解説

多孔質アルミニウム陽極酸化皮膜を隔膜とする 光励起電子のベクトル輸送とエネルギー貯蔵

魚崎 浩平*, 岡崎賢太郎*, 上田 譲司*

Vectorial Transport of Photoexcited Electron and Energy Storage
by Using Microporous Aluminum Anodic Oxide Film as a Separator

Kohei UOSAKI*, Kentaro OKAZAKI* and Joji UEDA*

Key Words : Anodic Oxide Film, Microporous Film, Aluminum Oxide, Solar Energy Conversion, Electron Transfer Reaction

アルミニウム陽極酸化皮膜のミクロポア中に保持した電子伝達体を介して、皮膜の片面で光励起された電子の反対面へのベクトル輸送が可能である。電極を配置することにより光電変換を、また、暗反応とカップリングさせることにより、高エネルギー物質生産システムを実現した。

1. はじめに

化石燃料の使用にともなう二酸化炭素の蓄積による地球規模での気象変動の可能性が指摘されている。短期的には二酸化炭素の発生量の削減や効率的回収によって対処することが考えられるが、長期的には太陽光を一次エネルギーとし、炭素を含まない燃料を二次エネルギーとする新しいエネルギー体系の構築が必要である¹⁾。自然界においては植物が光合成により効率よく太陽光を化学エネルギーに変換している。光合成は1. 光エネルギーの収集, 2. 電荷分離, 3. 暗反応による高エネルギー物質の合成といった素過程から構成されており、これらの役割を効率的に果たす分子集合体が機能的に膜中に配列されている。近年、このシステムを模倣した人工光合成に関する研究が活発に行われ、多大の成果が得られている²⁾。特にこれら素過程に関する理解は非常に進んでおり、各素過程の連結についても研究が盛んである。しかしながら人工光合成による光エネルギー変換システムの実用化には解決すべき問題点が依然として数多く存在しており、安定性(寿命)がその1つである。生体系においては常時システムの再生が行われるのに対して人工光合成系ではそれは不可能であり、長寿命のシステムを最初から構築する必要がある。これまでの研究ではミセルや二分子膜上に各機能をなう分子集合体が固定され

図1 多孔質アノード酸化皮膜を介する光励起電子のベクトル輸送とエネルギー貯蔵
S : 増感剤, R : 電子供与体

ており、短時間の内に機能しなくなる場合が多い。本稿では図1に示したスキームにしたがって無機薄膜のミクロポア中に固定された電子伝達体を介して、無機薄膜の片面で光励起された電子を薄膜の反対面にベクトル輸送し、高エネルギー物質生産の暗反応とカップリングさせることにより、効率のかつ長寿命の電荷分離/電子輸送/高エネルギー物質生産システムを構築しようとする試みについて紹介する。具体的には、酸性溶液中でのアルミニウムの陽極酸化により生成する無定形アルミナを主成分とする無色透明の多孔質皮膜(孔径10~100nm, 膜厚1~10 μ m)³⁾を基板のアルミニウムからはく離させ、さらにバリヤ層を除去することによって得られる貫通孔(ミクロポア)をもった無機薄膜を電子伝達体の保持基体としてとりあげる。以下陽極酸化の条件、皮膜のアルミニウム基板からはく離法、バリヤ層の除去法、金の真空蒸着による電極化の方法、また薄膜のミクロポア中への電子伝達体(オクタデシルメチルビオローゲン: ODMV)の保持と効率の電子移動の確認、さらには増感剤($\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$)と電子供与体をカップルさせ、電極を電子受容体とする光-電変換と酸素を電子受容体とする化学的エネルギー貯蔵について述べる。

*北海道大学理学部(〒060 北海道札幌市北区北10条西8丁目)
Fac. of Sci., Hokkaido Univ. (N-10 W-8, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido 060)

