging	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 154703
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/1.5086321	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 Masahiro Sato, Yuki Imazeki, Katsushi Fujii, Yoshiaki Nakano, and Masakazu Sugiyama	4. 巻 印刷中
2. 論文標題 First-principles modeling of GaN(0001)/water interface: Effect of surface charging	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Chem. Phys.	6. 最初と最後の頁 印刷中
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 -

〔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 [19] M. Sato, Y. Imazeki, T. Takeda, M. Kobayashi, S. Yamamoto, I. Matsuda, J. Yoshinobu, Y. Nakano, and M. Sugiyama
2. 発表標題 A Combined Spectroscopic and First-Principles Approach for The Atomistic-Level Description of Semiconductor/Electrolyte Interface
3. 学会等名 2019 MRS Fall (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masahiro Sato, Yuki Imazeki, Katsushi Fujii, Yoshiaki Nakano, and Masakazu Sugiyama
2. 発表標題 The effect of illumination on the geometric structure of water molecules on GaN(0001) surface
3. 学会等名 2018 MRS Fall (国際学会)
4. 発表年 2018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
---------	---------