



令和4年1月7日

公立大学法人 北九州市立大学
国立大学法人 金沢大学

国立研究開発法人 科学技術振興機構 (JST)

ナノ構造光電極の電荷分離機構を実空間で可視化 ～太陽光水分解の材料開発を促進～

ポイント

- 独自開発した電気化学イメージング技術により、 TiO_2 (酸化チタン) ナノチューブ光電極の局所反応を可視化
- TiO_2 ナノチューブ光電極における電荷分離機構が直交型であることを実験的に初めて証明
- 太陽光水分解による水素製造のための半導体光電極の開発に弾み

JST 戦略的創造研究推進事業において、北九州市立大学国際環境工学部の天野史章准教授と金沢大学ナノ生命科学研究所の高橋康史特任教授らの共同研究グループは、電気化学イメージングに特化したプローブ顕微鏡を用いて、微細構造を有する半導体光電極^{注1)}の電荷分離機構を明らかにしました。

半導体光電極を使った水分解反応は、再生可能資源からの水素製造法として注目されており、 TiO_2 ナノチューブは水分解に有効な半導体光電極として知られています。しかし、電荷分離により生じる電子や正孔に起因した反応を局所的に分析することの技術的な課題から、その効率的な電荷分離機構についての理解は得られていませんでした。

本研究グループは、走査型電気化学セル顕微鏡 (SECCM)^{注2)} を使用して TiO_2 ナノチューブ電極の局所的な光電気化学特性を調べました。通常的光電気化学測定では電極全体の情報しか得られないのに対し、SECCM ではナノピペットを利用して微小な液滴状の電気化学セルを形成し、水分解反応に由来する光電流を局所的に分析できます。光電流の高い領域と低い領域が存在する一方で、 TiO_2 ナノチューブの上部と側面における局所的な光電流値に大きな差がないことが初めてわかりました。この結果は、 TiO_2 ナノチューブ光電極における電荷分離機構が直交型であることを実験的に示すものです。また、この電荷分離モデルは、 PbO_2 (二酸化鉛) 粒子の光電気化学的な析出反応によっても裏付けられました。

本研究成果により、さまざまなナノ構造半導体光電極の光電流特性を微細領域で理解できるようになったことから、材料設計の最適化が加速し、光電気化学的な手法を用いた水分解反応が高性能化することが期待できます。

本研究は、科学技術振興機構 (JST) 戦略的創造研究推進事業 さきがけ領域内の共同研究として実施され、金沢大学のマリーナ・マカロワ、福間剛士、インペリアル・カレッジ・ロンドンのユーリ・コルチェフの協力のもと行われました。

本研究成果は、2022年1月7日 (米国東部時間) に米国科学誌「ACS Catalysis」のオンライン版で公開されました。

本成果は、以下の事業・研究領域・研究課題によって得られました。

科学技術振興機構（JST） 戦略的創造研究推進事業 個人型研究（さきがけ）

研究領域：「電子やイオン等の能動的制御と反応」

（研究総括：関根泰 早稲田大学理工学術院 教授）

研究課題名：電解還元法による酸素酸化反応プロセスの構築

研究者：天野史章（北九州市立大学国際環境工学部 准教授）

研究課題名：ナノスケールの電気化学イメージング技術の創成

研究者：高橋康史（金沢大学ナノ生命科学研究所 特任教授）

研究期間：平成30年10月～令和4年3月

<研究の背景と経緯>

半導体電極を用いた光電気化学的な水分解反応は、太陽光エネルギーを利用したCO₂フリーの水素製造法として注目されています。円筒形状のナノ構造TiO₂が配列したナノチューブアレイは、表面積が大きく、電子伝導性が高いため、水分解に有効な半導体光電極です（図1）。このTiO₂ナノチューブ電極は高い光電変換効率を示すことから、電荷キャリア（電子e⁻と正孔h⁺）の効率的な分離が進行していると考えられます。しかし、局所的な分析技術に課題があり、その電荷分離機構や触媒反応部位については十分に理解されていませんでした。

<研究の内容>

天野らは、高橋が開発した走査型電気化学セル顕微鏡（SECCM）を使用して、Ti繊維上に成長したTiO₂ナノチューブアレイの局所的な光電気化学特性を調べました（図2）。通常の光電気化学測定は電極全体の電流を計測しているのに対し、SECCMはナノピペットを利用して、微小な液滴状の電気化学セルを試料表面に形成することで、微細領域の光電流のみを局所的に分析できます。そのため、水分解反応が生じている触媒反応部位を可視化することができます。さらに、プローブをホッピングさせながら走査することで、数マイクロメートルの凹凸構造をもつ電極試料でも計測できるように改良しました。