図2 10%硫酸中、5℃バイアス電圧15Vで作製したアルミニウム陽極酸化皮膜のTEM像

2. 陽極酸化アルミニウム多孔質皮膜の作製³⁾

高純度アルミニウム板(純度99.99%, 厚さ0.3mm)をメタノール中で超音波洗浄により脱脂した後、酢酸(780mL)-60%過塩素酸(220mL)混酸中でアルミニウム板を対極として10℃、バイアス電圧30Vの条件で、溶液をかく拌しながら電解研磨を3分間行い、その後、所定の条件下で陽極酸化して酸化アルミニウム多孔質皮膜を得た。陽極酸化の際に用いる酸の種類、バイアス電圧、温度および酸化時間によって細孔の孔径、空孔度、膜厚が自由に制御できることが知られている³⁾。本研究では4%(v/v)リン酸水溶液中で23℃、バイアス電圧65Vの条件で作製した細孔径1000Å、空孔率60%の皮膜と、10%(v/v)硫酸水溶液中で5℃、バイアス電圧15Vの条件で作製した細孔径120Å、空孔率40%の皮膜を用いた。後者のTEM写真を図2に示した。膜厚は陽極酸化時間に比例し、この条件では2700秒の電解で膜厚は約2.7μmとなることが干渉膜厚測定法よりわかった。なおこれらの値は文献値と一致している³⁾。

3. 多孔質アノード酸化皮膜修飾金電極の調製⁴⁾

まず、必要な大きさ(通常13×8mm)にアルミニウム基板上の陽極酸化皮膜にメスで傷をつけた後、飽和HgCl₂水溶液に浸せきし、約15分間放置することによってアルミニウム基板をアマルガム化させ、薄膜を基板からはく離させた。遊離した薄膜はカバーガラスですくいとりMilli-Q水を入れた別のシャーレに移し、Milli-Q水を数回取り替えて洗浄を繰り返した後、再びカバーガラスですくいとり、大気中で乾燥した。次に、薄膜を集電体を付与して電極化するためにバリヤ層の反対側つまり陽極酸化時に溶液に面していたマイクロポアの露出した面に金を真空蒸着した。マイクロポア内への金の侵入をさせるために真空蒸着はななめ方向から行った。金を蒸着した面をさらに金箔あるいはグラッシーカーボンで押さ

えることにより電氣的コンタクトをとった。以上の過程で作製した陽極酸化アルミニウム多孔質皮膜修飾電極を実際に電極として使用するためには、バリヤ層を除去し、マイクロポアを溶液に露出させる必要がある。これまでに報告されている方法は、アルカリを滴下しバリヤ層を除去するというものであるが、バリヤ層の除去過程を追跡することは不可能であり、経験的に溶解時間からバリヤ層の除去を判断するしかなかった。ここではバリヤ層溶解過程を50mMのK₄Fe(CN)₆を含む0.2M Na₂SO₄水溶液中での電気化学的応答をプローブとして調べた。この電極はバリヤ層溶解前にはK₄Fe(CN)₆を含む溶液に対して応答しないが、溶液にNaOHを加えてバリヤ層を溶解すると、電気化学的応答が見られるようになった。溶解初期にはFe(CN)₆⁴⁻のマイクロポア内への流入がバリヤ層によって制限されるため、マイクロポア内部に存在するFe(CN)₆⁴⁻の酸化還元がエグゾースティープにおこり、薄層セル的な応答を示したが、さらに溶解が進行するとバリヤ層が完全に取り去られ、Fe(CN)₆⁴⁻の移動に制限はなくなり、通常のコールドメタルと同様の応答を示した。このようにしてバリヤ層の溶解を確認できる。

