

研 究 報 告 書

「光エネルギー変換過程における固/液界面構造のその場計測」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成22年10月～平成26年3月

研 究 者: 野口 秀典

1. 研究のねらい

光エネルギー変換プロセスの理解には規定された構造をもった固体表面で反応を行い、表面の構造や電子状態さらに吸着分子の構造や配向を反応が実際に起こっている溶液中で、高い空間(原子・分子レベル)・時間分解能で決定・追跡する必要がある。特に界面電子構造および電荷移動ダイナミクスに関する知見は、光エネルギー変換プロセスの高効率化に向けた設計指針を与える有用な情報となる。超高真空(UHV)中での界面の電子構造の決定は、XPS や UPS 等により決定可能だが、固/液界面では溶液の存在により UHV で使用されている手法は適用できない。そのため固/液界面の界面電子構造の決定は大幅に遅れているのが現状である。光を用いる分光法は透明な溶液層を透過して表面・界面に到達し、放出されるので固/液界面のプローブ手法として扱いが非常に容易である。事実、赤外反射吸収分光法(IRRAS)やラマン分光法といった電極表面吸着種の振動スペクトルを得る試みは早くから行われてきた。近年では、二次の非線形光学分光法を応用した表面・界面選択的な分光法の適用も活発になってきた。今後、光エネルギー変換プロセスを厳密に理解するには、規定された構造をもった固体表面で反応を行い、表面の構造や電子状態さらに吸着分子の構造や配向を反応が実際に起こっている溶液中で決定・追跡する必要がある。光エネルギー変換過程の多くは、固体と溶液の界面で起こっている。このような固/液界面反応の詳細を理解するためには、界面の電子状態さらに吸着分子の構造や配向を、原子・分子スケールの分解能で、しかも反応が実際に起こっている溶液中「その場」で知り、さらにそれらが反応にともなってどう変化するかを時間的に追跡する必要がある。特に界面電子構造および電荷移動ダイナミクスに関する知見は、光エネルギー変換プロセスの高効率化に向けた設計指針を与える有用な情報となる。本研究では、界面選択的な時間分解振動分光法(フェムト秒赤外過渡吸収分光法、和周波発生分光法)、および新規固/液界面評価システムを構築し、固/液界面における光エネルギー変換プロセスを界面構造(電子・分子)という観点から詳細に議論、光エネルギー変換プロセスにおける真の界面構造を明らかにすることを目指す。

2. 研究成果

(1) 概要

光エネルギー変換過程の多くは、固体と溶液の界面で起こっている。このような固/液界面反応の詳細を理解するためには、界面の電子状態さらに吸着分子の構造や配向を、原子・分子スケールの分解能で、しかも反応が実際に起こっている溶液中「その場」で知り、さらにそれらが反応にともなってどう変化するかを時間的に追跡する必要がある。特に界面電子構造および電荷移動ダイナミクスに関する知見は、光エネルギー変換プロセスの高効率化に向けた設計指針を与える有用な情報となる。本研究では、界面敏感な二次の非線形光学分光法をベースとした新規高感度固/液界面計測システムを構築し、光エネルギー変換プロセス(光触媒、

光電気化学)へ適用し、反応が起こっている溶液中で界面電子構造、分子構造の追跡・決定・評価を行う。さらに、超高速分光法とも組み合わせ、界面電子移動過程の追跡等、界面構造のダイナミクスに関する新たな知見を得ることを目指す。表面・界面構造を詳細に議論していくことで、光エネルギー変換プロセス(特に固／液界面で)の真の姿を明らかにしていく。

