

令和 5 年 4 月 13 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K14775

研究課題名(和文)分光測定および第一原理計算を用いた光触媒・電解液界面構造の解明

研究課題名(英文) A study on the interface structure between photocatalyst and electrolyte using spectroscopic measurements and first-principles calculations

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)・准教授

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)：本研究では水素の製造コスト削減に向け、未だに未解明な点の多い、半導体光触媒/電解液界面構造を明らかにすることを目標としている。本研究ではAP(雰囲気)-XPSによる光触媒/電解液界面構造測定と第一原理計算によるモデリングによる界面のシミュレーションを行い以下の成果が得られた。まず、光触媒は光照射環境下において動作するが、このような動作環境を模擬した第一原理シミュレーションが行えることを示した。さらに、第一原理モデリングによって、(実験結果を解釈するだけでなく)、光触媒/電解液界面の構造を予測できること、さらには界面構造による電子構造の差異を明らかにできることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

第一原理計算とはその場しのぎのパラメータや現象論的な表式を用いない計算方法であることから、経験に頼ることがなく、材料物性を予測することができる。これまで光触媒材料に関しては動作環境を模擬した計算は行われておらず、光触媒を理論的に取り扱える範囲を拡げたものと考えられる。材料開発分野は我が国の得意分野の一つである。ところが近年はマテリアルズインフォマティクスなど実験への依存を減らした材料開発が国外でも精力的に進められている。そのような中、本研究は光触媒材料の計算機上の設計に役立ち、我が国の材料開発方法をより堅牢にしようとするものである。

研究成果の概要(英文)：Photocatalytic water splitting takes place at the semiconductor/electrolyte interface. Although the reactions are strongly affected by the subtle changes in the interface structure, little is known about the interface from an atomistic point of view. In this study, we investigate the photocatalyst/water interface structure by combining first-principles calculation and ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy (AP-XPS). The combined theoretical and experimental approach provided an atomistic understanding of the interaction between the GaN surface and ambient species. We suggest that the first-principles approach can be used to predict in part the surface geometric and electronic structures under atmospheric conditions. Further, the relationship between the geometric and electronic structure of the interface is revealed.

研究分野：電気工学

キーワード：第一原理計算 マテリアルズインフォマティクス AP-XPS 光触媒 水素

1. 研究開始当初の背景

エネルギー技術革新は常に求められている。持続可能なエネルギー社会を構築するため、水素をエネルギーキャリアとしてエネルギーを貯蔵・輸送する方法が注目を集めている。この方法は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り、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)光触媒が求められている。

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、種々の光触媒材料の合成方法・助触媒の担持技術が開発され、効率が向上してきた。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、風漬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ことを考慮しても、光触媒を用いた効率的な水素製造を目指すためには、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。光触媒分野は我が国が世界を牽引してきたが半導体/電解液界面に関する基礎的な検討は国外の研究が先行しているものも多く、本研究によって光電気化学反応の理解を深め、これまで培ってきたデバイス作成技術・ノウハウと合わせれば、我が国の光触媒分野における科学技術競争力を今まで以上に盤石なものとする事ができよう。

図 1 に示すように、半導体/電解液界面において所望の反応が進行するかどうかは界面における電子準位接続(半導体側のバンド曲がりやバンド端エネルギーと電解液側の標準電極電位との相対的な位置関係(図 2(b))によって決まる。電子準位接続は溶媒の分子原子やイオンの配向・分布・吸着様式など界面の幾何構造の情報(図 2(a))をあわせてようやく決まる。つまり、光触媒材料のマクロな特性を予測するのが困難なのは半導体/電解液界面の幾何構造・電子構造に関する分子原子レベルの情報が欠けているからである。

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

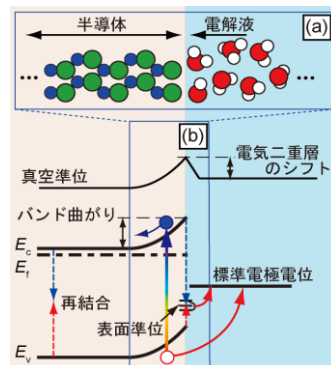


図 1. 光触媒/電解液界面の幾何構造と電子準位接続

2. 研究の目的

本研究では光電気化学反応が起きる環境において種々の分光測定(後述)を行い、第一原理計算によるシミュレーション結果と統合することで光触媒/電解液界面の幾何構造・電子構造をミクロなレベルから明らかにするとともに、界面の幾何構造と電子構造の関係を明らかにすることで、合理的な光触媒材料設計への道筋を示すことを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では半導体/電解液界面構造を分子原子レベルから理解すべく、光触媒材料による水分解反応に関して、実験および計算の双方を用いることで、半導体/電解液界面の幾何構造・電子構造を同定し、これらの関係を明らかにする。

(i) OCP 測定

Open Circuit Potential (OCP) 法は申請者が所属する杉山研究室で開発された測定法で、光照射下の開放電位測定により、半導体/電解液界面の電子準位接続を求める方法である。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内部の欠陥、界面準位の分布あるいは半導体と電解液側の分子原子やイオン種との電荷移動過程を推定する。