4. ミクロポアのOTS処理と電子伝達体(ODMV)の固定

図1に示したような電子伝達系をMajdaらの方法に従って自発的な分子配向を利用して構築した⁵⁾。はく離した多孔質アノード酸化皮膜をよく乾燥した後、オクタデシルトリクロロシラン(C₁₈H₃₇SiCl₃:OTS, 信越化学(株))の2%ヘキサデカン溶液に1時間浸せきし、トルエン、イソプロパノールの順で洗浄した後、大気中で乾燥した。この処理によって単分子の有機相がマイクロポアの内表面にできる。なお、溶液の調製から浸せきまでの操作は乾燥窒素雰囲気中で行った。その後、先に述べた方法で金のななめ蒸着による電極化およびバリヤ層除去を行った。OTS処理をした電極の場合、マイクロポア内への電解質溶液の侵入は困難であり、親水処理(メタノールを電極表面に数滴滴下し、直ちにMilli-Q水で洗浄)を行う必要があった。バリヤ層の除去を確認した後、溶液を電子伝達体であるオクタデシルメチルビオローゲン(ODMV)を60μM含む0.2M Na₂SO₄水溶液に置換して電気化学的応答を測定した。なおODMVは4,4'-bipyridineを出発物質として1位および1'位の窒素を順次、臭化メチル、臭化ステアリルで四級化し、最後に対アニオンを塩化物イオンに交換することによって合成した⁶⁾。ODMVに由来する酸化還元ピークは時間とともに増大し、約3時間で定常状態に達した。その後、支持電解質のみしか含まない溶液に交換してもピークは再現され、電極上にODMVが固定されたことが確認され

図3 OTS/ODMV処理をした多孔質陽極酸化皮膜修飾金電極の0.2M硫酸ナトリウム溶液中でのサイクリックボルタモグラム

た。図3にその時のCVを示したがODMVの二段階の還元に伴うピークが明確にみられる。ピーク電流は電位走査速度の1乗に比例しており、ODMVの固定を支持している。支持電解質のみを含む溶液中で電気化学応答の経時変化を追跡すると、酸化還元にともなうピーク電流つまりマイクロポア内のODMV量は徐々に減少したが、比較的強くマイクロポア中に保持されていることが確認された。

5. 金電極/マイクロポア (OTS+電子伝達体)/増感剤/電子供与体系での光電変換⁷⁾

前項に示した方法で作製した、電子伝達体 (ODMV) をマイクロポア中に保持した多孔質陽極酸化アルミニウム皮膜修飾金電極を用いて、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ を増感剤、トリエタノールアミン (TEOA) を電子供与体として光電変換を試みた。図4は500Wのキセノンランプからの光を種々の短波長光カットフィルターを通して電極 (電位: 0 V vs. SSCE) に照射した時の電流変化を示したものであり、光のON, OFFに対応した時定数の短い酸化光電流が観測された。ODMV処理をしていない電極でも光電流は観測されたが、その値は非常に小さい。また、ODMV処理をしていない電極の場合、光電流におよぼす励起光波長の影響はほとんどないが、処理をした電極は主として短波長の光に応答し、長波長の光の照射ではほとんど光電流がみられなかった。バンドパスフィルターを用いて決定した光電流のアクションスペクトルを、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ の吸収スペクトルとともに図5に示した。両者の間にはかなり良い一致が見られ、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ が増感剤として働いていることが確認された。増感剤の $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ と電子供与体であるTEOAの両方が溶液に含まれる場合は安定な光電流が観測されたが、溶液中から両者を除くと光電流は時間とともに減少した。そこにTEOAのみを加えると、溶液中に $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ も含ん

図4 光照射に対する電流応答

上段はODMV処理した電極、下段は無処理の電極。
下の記号は短波長光カットフィルターのカット波長

図5 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ の吸収スペクトル (実線) と光電流のアクションスペクトル (●)

でいた元の値以上に光電流は増加し、安定に流れた。この結果はマイクロポア内に存在する $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ が主に増感剤として働いており、しかもマイクロポア中に長時間保持され、また消費もされないのに対し、TEOAは不可逆に酸化分解されることを示している。溶液中に存在する $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ に吸収された光は電気に変換されず、しかも溶液中に $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ が存在する場合はマイクロポアに到達する光量が減少するために光電流が小さくなったものと考えられる。実際図4, 5の結果は $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ を含んだ溶液中に電極を浸せきしマイクロポア中に保持した後、TEOAは含むが $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ は含まない溶液に置換して測定したものである。以上の結果と反応に関与している化学種の酸化還元電位を考慮に入れると、光電流の発生は次の機構によるものと考えられる。