(2) 詳細

研究テーマ A 「超高速赤外振動分光法による増感色素の光励起初期過程の追跡」

色素増感型太陽電池(DSSC)は新しい、低コストの太陽電池として注目され、近年のエネルギー問題も背景にあり、現在盛んに研究が行われている。現在、色素増感太陽電池の色素として、ルテニウム錯体が多用されている。この錯体は、可視部に強い金属配位子電荷移動(MLCT)吸収帯を持ち、かつ光励起により長寿命の三重項励起状態を生成する。また、三重項励起状態の量子収率が1であることから、これの最低励起一重項状態からの項間交差速度がきわめて速いことはよく知られている。このためルテニウム錯体を用いたDSSCでは、二酸化チタン(TiO_2)への電子注入は、励起一重項状態からではなく励起三重項状態から起こるといわれている。そこで本研究では、そこで本研究では、フェムト秒の時間分解能を有する、可視・紫外光ポンプ-赤外光プローブ時間分解過渡吸収分光システムを用い、光励起直後の TiO_2 への電子注入過程および、吸着色素(N719)(図1)の構造ダイナミクスを明らかにし、光エネルギーの緩和プロセスについて議論する。図2に540 nmでアセトニトリル溶液中のN719を励起し、色素のNCSの伸縮振動領域の過渡吸収スペクトルを示す。540 nm励起により、 2103 cm^{-1} の吸収の減少(基底状態のポピュレーションの減少)および、 2030 cm^{-1} と 2070 cm^{-1} に新たな吸収が観測された。励起直後に非常に速いスペクトルの変化が1 ps以内に完了し、その後今回測定した50 psの範囲内では、スペクトルの形状は一定であった。最低励起一重項状態からの項間交差速度がきわめて速いことを考慮すると、今回観測された1 ps以内に完了するスペクトルの変化は、三重項励起状態から三重項基底状態への緩和に伴う色素の構造変化を追跡したものであり、三重項基底状態には二種類のNCS状態が存在することを示唆する結果であると考えている。また、アセトニトリル溶液中で TiO_2 基板上に吸着した

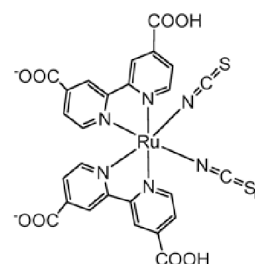


図1 N719の分子構造

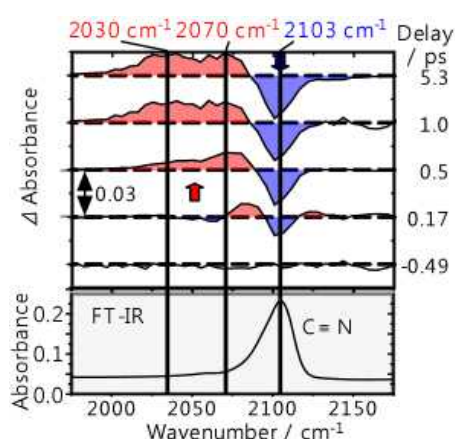


図1 540 nm励起後のN719色素のNCS伸縮振動領域のスペクトル変化

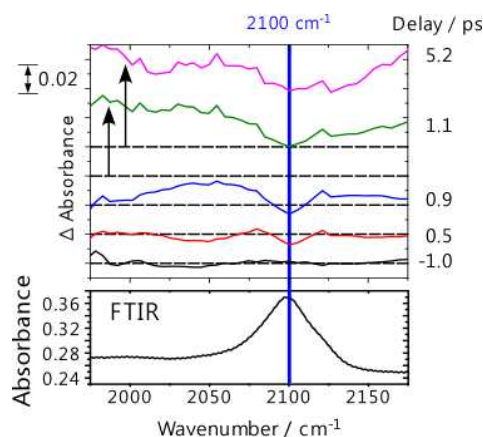


図3 540 nm励起後の TiO_2 基板上に吸着したN719色素のNCS伸縮振動領域のスペクトル変化

N719色素を540 nmで励起後の色素のNCS伸縮振動領域の過渡吸収スペクトルを図3に示す。溶液中のN719と同様、励起直後の極めて短い時間領域(1 ps以内)で 2103 cm^{-1} の吸収の減少および、 2030 cm^{-1} と 2070 cm^{-1} に新たな吸収が観測されたが、その後(1 ps～)励起色