SECCM観察の結果、局所的な光電流が高い領域と低い領域が存在する一方で、TiO₂ナノチューブの上部と側面における光電流値には大きな差がないことが明らかとなりました（図3）。この結果は、TiO₂ナノチューブ光電極における電荷分離機構が直交型であることを実験的に初めて示したものです（図4）。この電荷分離モデルは、TiO₂ナノチューブの長軸方向に沿って光励起電子が長距離輸送されるものであり、それに直交する形で光生成正孔は表面に拡散するため、再結合による損失が低減されて高い光電流応答が発現します。

この電荷分離モデルは、PbO₂粒子の光電気化学的な析出反応によっても裏付けられました（図5）。PbO₂粒子の析出位置は正孔による水の酸化反応部位を可視化しており、チューブの内壁と外壁の両方に析出していることから、短軸方向に正孔が拡散していることがわかります。

<今後の展開>

SECCMとPbO₂析出反応を組み合わせた本手法は、半導体光電極の反応部位を特定する非常に強力なツールであることが実証されました。半導体光電極の性能を向上させるために必要とされる助触媒や光増感剤による表面修飾の効果を最適化するうえで、局所的な反応場の理解が役に立ちます。さまざまなナノ構造半導体光電極の光電流特性を微細領域で理解できるようになったため、材料設

