

結晶面方位を制御した単結晶薄膜による酸窒化物水分解光触媒の高効率化

Improved efficiency of photocatalytic water splitting by single crystalline oxynitride thin films with controlled crystallographic surface orientation

(応用物理学会推薦)

代表研究者 東京大学 廣瀬 靖 The University of Tokyo Yasushi HIROSE
協同研究者 なし

A perovskite type oxynitride, CaTaO_2N , is a visible-light active photocatalyst/photoelectrode for water splitting. In this study, single crystalline thin films of CaTaO_2N were synthesized as model system for investigating influence of crystallographic orientation on their photocatalytic activity. Stoichiometric CaTaO_2N thin films were epitaxially grown on (100), (110), and (111) surfaces of SrTiO_3 substrates by radio frequency magnetron sputtering. The (100)_{pc}-oriented CaTaO_2N photoanodes (subscript pc means pseudocubic approximation) showed larger photocurrent than the other surface orientation due to higher surface charge transfer efficiency. On the other hand, under existence of a hole scavenger, where bulk charge separation efficiency becomes the bottleneck, (111)_{pc}-oriented CaTaO_2N thin films showed the highest photocurrent. Photocurrent and chemical stability of the CaTaO_2N photoanodes were improved by loading CoO_x as a cocatalyst. With cocatalyst, (111)_{pc}-oriented CaTaO_2N thin films exhibited higher photocurrent and larger open circuit voltage than the other orientation, which suggests that potential and density of surface states of CaTaO_2N were affected by surface orientation of the film. This difference in surface states causes a difference in surface band bending, which determined bulk charge separation efficiency. These results indicate that control of crystallographic orientation is a promising strategy to enhance photocatalytic efficiency of perovskite oxynitrides.

研究目的

太陽光と水から CO_2 フリーな水素を製造する方法として、半導体光電極・光触媒を用いた水分解反応の研究が活発に進められているが、その実用化には、太陽光の大部分を占める可視光の活用が不可欠である。 d^0 電子配置を有する酸窒化物半導体は、価電子帯の上端を窒素の浅い 2p 軌道が構成することで強い可視光吸収と水の酸化還元に適したバンド端ポテンシャルの両立に成功した有望な光触媒材料である[1]。これまでに、 $(\text{GaN})_{1-x}(\text{ZnO})_x$ 、 $\text{LaMg}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_{3-y}\text{N}_y$ 、 CaTaO_2N などの化合物で、適切な助触媒（酸化還元反応の活性点）を担持することで可視光による水の完全分解反応が実現されている。しかし、酸窒化物半導体光触媒・光電極の可視光域におけるエネルギー

変換効率は最高でも数%程度で、応用には不十分である。これは、半導体内部で光励起された電子正孔対の分離と表面への輸送、および助触媒への界面電荷移動の効率が低いためである。

本研究では、酸化物光触媒（バンドギャップが広く一般に可視光活性を示さない）では、結晶面方位が光励起キャリアの輸送を含む光触媒活性と密接な関係があることに注目した[2]。そこで、結晶面方位が酸窒化物光触媒の活性に及ぼす効果を明らかにすることを目的として、可視光水分解光触媒であるペロブスカイト型 CaTaO_2N [3]の単結晶薄膜を用いた光電極を作製し、その特性と結晶面方位の関係を調べた。