素から基板であるTiO₂の伝導帯への電子注入に伴う励起電子の吸収が全体のバックグラウンドの増加として観測された。以上、本研究によってN719からTiO₂への電子注入過程は三重項基底状態を介して起っていることを振動分光学的に明らかにすることができた。

研究テーマB「光誘起表面キャリアダイナミクスの追跡」

光触媒反応を考える上で、触媒表面に関する情報は極めて重要である。触媒表面に到達した光励起キャリアのみが、実際の光触媒反応に寄与するからである。本研究では光励起キャリアの動的挙動の追跡に加え、触媒表面での反応を分子レベルで明らかにしていくことを目指す。界面選択的な振動分光法であるSFG分光法を光触媒表面に適用することで、表面反応を分子レベルで明らかにすることが出来ると考えている。

光触媒は助触媒として、主に水素発生反応を促進させるために金属を光触媒表面に担持するケースが多々ある。本研究では、この助触媒金属上にプローブ分子としてCO(一酸化炭素)を吸着させ、光励起後、助触媒表面に到達する電子の到達速度を、吸着COの振動波数の時間変化として追跡することで、光触媒表面のキャリアダイナミクスを追跡し、反応活性、反応機構と合わせて議論することを考えている。可視光応答光触媒のひとつであるLaMg_{1/3}Ta_{2/3}O₂N上に担持されたRh金属微粒子上に吸着したCOの検出及び定常的な光応答を試みた。測定には、半円筒型のSiプリズム(d=25 mm)上にAu薄膜を無電解めっき(膜厚数10 nm)してSEIRAS基板を作製したの

ち、Rh担持LaMg_{1/3}Ta_{2/3}O₂N 1 mgを含む懸濁液をAu薄膜上の～φ15 mmの範囲に滴下、乾燥させた試料を使用した。プリズムを赤外分光用セルにセットしたのち、セル内部を純水で満たす。COガスを30分間通気することで、Rh上にCOを吸着させ、吸着後Arを通気して水中のCOを除去し、照射の有無で赤外分光測定を行った(図4)。励起光源としてXeランプ(>420 nm)を使用した。定常照射前後での赤外吸収スペクトルの測定を行った。その結果得られた差スペクトルを図5に示す。2038 cm⁻¹に上向きのピークと2050 cm⁻¹に下向きのピークが明確に観測された。このことから、照射により、吸着COの振動波数が低波数側へシフトしたことが分かる。低波数へのスペクトルのシフトは、光励起によって生成した電子が、触媒表面に到達し、助触媒のRhのdバンドへ電子を注入し、注入された電子がCOの2π*反結合性軌道へ逆供与されることで、C-O結合次数が低下し振動の低波数シフトが観察されると説明することが出来る。図6に540 nmの可視光励起後の吸着CO伸縮振動領域の過渡赤外スペクトルを示す。2049 cm⁻¹付近にブロードな下向きのピークが観測されており、光励起により、Rh上に励起電子が移動したことによって、基底状態のCO伸縮振動のピーク波数が低波数側にシフトしたことを示している。時間が経過するにつれ下向きのピークは次第に消失しており、Rh上の電子が再結合等により失活していく様子が分かる。COのピーク波数(2049 cm⁻¹)と振動と関連のない2124 cm⁻¹とのAbsorbanceの差の時間変化を図7に示す。その結果、Rh上に移動してきた励起電子の寿命は約50 psであることが分かった。Rh担持LaMg_{1/3}Ta_{2/3}O₂N触媒は可視光で水を分解可能な触媒であるが、反応効率が非常に低いことが分かっている。今回の測定結果から励起電子の表面での寿命の短さが低活性の要因の一つであることが出来る。以上、本研究では光触媒反応に直接的に関与すると思われる触媒表面の励起電子の寿命を決

