

走査型光電子顕微分光による光触媒微粒子の電子状態解析

Electronic state analysis of photocatalytic micro-particles

using scanning photoelectron microscopy

東京理科大¹, 東大², 信州大³, JST さきがけ⁴, 物材機構⁵

○(B)大石健太¹, 張文雄², 久富隆史^{3,4}, 堂免一成^{2,3}, 小嗣真人¹, 永村直佳^{1,4,5}

Tokyo Univ. of Science¹, The Univ. of Tokyo², Shinshu Univ.³, JST PRESTO⁴, NIMS⁵

○Kenta Oishi¹, Zhang Wenxiong², Takashi Hisatomi^{3,4}, Kazunari Domen^{2,3},

Masato Kotsugi¹, Naoka Nagamura^{1,4,5}

E-mail: 8218015@ed.tus.ac.jp

近年、枯渇も懸念される化石燃料使用による地球温暖化や自然災害が大きな問題となっており、再生可能でクリーンなエネルギーの導入が急務である。そこで太陽光エネルギーで水素製造が可能な水分解半導体光触媒材料への期待が高まっている。金属酸化物や酸窒化物を中心に様々な物質が提案され、ドーピング量変調や新規合成法による水素発生量向上が報告されている^[1-3]。高性能光触媒材料の設計指針構築には、水素生成効率と電子状態の関係性を理解することが不可欠である。しかし、従来の実験室分光分析手法では、物性に粒子依存性のある微結晶やデバイス構造内の機能粒子の情報を選択的に取得することは難しい。そこで、我々は放射光軟 X 線走査型電子顕微分光装置である”3D-nanoESCA”を用いて、水分解半導体光触媒デバイス構造内の単粒子分光分析を行い、電子状態が水素生成反応活性に与える影響を検討した。

実験では、RbCl フラックス存在下で調製した BaTaO₂N(RbCl-BTON)、窒素雰囲気化で加熱した BaTaO₂N(N₂-BTON)、ノンドーピング SrTiO₃(i-STO)、Al ドーピング SrTiO₃(Al-STO)の 4 種類の粉末試料を使用した。これらの試料を Au 薄膜基板上に固定化し、3D-nanoESCA 装置を用いて、試料の内殻準位、価電子バンドの光電子スペクトルを観測した。放射光実験は SPring-8 の BL07LSU で行い、条件は入射光 1200 eV、エネルギー分解能～100 meV、面内空間分解能～200 nm で測定した。

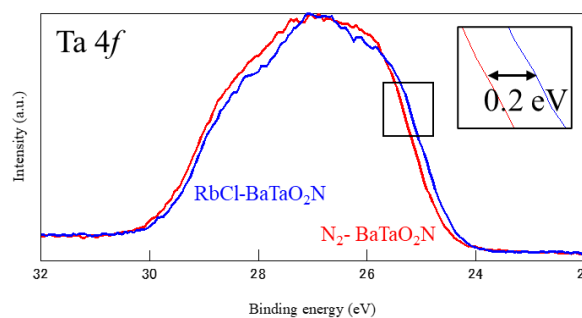


Fig.1 XPS spectra of Ta 4f

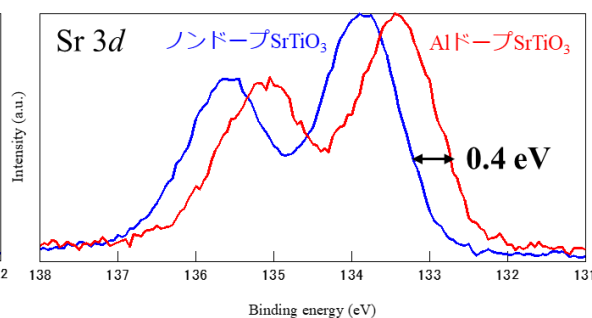


Fig.2 XPS spectra of Sr 3d

Fig.1、Fig.2 に Ta 4f、Sr 3d の内殻光電子スペクトルをそれぞれ示す。Fig.1 より RbCl-BTON の Ta 4f スペクトルは N₂-BTON の Ta 4f スペクトルよりも低 Binding Energy にシフトしていた。また、Fig.2 より Al-STO の Sr 3d スペクトルは i-STO の Sr 3d スペクトルよりも低 Binding Energy にシフトしていた。BTON も STO も酸素欠損ができやすく n 型半導体特性を示すが、実験結果から、RbCl-BTON と Al-STO ではフェルミ準位がシフトして n 型性が低下していると示唆される。実際に RbCl-BTON、N₂-BTON の方がそれぞれ N₂-BTON、i-STO よりも活性が向上すると報告されている^[1-3]。このことから、n 型性低下という電子状態変化が水素生成反応活性の向上に関係していることが明らかになった。講演では、測定システムの詳細や、観測された n 型性低下が具体的に触媒反応のどの段階に作用しているのかについて議論する。

[1] Z. Wang *et al.*, *Nature Comm.*,**12**,1005 (2021)

[2] S. Jadhav *et al.*, *J. Mater. Chem.A*,**8**,1127 (2020)

[3] T. Takata *et al.*, *Nature*, **581**, 411 (2020).