なお、マイクロポア中の $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 濃度が浸せきした溶液中の $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 濃度と同じであると仮定すると、マイクロポア中の $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ に吸収された光子数に対

する光電流変換量子収率は図5の最高値で約20%とかなり高い値である。しかし、マイクロポア中に存在する $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ の絶対量が少ないために、吸収光子数が少なく、発生光電流も小さい。したがって、全体の光変換効率を向上させるためには吸収光子量の増加が必要である。1つのアプローチとしては膜厚を増加させることが考えられる。この場合はどの程度の厚みまで有効に電子伝達が可能かを見極めなければならない。第2のアプローチは膜内の増感剤の濃度の向上である。その方法としては増感剤を電子伝達体と同様マイクロポア内に固定するなどが考えられる。

6. 光励起電子のベクトル輸送による化学エネルギー貯蔵のための隔膜の作製

陽極酸化により得られた多孔質皮膜を電極として用いる場合は金を真空蒸着し、さらに蒸着した面をグラッシーカーボンで押さえて電気的コンタクトをとるが、このグラッシーカーボンが物理的補強の役割も果たす。しかし、隔膜として使用する場合は電気的コンタクトをとる必要がない反面、別の方法で物理的強度を得なければならない。したがって、この場合は多孔質皮膜を基板からく離せず、基板ごと二室型のセルにセットし、所定の部分についてまず20%硫酸-0.1M CuCl_2 溶液でアルミニウム、ついで4% H_3PO_4 でバリヤ層を除去し、隔膜とした。バリヤ層の除去過程は両室間の電気伝導度測定によりモニターした(図6)。

7. 多孔質薄膜を介する $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ の拡散挙動

図1に示したシステムを実現するためには、隔膜を通しての化学種の拡散を防ぐ必要がある。ここでは増感剤であり、微量分析が容易である $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ の拡散挙動を調べた。前項の方法で作製した隔膜で分割したセルの片側に $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ を0.2mM入れ、反対側に透過してきた $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ の濃度をケイ光分析により決定した。

図6 バリヤ層除去による伝導度変化

多孔質薄膜をそのまま用いた場合でも拡散定数は $3.5 \times 10^{-9} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ と溶液中の値(約 $10^{-6} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)に比べて非常に小さく、隔膜として機能していることがわかる。この膜をオクタデシルトリクロロシラン(OTS)で処理すると、マイクロポア内部にOTS分子が配列し孔径が小さくなるのに対応して拡散定数は $1.54 \times 10^{-9} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ とさらに小さくなった。メタノールによる親水処理によっても拡散定数がほとんど変化しなかったことから、この拡散定数の低下はOTS処理による疎水性に起因するものではなく孔径減少によるものであると考えられる。

8. 多孔質皮膜を介してベクトル輸送された光励起電子による酸素の還元

多孔質隔膜を介する光励起電子のベクトル輸送を確認するために、酸素の還元による過酸化水素の生成をモデル反応に選び検討した。まず以下のように電子伝達体であるODMVを固定した。6.に示した方法でバリヤ層を除去した薄膜を水洗、乾燥した後、OTSの2%ヘキサデカン溶液に1時間浸せきし、続いて、トルエン、イソプロパノールの順で洗浄した。この処理によって単分子の有機相がマイクロポアの内表面にできる。なお、溶液の調製から浸せきまでの操作は乾燥窒素雰囲気中で行った。この後、親水処理(メタノールを数滴滴下し、直ちにMilli-Q水で洗浄)をおこない、次いでODMVを60 μM 含む0.2M Na_2SO_4 水溶液に一晚浸せきすることにより、ODMVをマイクロポア中に固定した。OTS処理やODMV固定の過程はFT-IRにより確認した。以上の方法で作製した薄膜を隔膜として二分したセルの一方(窒素飽和:容量100 μL)に増感剤である $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ (1.2mM)と電子供与体であるTEOA(1%)を、他方(容量1mL)には酸素飽和の水を入れ、図7に示したような方法で光照射を行った。光源としては500Wのキセノンランプを用い、赤外線および紫外線除去フィルターを通した。16時間の照射により、 $3 \times 10^{-11} \text{mole}$ の過酸化水素が生成した(電気化学的方法により定量)。この値から計算した照射光あたりの量子収率は約 10^{-9} と非常