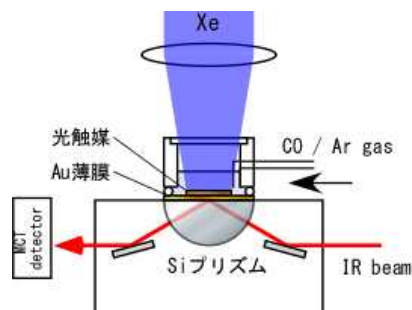


図4 赤外分光用セル

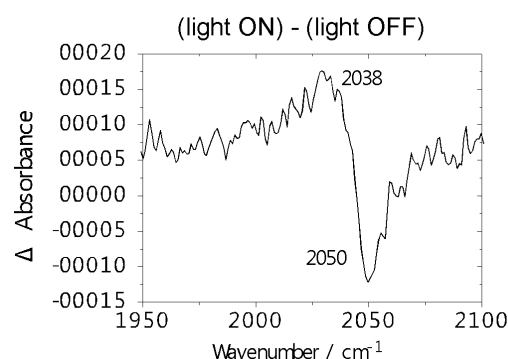


図5 光照射前後の吸着COの差スペクトル

定する手法を提案した。今後種々の光触媒へ適用し触媒活性と表面光励起キャリアの挙動を明らかにしていく。

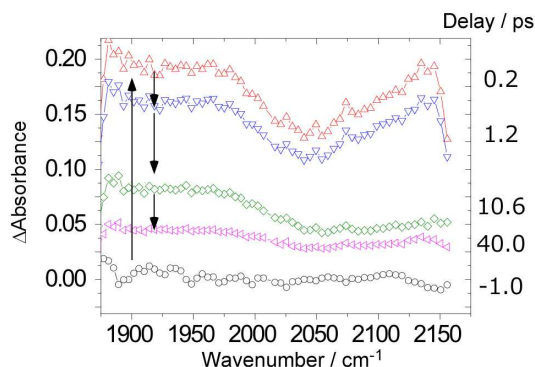


図6 Rh上に吸着したCOの可視光励起後の過渡赤外吸収スペクトル

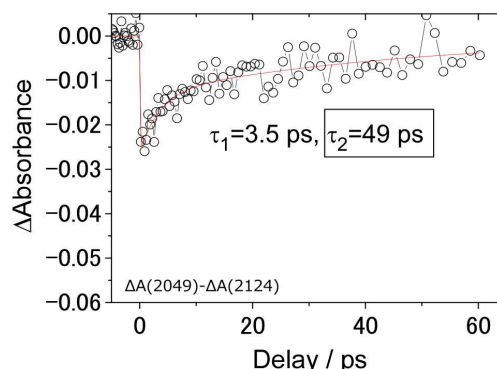


図7 2049 cm⁻¹と2124 cm⁻¹の吸収強度の差の時間変化プロファイル

研究テーマC「新規固/液界面構造評価システムの構築」

固体と溶液の界面では結晶成長、腐食、電析、電極反応などの種々の興味深い過程が起こっている。このような過程の詳細を理解するためには、界面の構造や電子状態さらに吸着分子の構造や配向を、原子・分子スケールの分解能で、しかも反応が実際に起こっている溶液中その場で知り、さらにそれらが反応にともなってどう変化するかを追跡する必要がある。そこで本研究では、二次的非線形光学分光法を電極／溶液界面へ適用させ、電極反応が起こっている溶液中で界面電子構造、分子構造の決定を二重共鳴 SFG(DR-SFG)分光法(図8)によりその場追跡・決定可能のシステムの構築を行った。従来の振動分光法としてのSFG 分光法は、赤外の波長のみを変化させ、界面に存在する分子の振動を励起させ、波長固定の可視光との和周波光を検出することで界面の振動スペクトルを得ていた。一方、二重共鳴 SFG 分光法では可視光の波長も変化させることで、界面に電子準位が存在したときに可視光のエネルギーがその準位と共鳴し和周波光の増強として観測される。そこで、電気化学条件下で白金電極上に吸着したCO分子のSFGスペクトルを図9に示す。SFG 測定に用いる可視光の波長を変化させることで、スペクトルのピーク強度が大きく変化している様子が分かる。用いた可視光の