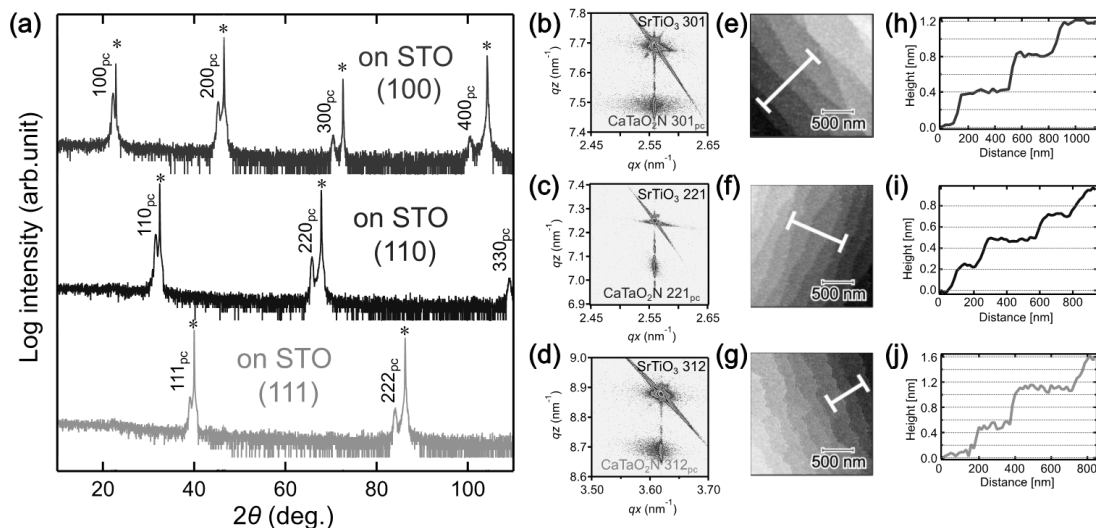


Fig. 1 (a) θ - 2θ XRD patterns of 20 nm-thick CaTaO_2N thin films grown on SrTiO_3 (100), (110) and (111) substrates (asterisks denote diffraction peaks from the substrates). (b-d) The XRD RSMs, (e-g) AFM images, and (h-j) cross-sectional line profiles obtained from AFM images for the films grown on SrTiO_3 (b, e, h) (100), (c, f, i) (110), and (d, g, j) (111) substrates along the white lines in (e-g).

研究経過

1. 結晶面方位を制御した CaTaO_2N 単結晶薄膜のエピタキシャル成長

CaTaO_2N の単結晶薄膜は、格子定数が近い SrTiO_3 単結晶の(100)、(110)、(111)基板上に反応性 RF マグネトロンスパッタ法を用いてエピタキシャル成長した。プロセスガスとして Ar と N_2 を用い、弾性反跳粒子解析(ERDA)と θ - 2θ X 線回折 (XRD) 測定および原子間力顕微鏡 (AFM) によって、N 含有量・結晶構造・表面形状を調べた。その結果、全圧 0.75 Pa、基板温度 630 °C、 N_2 分圧 0.075Pa の条件において、化学量論組成で高結晶性の CaTaO_2N 単結晶薄膜の合成に成功した。特に、膜厚が 20 nm 以下では、(100)_{pc}、(110)_{pc}、(111)_{pc} のいずれの配向 (下付き文字 pc は擬立方晶近似を表す) においても原子レベルで平坦なステップ&テラス表面を実現した(Fig. 1)。

作製した単結晶薄膜の結晶性を XRD 逆格子マップ測定で評価したところ、(110)_{pc} 配向膜は(100)_{pc} および(111)_{pc} 配向膜よりも優れていた。結晶構造を詳細に解析した結果、(110)_{pc} 配向膜は面内方向の結晶配向が単一であった。一方、(100)_{pc} および(111)_{pc} 配向膜では面内方向の配向が 90 度あるいは 120 度ずれた複数の回転ドメインから構成されており、回転ドメインの境界が高密度に存在することで結晶性が低下していることがわかった。また、 CaTaO_2N と同じ対称性 (空間群 P_{6mm}) をもつ直方晶の DyScO_3 基板上では(100)_{pc} 配向膜でも単一の回転ドメインとなり、

結晶性が大幅に向上することを確認した。ここから、回転ドメインは直方晶である CaTaO_2N と立方晶である SrTiO_3 の対称性の違いにより生じたものであると結論した。以上より、 CaTaO_2N だけでなく、同様の空間群をもつペロブスカイト型酸窒化物 (知られている化合物のうち約半数) の高品質単結晶薄膜を合成するための重要な指針が得られた[4]。

2. 結晶面方位制御による CaTaO_2N 単結晶薄膜の光アノード特性の向上

上述の結晶成長条件で作成した (100)_{pc}、(110)_{pc}、(111)_{pc} 配向の CaTaO_2N 単結晶薄膜を用いて光電極を作製した。導電性の Nb ドープ SrTiO_3 単結晶を基板として用いて集電極とし、3 電極式の光電気化学セルを用いて波長 420 nm 以上の可視光を照射しながらリニアスイープボルタンメトリー測定を行って光アノード (酸素発生極) 特性を評価した。

