

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	半導体ヘテロ構造体の精密設計とマイクロ波照射による人工光合成系の反応ダイナミクス制御
Title(English)	
著者(和文)	岸本史直
Author(English)	Fuminao Kishimoto
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10775号, 授与年月日:2018年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:和田 雄二,鈴木 榮一,山中 一郎,大友 明,村橋 哲郎,一杉 太郎
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10775号, Conferred date:2018/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

半導体ヘテロ構造体の精密設計とマイクロ波照射による

人工光合成系の反応ダイナミクス制御

岸本 史直

第 1 章「序論」では、人工光合成の開発研究の背景と先行研究の基本概念を述べ、本研究が目指す半導体ナノシートの秩序配列設計による光誘起ベクトル電子移動の制御、およびマイクロ波照射によるキャリア振動に基づいた物質変換反応の促進の位置づけを明確化し、本研究の目的を述べた。

我が国の経済産業省・資源エネルギー庁は水素エネルギー社会の実現を推進しているため、無尽蔵な太陽光エネルギーを利用して水素を製造する人工光合成技術の達成は急務である。人工光合成の実用化に向けた明確な目標は、水素製造に関するエネルギー変換効率が 10 % を超えることであるが、2018 年現在の最高効率は 1.1 % であり、未だ技術的に大きな壁がある。主流となる研究は、最も有望視されている Z-Scheme 電子移動系を構成する 2 種類の半導体光触媒の材料化学的な設計である。しかしながら、光触媒材料の設計だけではエネルギー変換効率がどこかで頭打ちになってしまう。

本研究では、Z-Scheme 電子移動系全体を俯瞰し、抽出した次の 2 つの課題に対する新たな解決策を提案することで、研究領域を開拓することを目的とした。

1. 光触媒粒子の乱雑な配置に起因した逆電子移動反応
2. 全体のボトルネック段階となる固体触媒表面での遅い物質変換反応

本論文では 1 つ目の課題に対して、2 種類の半導体を用いたナノ構造光触媒を精密に設計による逆電子移動を抑制したベクトル電子移動系を構築し、逆電子移動反応を抑制する新たな構造体設計法を提案する。天然の光合成系のベクトル電子移動系から着想を得て、チオール基修飾 TiO_2 ナノシートとアルケン基修飾 WO_3 ナノシートのチオール-エンクリック反応によって合成可能なナノシート秩序配列構造の層間に $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ 色素を導入した構造を設計する。この構造体中では、可視光下で励起状態の $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ を介した WO_3 から TiO_2 への電子移動反応が期待できる。特に、ナノシート間の距離を精密設計することで、逆電子移動を抑制したベクトル的な光誘起電子移動系を実証する。

2 つ目の課題に対して、外部からマイクロ波を照射することで、光触媒表面で起こる物質変換反応を促進させる手法を新たに提案する。マイクロ波は物質変換反応のカギとなるキャリアを、マイクロ波によって振動させることで、物質変換反応における頻度因子・活性化エネルギーが低下すると考えた。

第2章「ヘテロ積層による n 型半導体ナノシートの電子構造変化」では、交互に積層した2種類のナノシートの電子構造が、ナノシート間距離に依存して変化することを明らかにした。章の前半では、ニオブ酸ナノシートとタングステン酸ナノシートの交互積層体を合成し、タングステン酸ナノシートの光吸収波長がナノシート間距離を近づけるにしたがって短波長シフトすることを突き止めた。この短波長シフトを説明するために、接合界面で起こる静的な電子移動によるタングステン酸伝導帯への定常的な電子充填に基づくモデルを構築した。章の後半では、このモデルをより単純化した系で理解することを目的として、n 型 Si 単結晶基板上と接合した酸化タングステン薄膜(厚さ~1 nm)の電子構造を明らかにした。走査型プローブ顕微鏡法と X 線光電子分光法によって、酸化タングステンの伝導帯に定常的に電子が充填されることを明らかにした。