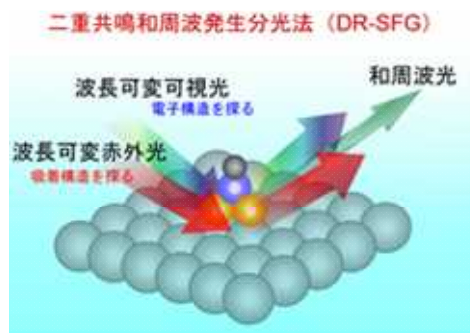


図8 二重共鳴和周波発生分光法

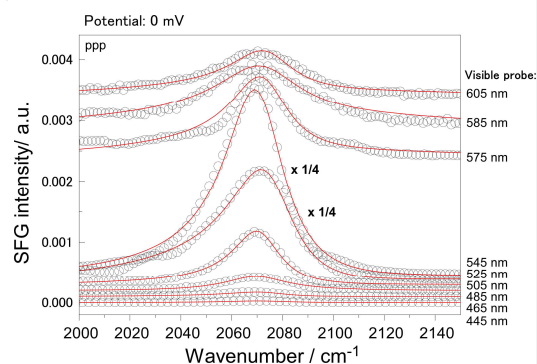


図9 可視プローブ波長を変化させながら測定した白金電極上に吸着したCOのSFGスペクトル

波長に対してSFGスペクトルの積分強度をプロットすると、545 nmでSFG強度が大きく増強されていることが分かる(図10)。このPt-COのSFGスペクトルが増強される可視光のエネルギーは電極電位に対して傾き1の直線関係にあることから(図11)、観測されたSFG増強はフェルミ準位からPt-COの界面で形成される5σの非結合性軌道間のエネルギー準位間との共鳴によるものであると考えられる。今回、DR-SFG分光法を用いることで初めて固／液界面の分子構造と電子状態をその場で観測することを示すことが出来た。今後は、本手法を種々の合

金型電極触媒へ適用し、触媒活性と界面電子構造の関係を明らかにすることが可能となり、新規触媒設計に有用な指針を提供することが可能となる。

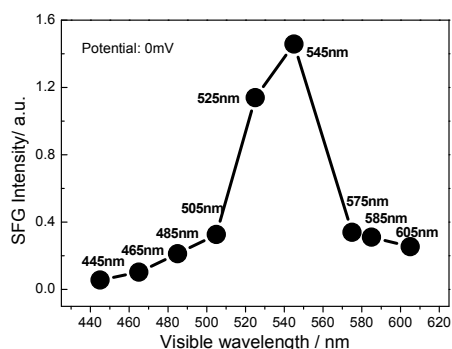


図 10 可視プローブ波長と吸着 CO の SFG ピーク強度の関係

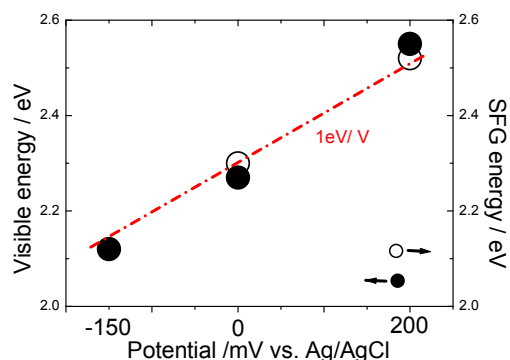


図 11 電極電位と増強ピーク波長との関係

3. 今後の展開

本研究は固／液界面反応の解明を目指して界面敏感な二次の非線形分光法をベースとした新規固／液界面プローブシステムを開発し、光エネルギー変換プロセスに適用しようとするものである。本研究の実施により対象としてとりあげた光触媒反応、光電気化学反応についての基礎的理解が飛躍的に進むことはもちろん、開発された装置を積極的に他の研究者との共同研究に公開することによって、基礎・応用の両面での大きな広がりが期待できる。また、本計測システムは光エネルギー変換プロセスの解明にとどまるものではなく、思いのほか、ポリマー表面の成分分布の分析、分子素子などの固体表面の分子配向の局所分析、金属表面の局部腐食など非常に多様な表面・界面プローブのツールとなり得る、用途があり、装置が開発され、公開されると対象は飛躍的に広がるものと考えられる。今後は、他研究者との共同研究を積極的に進め、引き続き光エネルギー変換プロセスの機構解明に迫りたい。

