

研究成果概略報告書

「自然超格子構造により高耐久性と可視光応答性を両立するイルメナイト光触媒」

東北大学 多元物質科学研究所

講師 吉松 公平

太陽光エネルギーの利用は持続可能な社会の実現に重要な技術である。二酸化チタン (TiO_2) は光触媒材料として耐久性はあるものの、太陽光にわずかにしか存在しない紫外光でしか光触媒水分解反応は進行しない。近年、ヘマタイト ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) を中心に小さなバンドギャップを持つ酸化物を利用した可視光応答型の光触媒材料が開発されている。しかし、これらの材料は水分解反応中に自身も溶解してしまい、耐久性の問題がある。そこで本研究では両元素を持つイルメナイト型酸化物 FeTiO_3 に着目した。イルメナイト型構造は c 軸方向に FeO_6 八面体と TiO_6 八面体が交互に積層した自然超格子構造を持つ (図 1 挿入図)。原子スケールでチタン酸化物と鉄酸化物が混ざること、両者の利点である高耐久性と可視光応答性の両立を目指し、薄膜材料合成から光触媒特性の評価を行った。また、 FeTiO_3 と同様にイルメナイト型構造を持つ酸化物として MnTiO_3 , CoTiO_3 , NiTiO_3 も研究対象とし、一連の MTiO_3 ($M\text{...Mn, Fe, Co, Ni}$) で光触媒特性の比較を行った。

パルスレーザ堆積法を用い、 c 面 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基板上に MTiO_3 薄膜を合成した。X 線回折パターンから 0003 と 0006 回折が明瞭に観測され、 M/Ti 自然超格子構造を持つ単結晶 MTiO_3 薄膜が合成された。可視光領域の吸収スペクトルから MTiO_3 薄膜の吸収係数を見積もり、全て 3 eV 以下のバンドギャップを持ち可視光応答型光触媒材料になり得ることを明らかにした。X 線吸収分光測定から MTiO_3 薄膜の M 及び Ti イオンの価数を決定し、全ての薄膜で M^{2+} と Ti^{4+} の価数状態を持つことを明らかにした。光電気化学特性は 3 電極式の電気化学セルを構築し、linear sweep voltammetry と内部量子効率から評価した。 MTiO_3 薄膜を作用極とした光電気化学反応から、可視光照射下で光電流が増大し水分解光電気化学反応の進行を明らかにした。内部量子効率は NiTiO_3 が 4.5 eV で 10% に達し、全エネルギー領域で $\text{Mn} << \text{Fe} < \text{Co} < \text{Ni}$ の順であることを明らかにした (図 1)。 M イオンによる光触媒特性の違いを電子状態の観点から明らかにするため、放射光光電子分光を用いた価電子帯スペクトルの測定を行った。共鳴光電子分光により $M 3d$ と $\text{O } 2p$ の部分状態密度を決定し、これらの状態密度の重なりが大きいほど物質中の光生成ホール移動がスムーズに起こり、光生成電子との再結合確率が低減することで光触媒特性が改善するとの結論を得た。

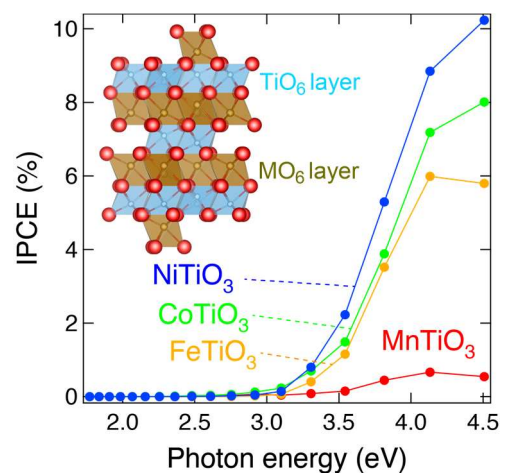


図 1. MTiO_3 薄膜 ($M\text{...Mn, Fe, Co, Ni}$) の光電気化学特性の内部量子効率。挿入図は MTiO_3 の結晶構造の模式図。