Fig. 2 に厚さ 20 nm の CaTaO_2N 単結晶薄膜光電極の測定結果を示す。いずれの配向においても約+0.4 V (vs RHE)から光電流が確認されたが、その電流密度は(100)_{pc} > (110)_{pc} > (111)_{pc} の順となり、顕著な結晶面方位依存性が見られた。光電流密度 J_{PEC} は、理想的な最大電流密度 J_{max} と光電極反応の各素過程の効率 (光吸収: η_{abs} 、半導体内部でのバルク電荷分離: η_{sep} 、界面電荷移動: η_{trans}) の積として表すことができる ($J_{\text{PEC}} = J_{\text{max}} \times \eta_{\text{abs}} \times \eta_{\text{sep}} \times \eta_{\text{trans}}$) が、 CaTaO_2N 薄膜の光吸収スペクトル (すなわち η_{abs}) は結晶面

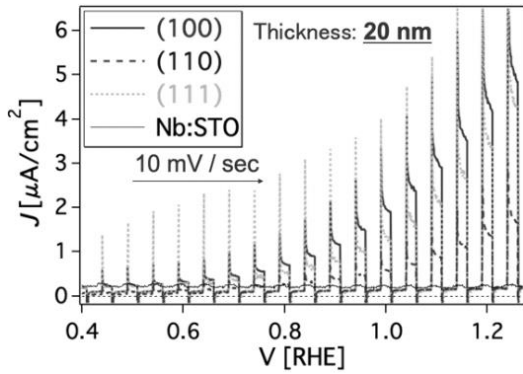


Fig. 2 J - V curves of CaTaO_2N films fabricated on 0.5 wt. % Nb doped SrTiO_3 substrates. A 0.1 M sodium sulfate aqueous solution (pH=13) was used as an electrolyte. The potential was swept at 10 mV s^{-1} under intermittent light irradiation.

方位によらずほぼ一定であった。従って、 J_{PEC} の違いはキャリア輸送過程（バルク電荷分離あるいは界面電荷移動効率）の面方位依存性を反映するものである。次に、両者の寄与を定量的に評価するために、正孔消費剤として Na_2SO_3 を添加して界面電荷移動効率 η_{trans} を改善した。(100)_{pc} 配向膜では J_{PEC} はほとんど変化しなかったのに対し、(110)_{pc} および(111)_{pc} 配向膜では J_{PEC} の増大が見られた (Fig. 3)。この結果は、(100)_{pc} 配向膜では界面電荷移動（水の酸化反応）の効率が十分に高く、バルク電荷分離過程が律速段階であるのに対し、(110)_{pc} および(111)_{pc} 配向膜では界面電荷移動が律速段階であることを意味している。同時に、バルク電荷分離効率は (111)_{pc} > (110)_{pc} > (100)_{pc} 配向膜の順に高いことも示

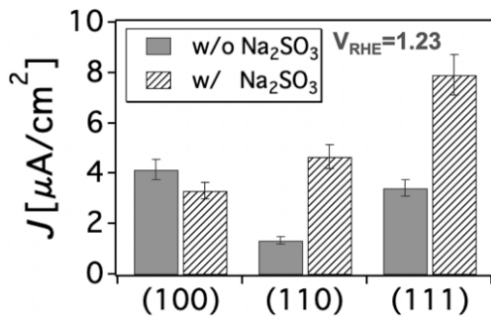


Fig. 3 Influence of a hole scavenger on photocurrent density of CaTaO_2N films ($t=20 \text{ nm}$).

された。

3. 助触媒担持による安定性の向上と光電流密度の面方位依存性の変化

CaTaO_2N 薄膜光電極の光電流密度は、リニアスイープボルタンメトリー測定を繰り返すと徐々に減少

した (Fig. 2 および Fig. 3 は 1 回目の掃引データを示している)。リニアスイープボルタンメトリー測定の前後で光電極表面の化学組成を X 線光電子分光法により評価したところ、光励起された正孔によって酸化窒化物電極自身が酸化されたためであることがわかった。そこで、水の酸化反応を促進し、自己酸化反応を抑制するために、酸素発生用助触媒として広く用いられている CoO_x を CaTaO_2N 薄膜表面に担持した。

Fig. 4 に光堆積法で CoO_x を担持した(100)_{pc} 配向の CaTaO_2N 単結晶薄膜光電極の J - V 曲線を示す。 CoO_x の担持により光電流密度が大きく増大し、繰り返し掃引による光電流の減少も抑制された (Fig. 4, 内包図)。次に、助触媒を担持した CaTaO_2N 薄膜光電極の結晶面方位依存性を調べた。光電流密度は CoO_x の担持量の増加とともに増大したが、担持量が同程度の光電極を比較すると、(111)_{pc} > (110)_{pc} > (100)_{pc} 配向の順で高い光電流密度を示した (Fig. 5)。この傾向は Fig. 3 に示した正孔消費剤存在下での J_{PEC} の結晶面方位依存性と一致しており、バルク