4. 評価

(1) 自己評価

光エネルギー変換の多くが固体と溶液の界面という反応場で起っている。よって表面・界面計測は反応の素過程、機構を考える上で重要な情報を提供してくれる。たとえば、光触媒反応の活性は、価電子帯および伝導帯の位置関係のみで議論されるケースが多々あるが、実際の反応は触媒表面で進行するため、活性を議論する上で表面・界面の議論は重要である。例えば本研究では、表面反応を振動分光法と時間分解測定法とを組み合わせることでプローブすることを行ってきた。プローブ分子を光触媒表面に吸着させ、その振動スペクトルの時間変化から光励起キャリアの表面での状態をプローブ出来る可能性を示すことが出来た。今後適用例を増やし、表面プローブの新たな手法として利用可能であることを実証する予定である。

また、光エネルギーがどのように表面の化学反応に関与するのかを詳細に議論するためには界面の電子構造と表面反応との関連を明らかにする必要があると考え、新規固／液界面分

光法の開発にも取り組んだ。最初の試みとして白金電極上に吸着した CO を測定対象としたが、二次の非線形分光法をベースとした二重共鳴和周波発生分光法を開発し、CO が吸着することによって界面に新たに形成される準位を固/液界面では初めて観測することに成功した。期間内に表面反応と界面電子構造との関連を明らかにすることは出来なかったが、本分光法により界面電子準位をとらえたことの意義は大きいと考えている。今後の大きな展開が期待される。

研究全体を通してまだ不十分、不明瞭な点が多く残されている。したがって、今後も引き続き光エネルギー変換に関する研究を、他のさがけメンバーとの共同研究を通して遂行していく予定である。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

人工光合成を誘起する光化学初期過程の多くは、固体と溶液の界面で進行するが、その反応過程の学理を理解するには、界面の電子状態、吸着分子の構造、配向を原子・分子サイズの空間分解能で、またその反応進行をリアルタイムの超高速時間分解能で観察する必要がある。さらには反応が実際に進行している系、溶媒が大量に共存する「その場」、での観測が望まれる。

野口秀典博士は上記の視点から、自身の超高速非線形分光領域の研究実績を基礎に、主に界面選択的な時間分解振動分光法(フェムト秒赤外過渡吸収分光法、和周波発生分光法)により、固/液界面における光エネルギー変換プロセスの学理を解明する意欲的な研究提案を行い採択された。研究開始から若干の誘導期間が必要ではあったが、現実感のある反応系で超高速のキャリアダイナミクスについて振動分光法を取り入れた信頼度が極めて高い観測に成功している。特に光触媒半導体上に担持された金属クラスターへのキャリア電子到達速度やその滞在時間の実観測は、極めてインパクトの大きい事例として注目される。また、電気化学反応過程についても界面敏感な二次の非線形光学分光法をベースとした新規高感度固/液界面計測システムを構築し、観測に成功している。

研究総括としては、野口博士の卓越した超高速計測技術を武器に、その場測定、実時間測定での人工光合成系に関する共同研究を大いに期待したが、さがけ研究期間内では充分には実現できなかったのが残念である。今後、いっそうの共同研究の推進を期待したい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. T. Kondo, K. Nomura, M. Gemmei-Ide, H. Kitano, H. Noguchi, K. Uosaki, Y. Saruwatari
“Structure of water at zwitterionic copolymer film-liquid water interfaces as examined by the sum frequency generation method” *Colloids Surf. B: Biointerfaces*. 2014, 113, 361-367.
2. H. Noguchi, K. Taneda, H. Naohara, K. Uosaki “Humidity Dependent Structure of Water at