この結果から、ナノシート交互積層体中のタングステン酸ナノシートの伝導帯にも、ニオブ酸からタングステン酸への静的な電子移動によって定常的に電子が蓄積されることが考えられる。特に、ナノシート間距離が十分に近い(およそ 0.70 nm 以下)ときに、ヘテロ接合界面で静的な電子移動が起こり、移動する電子量はナノシート間の距離を近づけるにつれて増大すると考えられる。したがって、タングステン酸ナノシートの吸収波長は、ナノシート間の距離を近づけることで短波長シフトすることが理解できる。十分にナノシート間を離すと、ナノシート間での静的な電子移動は起こらず、ナノシートの電子構造はナノシート間距離に依存しなくなる。

第3章「半導体ナノシート交互積層体のナノシート間距離操作による紫外光誘起電子移動反応の制御」では、交互に積層した2種類のナノシート間で起こる、より高電位な伝導帯から低電位な伝導帯への動的な紫外光誘起電子移動の速度を、ナノシート間距離の操作によって制御した(Fig. 1)。本章は、第4章で構築するナノシート積層構造体中での Z-Scheme 型のベクトル電子移動系を妨げる、逆電子移動ダイナミクスの理解に位置づけされる。

章の前半では、タングステン酸の伝導帯に移動してきた電子量を近赤外光吸収分光法で定量する手法で、伝導帯間の光誘起電子移動を評価した。十分なナノシート間距離(>1.06 nm)を有するタンタル酸ナノシートとタングステン酸ナノシートの交互積層体では、紫外光照射によって生じたタンタル酸の伝導帯電子がタングステン酸の伝導帯に移動することがわかった。タングステン酸伝導帯に蓄積される電子量の時間変化から見積もった電子移動速度は、ナノシート間の距離に対して指数関数的に減速した。この結果から、ナノシート間で起こる動的な電子移動反応がナノシート間の距離に依存したトンネリング電子移動の機構に基づくと理解した。

章の後半では、電子供与側のナノシートにドーピングした Eu^{3+} の発光減衰から、動的な光誘起電子移動反応の速度を見積もった。ナノシート間距離の増大に伴って、光誘起電子移動

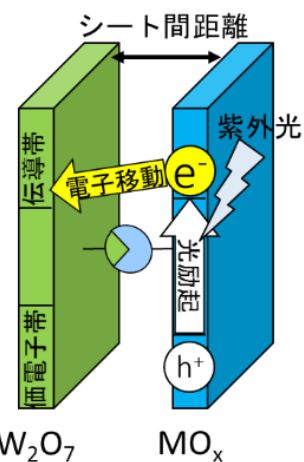


Fig. 1. UV light induced electron transfer reaction between alternate stacked nanosheets.

の速度は遅くなり Eu^{3+} の発光が優先的な緩和過程となる。ここで明らかにしたナノシート間距離と光誘起電子移動速度の関係性をもとに、交互積層体中のナノシート間で起こる動的な電子移動反応のメカニズムを、スルースペース型の機構であると結論した。

第4章「ナノシート交互積層構造への場所選択的な分子修飾による Z-Scheme 電子移動系の構築と光触媒能」では、チタン酸ナノシートとタングステン酸ナノシートの交互積層体の層間に $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ 色素を導入することで、可視光で駆動する Z-Scheme 型の電子移動系を構築した (Fig. 2)。理想とする順方向の電子移動パスは、可視光照射によって励起状態となる $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ の LUMO レベルがチタン酸の伝導帯に電子を供与し、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ の空の HOMO レベルにタングステン酸の伝導帯電子が移動することである。結果として、より高い電位を持つチタン酸の伝導帯に電子を蓄積することができ、チタン酸ナノシートの縁辺にあらかじめ固定化した $\text{Pt}(\text{terpy})$ 分子上で水を還元することができる。これらの Z-Scheme 型の電子移動系の順方向の電子移動パスと、逆方向の電子移動パスのダイナミクスを独立に明らかにした。