(ii) AP-XPS 測定

AP-XPS 測定は界面の幾何構造・電子構造の双方の情報を詳細に取得することができる強力な方法である。界面の幾何構造は半導体/電解液界面の吸着物(H₂O, OH, O など)や、半導体電極や担持物のコアレベルのスペクトルを測定し、第一原理計算と併せることで同定する(後述)。界面の電子準位接続は半導体側(バンド曲がりや半導体/担持物界面のバンドオフセット)と電解液側(電気二重層におけるポテンシャルシフト)の効果が足し合わされて決まる(図 1)が、本研究では基板表面原子のコアレベルから半導体側の情報を、気相の水蒸気の 01s から溶液側の情報をそれぞれ分離して得る。

(iii) 第一原理計算をあわせた半導体/電解液界面の幾何構造・電子構造の同定

種々の水分子の吸着構造(モデル)に関して、第一原理計算によって吸着物の振動スペクトルや界面の電子構造(バンド曲がり、界面準位、電気二重層)を計算し、測定結果と比較することで界面構造を決定する。また、同定された界面構造についてその幾何構造と電子構造の関係を明らかにする。ところで、「光照射下」の電子状態をどのような境界条件のもとで解くべきであるかは全く自明でないが、本研究では申請者らが提案する、光照射条件を模擬したような境界条件をもとにした第一原理計算を行う。

4. 研究成果

(1) AP-XPS を用いた光半導体材料のバンド曲がり同定法の確立 [1]

まず、XPS によって光半導体のバンド曲がり を求める方法を確立した。水分解用半導体光電極の性能を向上させるためには、半導体の空乏層におけるバンドベンディング量を正確に把握する必要がある。(これはバンドベンディングが光生成物の分解効率に影響を与えるからである。)バンドベンディングは図2に示される原理から、X線光電子分光法(XPS)により、価電子帯最大値(VBM)を用いて Ga 3d ピークを測定し、VBM と Ga 3d ピークのエネルギー差 (ΔE_{VBM-3d}) から求めれば良いと考えられる。ところが、 ΔE_{VBM-3d} の値がいくらであるか決めることは容易ではない。実際、文献によって異なる値が使用されている。

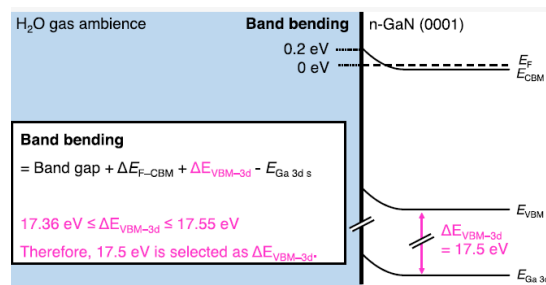


図2. n-GaN/水界面のバンドアラインメント

本研究では、超高真空(UHV)および大気圧下での n-GaN(0001)表面の VBM 周辺のスペクトルおよび Ga 3d からのエネルギー差を、光照射条件を変えながら調べることで、これまでに報告されている ΔE_{VBM-3d} のいくつかの値の妥当性を検証した。その結果、 ΔE_{VBM-3d} は 17.36eV から 17.55eV の間と推定された。17.5eV を ΔE_{VBM-3d} として採用することで、バンドベンディングの量は、超高真空下で 0.5eV、相対湿度 46% で 0.1eV になった。後者の条件では、Xe ランプ照射により 20meV の surface photovoltage が観測され、表面に H₂O が吸着していてもバンドベンディングが存在することが確認された。このようなバンドベンディングの起源は、H₂O によって補償されないサブサーフェス状態へのフェルミレベルのピンニングであると考えられる。

[1] Y. Imazeki, M. Sato, T. Takeda, M. Kobayashi, S. Yamamoto, I. Matsuda, J. Yoshinobu, Y. Nakano, M. Sugiyama: Band Bending of n-GaN under Ambient H₂O Vapor Studied by X-ray Photoelectron Spectroscopy, The Journal of Physical Chemistry C, Vol. 125, 9011–9019, 2021.

(2) 第一原理計算を用いた界面構造の予測と AP-XPS による検証 [2]

光触媒による水分解は、半導体と電解質の界面で行われる。その反応は、界面構造の微妙な変化に強く影響されるにもかかわらず、分子原子レベルからの界面に関する知見はほとんどない。本研究では、第一原理計算と常圧 X 線光電子分光法 (AP-XPS) を組み合わせることで、GaN(0001)/水界面構造を明らかにした。特に、界面の幾何学的構造と電子構造の関係を明らかにした(図3に模式図を示した)。まず、水の吸着に伴う GaN/水界面構造の変化を第一原理計算から予測した。計算の結果、(1)低カバレッジ(3/4 単層以下)では、フェルミレベルは表面の Ga 原子のダングリングボンドに由来する表面状態に固定され、水は解離的に吸着して O 原子と OH を形成する、(2)高カバレッジ(3/4 単層以上)ではフェルミレベルは固定から自由になり、そのままの水の吸着が優位となることがわかった。AP-XPS 測定は、水の被覆率がサブモノレイヤー(低い被覆率)から数モノレイヤー(高い被覆率)までの範囲で行われた。第一原理から計算された内殻結合エネルギーは、実験的な O 1s ピークに吸着種を割り当てるために使われた。第一原理計算で予測された電子構造および幾何学構造は、AP-XPS 測定で得られた実験スペクトルをよく説明するものであった。この結果は、分光と第一原理計算を組み合わせたアプローチによって、固液界面構造を原子レベルで詳細に理解できること、第一原理計算によって半導体水界面構造を予測できることを示している。