the Interfaces Between Perfluorosulfonated Ionomer Thin film and Pt and HOPG Studied by Sum Frequency Generation Spectroscopy” <i>Electrochem. Commun.</i> 2013, 27, 5–8.
3. Sheng-Fu Tong, Hidenori Noguchi, Takuya Masuda, and Kohei Uosaki “Direct Proof of Potential Dependent Oxygen Adsorption on a Gold Electrode Surface by Electrochemical Quartz Crystal Microbalance” <i>Electrochem. Commun.</i> 2013, 34, 33–36.
4. Y. Zhang, H. Noguchi, S. Ye, K. Uosaki, “Structure of adsorbed molecular layer on fused quartz surface determined sequentially in sodium stearate solution, dry Ar, pure water, and dry Ar by sum frequency generation spectroscopy”, <i>Surface Science</i> , 2012, 607, 92–96.
5. T. Kondo, K. Nomura, M. Murou, M. Gemmei-Ide, H. Kitano, H. Noguchi, K. Uosaki, K. Ohno, Y. Saruwatari, “Structure of water in the vicinity of a zwitterionic polymer brush as examined by sum frequency generation method” <i>Colloids and Surfaces B: Biointerfaces</i> , 2012, 100(1), 126–132.

(2)特許出願

研究期間累積件数:0件

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

2013/11/26-28 : 野口秀典 : “電極/溶液界面をプローブする非線形分光” 第33回表面科学学術講演会

2013/10/11-13 : 野口秀典, 伊藤未希雄, 魚崎浩平 : “超高速赤外分光法による光触媒表面の光励起キャリアダイナミクスの追跡” 光化学討論会 2013

2013/08/25-30 : H. Noguchi, S. Yang, M. Ito, K. Uosaki : “Utilization of double resonance sum frequency generation (DR-SFG) on CO covered Pt electrode to investigate the interfacial vibrational and electronic structure at solid/liquid interface” 7th International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy

2013/06/27 : H. Noguchi, M. Ito, K. Uosaki : “Utilization of ultrafast infrared vibrational spectroscopy to investigate the initial process of photoenergy conversion systems” The 6th GREEN Symposium

2013/05/19-24 : H. Noguchi, M. Ito, K. Uosaki : “Initial interfacial structure and dynamics of dye sensitizer under photoexcitation studied by ultrafast infrared spectroscopy” International conference on TRVS

2013/03/22-25 : 野口秀典 : “表面振動分光法による光エネルギー変換システムの界面構造評価” 日本化学会第93回春季大会

2012/11/20-22 : 野口秀典, 伊藤未希雄, 魚崎浩平 : “超高速赤外振動分光法による増感色素の光励起初期過程の追跡” 第32回表面化学会学術講演会

2012/09/24-28 : H. Noguchi, M. Ito, K. Uosaki : “Initial interfacial structure of dye sensitized titanium dioxide film under photo-excitation studied by ultrafast infrared spectroscopy” 14th International Conference on Vibrations at Surfaces

2012/09/18-21 : 野口秀典, 伊藤未希雄, 魚崎浩平 : “フェムト秒赤外振動分光法による増感色素の光励起初期過程の追跡” 第 6 回分子科学討論会

2012/09/12-14 : 野口秀典, 伊藤未希雄, 魚崎浩平 : “フェムト秒赤外振動分光法による増感色素の光励起初期過程の追跡” 2012 年光化学討論会

2012/03/10-11 : 野口秀典, 伊藤未希雄, 魚崎浩平 : “和周波発生分光法による固／液界面エネルギー変換プロセスの追跡” 第 5 回 SFG 研究会

2012/02/29 – 2012/03/02 : H. Noguchi, K. Uosaki : “Structure of interfacial water structure on (photo) energy conversion systems studied by sum frequency generation (SFG) spectroscopy” MANA international symposium

2012/02/27 : 野口秀典 : “SFG 分光法による電極界面構造評価” 第 3 回 ナノ材料科学環境拠点シンポジウム

2011/12/15-17 : 野口秀典, 伊藤未希雄, 魚崎浩平 : “界面振動分光法による二酸化チタン光触媒表面の水の構造” 第 31 回表面科学学術講演会