まず、光励起状態の $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ の LUMO レベルからの電子移動ダイナミクスを蛍光減衰から明らかにした。 $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ の LUMO レベルからチタン酸伝導帯への順方向の電子移動が、タングステン酸伝導帯への逆方向の電子移動よりも 10 倍以上速い過程であることが分かった。その理由が層間で $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ がチタン酸ナノシート側に局在化して存在するためであることを、分子動力学法による層間での分子種のふるまいをシミュレーションすることで明らかにした。次に、近赤外光吸収分光法によって、タングステン酸の伝導帯に溜まった電子が、光励起状態の $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ の空の HOMO レベルへ電子することを実証した。最終的にチタン酸の伝導帯に到達した電子は、逆電子移動パスによってより低電位なタングステン酸の伝導帯に移動することが考えられる。この逆電子移動のダイナミクスは、ナノシート間の距離に対して指数関数的に減少する。本章で創出したナノシート積層構造体のナノシート間距離は 1.46 nm であり、第3章の結果をもとにこの逆電子移動が起こらないことを結論した。チタン酸の伝導帯に溜まった電子は $\text{Pt}(\text{terpy})$ 分子上で水を還元して水素を発生することを明らかにした。以上の結果から、ナノシート積層構造の精密設計によって人工光合成系における逆電子移動を抑制したベクトル電子移動系の構築に成功したことを結論する。

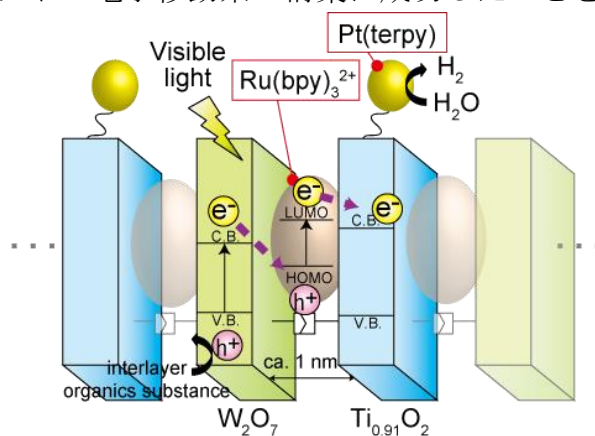


Fig. 2. Dye intercalated alternate stacked structure of $\text{Pt}(\text{terpy})$ modified titanate nanosheets and tungstate nanosheets.

第5章「人工光合成での物質変換反応を促進するマイクロ波効果の実証」では、固液不均一界面での電子移動反応を伴う物質変換反応に対して、外部からマイクロ波を照射することによる反応促進の可能性を示した。本章では以下に示す3つの物質変換反応系に対してマイクロ波の照射の効果を実証し、これらの結果をもとに、物理モデルに即した促進メカニズムを提案した。

1. Pt ディスク電極による水の還元反応が、2.45GHz マイクロ波の照射によって促進されることを示した。過渡的な電磁界分布・温度分布シミュレーションを利用して、この反応促進がマイクロ波による反応場の温度上昇に起因するものであることを突き止めた。
2. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 電極による水の酸化電流が 2.45GHz マイクロ波照射によって定常的に促進される現象は、Pt ディスク電極による水の還元反応に対するマイクロ波による促進とは根本的にことなるものであった。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 電極による水の酸化電流に対する 2.45GHz マイクロ波効果は、反応場の温度変化に起因するものではないことを示した。
3. CdS 量子ドットの表面で起こるビピリジン誘導体の光還元反応がマイクロ波照射によって促進される現象も、同じく反応場の温度変化に起因するものではないことを実証した。

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 電極による水の酸化反応と、CdS 量子ドットによるビピリジン誘導体の光還元反応に対するマイクロ波効果は、表面準位にある電子集団とマイクロ波の相互作用に起因すると考えられる。これらの結果を踏まえて本論文では、半導体固体粒子の表面近傍にトラップされた電子集団の振動運動がマイクロ波の振動電界によって誘起されるモデルを構築した。この電子雲の振動現象によって、電子の存在する確率を示す電子雲の体積が膨張し、反応基質との電子移動反応に関する頻度因子が増大する化学反応促進メカニズムを提案した。

第6章「総括」では、本論文の要点をまとめ、社会的意義および今後の展望を述べた。本論文では、ナノシート積層構造の精密設計によって人工光合成系における逆電子移動を抑制したベクトル電子移動系の構築に成功し、外部からマイクロ波を照射することによる固体表面での物質変換反応の促進とその機構を明らかにすることに成功したと結論する。これらの知見によって、人工光合成系のエネルギー変換効率を向上させる新たな戦略として、ナノ構造体の精密設計によって電子移動のダイナミクスを制御する手法と、外部からの振動電界照射によって物質変換反応の制御する手法を提起する。