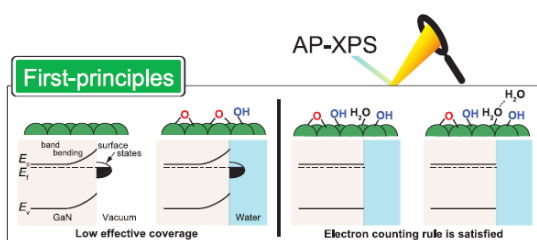


図3. n-GaN/水界面の電子・幾何構造の模式図

[2] M. Sato, Y. Imazeki, T. Takeda, M. Kobayashi, S. Yamamoto, I. Matsuda, J. Yoshinobu, Y. Nakano, M. Sugiyama: The Atomistic-Level Description of GaN/Water Interface by a Combined Spectroscopic and First-Principles Computational Approach, The Journal of Physical Chemistry C, Vol. 124, 12466–12475, 2020.

(3) 界面構造変化のダイナミクスの予測と検証 [3]

GaN は、光触媒、光電子、高出力デバイスの優れた候補であり、GaN 表面と周囲種、特に H₂O や O₂ への曝露が例外的に注目されている。本研究では、H₂O および O₂ 曝露時における n-GaN(0001) 表面の幾何学構造とそれに対応するバンドベンディング(半導体の表面電子構造を表す重要なパラメータ)の時間発展を第一原理計算から予測し、雰囲気 X 線光電子分光法 (AP-XPS) 測定によって確認した。AP-XPS の結果は予測によく一致し、H₂O と O₂ が吸着した表面のバンド曲がりの違いの原因が明らかになった。O₂ 露出面の場合、有効カバレッジ 3/4ML (O 原子 3/8ML) 以上で上向きバンドベンディングが観測されるが、これは O 原子の吸着とスラブへの挿入による Ga-N 結合切断によって形成される N-2p 起源の表面状態にフェルミレベルがピン止めされるような

るためであると強く示唆された。H₂O 露出面については、飽和バンド曲がりには H₂O 供給率に依存する：供給率が高い場合は、H₂O の半解離が支配的で、H と OH による表面 Ga ダングリングボンドの終結によりバンドベンディングはフラットバンド状態に近づく。供給率が低い場合は、H₂O の完全解離により形成される O 原子により、飽和バンドベンディングは O₂ 吸着表面のものと同じになる。

[3] M. Sato, Y. Imazeki, T. Takeda, M. Kobayashi, S. Yamamoto, I. Matsuda, J.

Yoshinobu, Y. Nakano, M. Sugiyama: Comparative Study of H₂O and O₂ Adsorption on the GaN Surface, J. Phys. Chem. C, Vol. 125, 25807-25815, 2021.

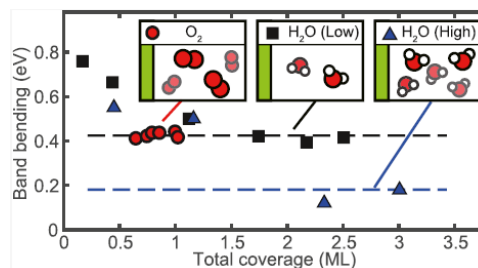


図 4. n-GaN/水界面のバンド曲がりの時間発展の模式図

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 Sato Masahiro, Imazeki Yuki, Takeda Takahito, Kobayashi Masaki, Yamamoto Susumu, Matsuda Iwao, Yoshinobu Jun, Nakano Yoshiaki, Sugiyama Masakazu	4. 巻 125
2. 論文標題 Comparative Study of H_{2O} and O_2 Adsorption on the GaN Surface	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 25807 ~ 25815
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.1c07110	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 Imazeki Yuki, Sato Masahiro, Takeda Takahito, Kobayashi Masaki, Yamamoto Susumu, Matsuda Iwao, Yoshinobu Jun, Sugiyama Masakazu, Nakano Yoshiaki	4. 巻 125
2. 論文標題 Band Bending of n-GaN under Ambient H_{2O} Vapor Studied by X-ray Photoelectron Spectroscopy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 9011 ~ 9019
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c11174	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 Sato Masahiro, Kumada Akiko, Hidaka Kunihiko, Sekiguchi Yoitsu	4. 巻 28
2. 論文標題 Probing the Effect of Surface Modification of MgO Filler on Charge Transport in Polyethylene/MgO Composites: From an Electronic Structure Viewpoint	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation	6. 最初と最後の頁 815 ~ 821
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1109/TDEI.2021.009356	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 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 -

〔学会発表〕 計0件

〔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
---------	---------