図7 光照射実験のブロック図

に低い。しかし、光電変換に関する研究で明らかのように、みかけの量子収率が低い原因は照射光の極く一部のみの電子伝達体近傍の増感剤に吸収されることにある。実際、同一条件下で光電変換を行うと40nAのアノード光電流が観測される。この電流値から期待される過酸化水素の生成量は 2.5×10^{-9} moleとなり、光電変換の約1%の効率で酸素の還元が起こっていることがわかる。先に述べたように光電変換の量子収率(吸収光子あたり)が約20%であることから、この反応の量子収率は約0.2%と見積もられる。なお、このとき反応は次の機構によって起こっているものと考えられる。

以上本方式により、光電変換のみならずベクトル輸送された光励起電子による化学反応の進行が確かめられた。しかし、光電変換の場合と同様、吸収光子数が少ないために光変換効率は非常に低いという大きな問題点が残る。これを向上させるためには吸収光子量の増加、つまり膜厚の増加や膜内の増感剤の濃度の向上が必要である。さらに、光電変換に比べて効率が低い原因としては電子伝達体から反応種への電子移動の効率が悪いことや、ここでとりあげたモデル反応が2電子反応であることなどが考えられる。以上の点を改良するためには増感剤の膜内への固定、特定の化学種と効率的に電子授受を行う電子伝達体の固定、反応部への触媒の固定などが必要であろう。

9. おわりに

多孔質アルミニウム陽極酸化皮膜の光エネルギー変換

材料としての応用について、われわれの研究の一端を紹介した。紙面の都合で実験の詳細については省略した。興味あるむきは文献を参照いただきたい^{4), 7), 8)}。

均一なマイクロポアをもった無機薄膜が比較的簡単に得られる本方法はこれまでも色々な分野において幅広い応用が検討されているが、今後ますます新しい分野への発展が期待できる。実際、本研究の過程でも電気分析の分野で重要なマイクロ電極アレイの形成の可能性を見出すことができた⁴⁾。本法のこれからの展開に本稿が少しでも役にたてば幸である。

最後に本研究の実施にあたり、陽極酸化による皮膜形成について懇切に御指導いただいた北海道大学工学部高橋英明助教授に感謝する。なお、本研究は文部省科学研究補助金重点領域研究(エネルギー)の援助を得て行われた。

(1991-8-19 受理)

文 献

- 1) J. O'M. Bockris ; "Energy Options", (Australia & New Zealand Book, N. S. W., 1980) : 『エネルギーオプション』, 喜多英明, 魚崎浩平訳, (技報堂出版, 1982)
- 2) Y. Tsutsumi, K. Tamura, T. Nishijima and T. Matsuo ; *Chem. Lett.*, 617 (1979)
- 3) 高橋英明 ; 電気化学便覧, 9.2.5 (電気化学協会, 1985)
- 4) K. Uosaki, K. Okazaki, H. Kita and H. Takahashi ; *Anal. Chem.*, **62**, 652 (1990)
- 5) C. J. Miller and M. Majda ; *J. Amer. Chem. Soc.*, **108**, 3118 (1986)
- 6) M. Pileni, A. M. Braun and M. Gratzel ; *Photochem. Photobiol.*, **31**, 423 (1980)
- 7) K. Uosaki, K. Okazaki, and H. Kita ; *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 195 (1990)
- 8) 魚崎浩平 ; 文部省科学研究費補助金重点領域研究エネルギー変換と高効率利用, 『エネルギーの変換技術』, 昭和63年度研究成果報告書 (1988) ; 同平成元年度研究成果報告書 (1989)