計の最適化が加速され、光電気化学的な水分解反応の高性能化につながります。

<参考図>

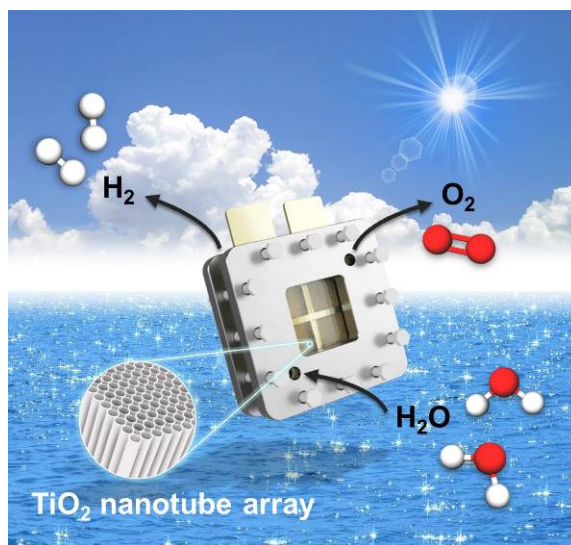


図1 TiO₂ナノチューブアレイ光電極による水素製造。
光エネルギーを使って水分子を水素分子と酸素分子に分解できる。

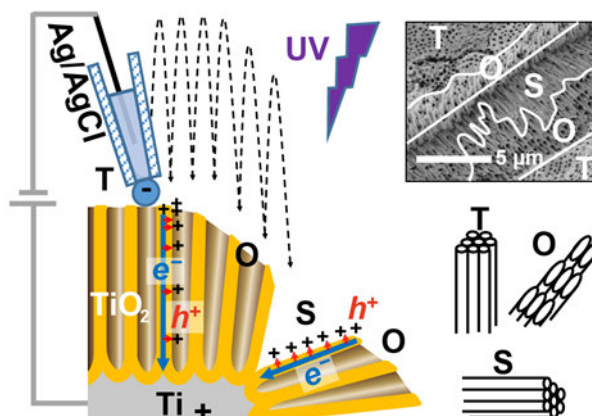


図2 走査型電気化学セル顕微鏡 (SECCM) による局所分析。ナノピペットを走査することで、TiO₂ナノチューブアレイの上部と側面の光電気化学応答を計測した。

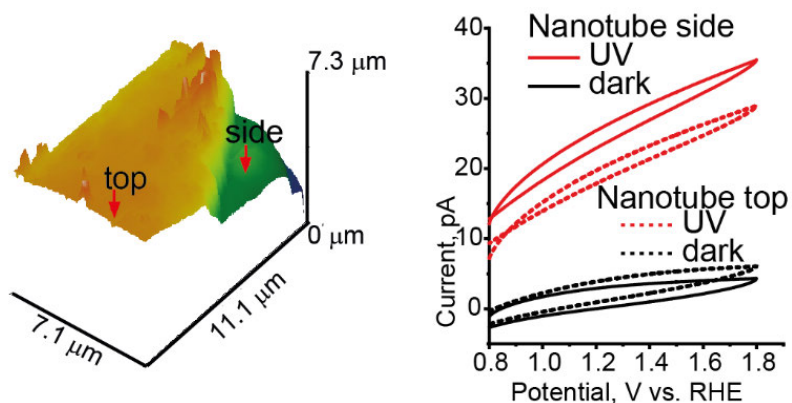


図3 TiO₂ナノチューブアレイの三次元凹凸像と局所的な光電流応答。
チューブの最上部と側面とで光電流値に大きな差は認められなかった。

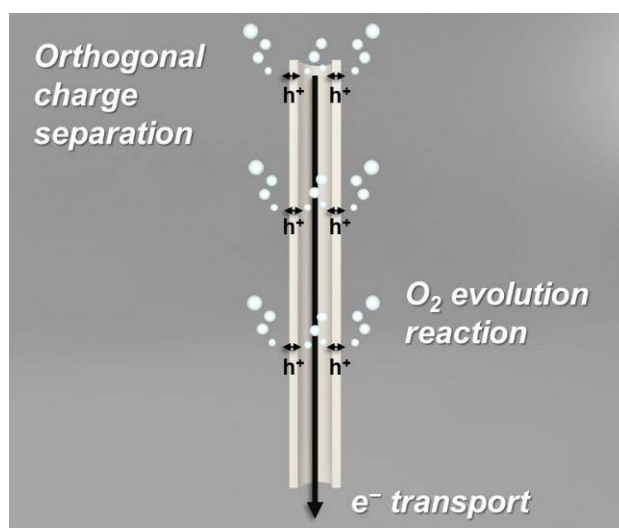


図4 光照射下におけるTiO₂ナノチューブの電荷分離機構。
電子はチューブの長軸方向に移動し、正孔は短軸方向に移動する。

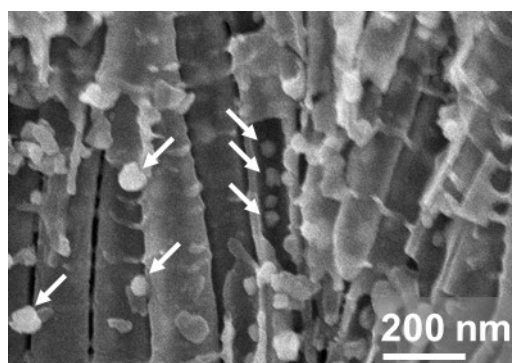


図5 TiO₂ナノチューブアレイに析出したPbO₂粒子。矢印で示したPbO₂粒子が、
チューブの外壁と内壁の両方にまばらに付着していた。

<用語解説>

注1) 半導体光電極

光エネルギーを吸収して電荷キャリア（電子 e⁻と正孔 h⁺）を生み出し、酸化反応あるいは還元反応を引き起こす電極。負の電荷を帯びた電子が伝導帯に励起されることで、価電子帯に正の電荷を帯びた電子の抜け穴「正孔」が生成する。この電子と正孔が空間的に分離されることによって、水分解の半反応を促進できる。このような光電気化学作用を利用した水分解反応は、太陽光エネルギーの化学エネルギーへの変換に応用できる。

注2) 走査型電気化学セル顕微鏡 (SECCM)

電解液と参照極を含むナノピペットをプローブとして用いて、大気環境に存在する試料表面に電気化学セルを形成し、局所的な電気化学計測を行う。プローブ顕微鏡の技術を応用し、この電気化学セルを走査することで、電極材料表面の電子移動反応をファラデー電流として可視化できる。SECCMはScanning electrochemical cell microscopyの略。

<論文タイトル>

掲載誌：ACS Catalysis

論文題目：“Direct Electrochemical Visualization of the Orthogonal Charge Separation in Anatase Nanotube Photoanodes for Water Splitting”

著者：Marina V. Makarova, Fumiaki Amano, Shinpei Nomura, Chihiro Tateishi, Takeshi Fukuma, Yasufumi Takahashi, Yuri E. Korchev

DOI：10.1021/acscatal.1c04910

<お問い合わせ先>

<研究に関すること>

天野 史章（アマノ フミアキ）

北九州市立大学国際環境工学部 准教授

〒808-0135 北九州市若松区ひびきの1-1

Tel：093-695-3372

E-mail：amano@kitakyu-u.ac.jp

高橋 康史（タカハシ ヤスフミ）

金沢大学ナノ生命科学研究所 特任教授

〒920-1192 石川県金沢市角間町

Tel：076-234-4866

E-mail：yasufumi@se.kanazawa-u.ac.jp

<JSTの事業に関すること>

嶋林 ゆう子（シマバヤシ ユウコ）

科学技術振興機構 戦略研究推進部 グリーンイノベーション・グループ

〒102-0076 東京都千代田区五番町7 K's 五番町

Tel：03-3512-3526

E-mail：presto@jst.go.jp

<報道担当>

■北九州市立大学 企画管理課 企画・研究支援係

TEL：093-695-3311 E-mail：kikaku@kitakyu-u.ac.jp

■金沢大学 ナノ生命科学研究所 事務室

TEL：076-234-4556 E-mail：nanolssi-office@adm.kanazawa-u.ac.jp

■科学技術振興機構 広報課

TEL：03-5214-8404 E-mail：jstkoho@jst.go.jp