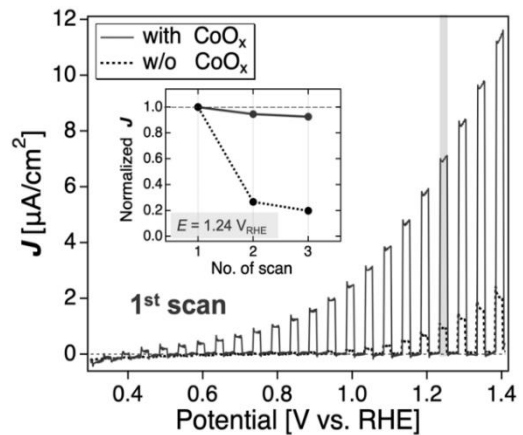


Fig. 4 Linear sweep voltammetry of a (100)_{pc}-oriented CaTaO_2N thin film. Measurements were performed under chopped light illumination (430 nm). Inset shows photocurrent of 1st, 2nd and 3rd sweep at 1.24 V vs RHE normalized by the value of 1st scan.

電荷分離効率を反映していると考えた。

考察：光電流の結晶面方位依存性の起源

半導体光電極は半導体表面での Redox 種との電荷の授受によって表面空乏層を形成し、そこに生じた内部電界が光励起された電子正孔対の電荷分離を促進する。そこで、光照射下における開放端電圧から表面空乏層の内部電界の大きさを見積もった (Fig. 6)。その結果、光電流密度と同様に(111)_{pc} >

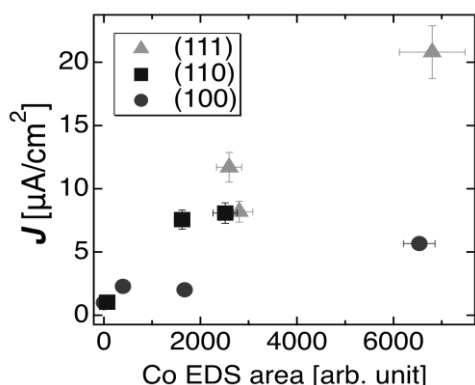


Fig. 5 Photocurrent density of CaTaO_2N thin films (1.24 V vs RHE) plotted against the amount of CoO_x cocatalyst. CoO_x was deposited on the CaTaO_2N films by photoreduction of $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, where the films were illuminated by an LED (430 nm) in an aqueous solution of 0.2 M NaIO_3 + 0.1M $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. The amounts of CoO_x were evaluated by intensity of Co L line in SEM-EDS spectra.

$(110)_{\text{pc}} > (100)_{\text{pc}}$ 配向の順に大きな開放端電圧が観察された。ここから、 CaTaO_2N 薄膜の表面・界面準位の深さ（ポテンシャル）や密度が結晶面方位によって変化し、 $(111)_{\text{pc}}$ 配向膜において空乏層領域の内部電界が最も大きくなるために正孔の輸送効率が向上したと考えた。

以上の結果は、酸化物光触媒と同様に、酸窒化物光触媒においても結晶面方位の制御が高効率化に有用であることを明確に示している。一方で、作製した光電極の変換効率は1%未満と低く、開放端電圧も CaTaO_2N のバンドギャップ（ ~ 2.3 eV）と比べて小さい。これは、粒界の影響が少ない単結晶薄膜においても表面・界面準位や欠陥を介した再結合が無視できないことを示唆しており、結晶の更なる高品質化

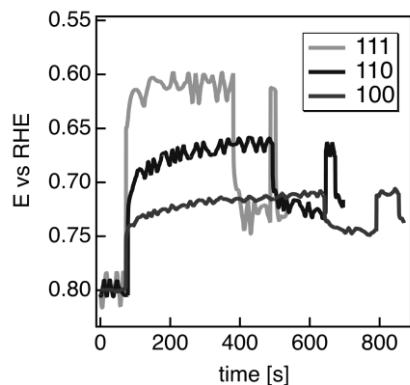


Fig. 6 Open circuit voltage of a $(100)_{\text{pc}}$, $(110)_{\text{pc}}$, and $(111)_{\text{pc}}$ -oriented CaTaO_2N epitaxial thin film photoelectrodes. Measurements were performed under illumination of an LED (430 nm, turning on at ~ 60 s).

や表面・界面準位のパッシベーション技術の開発が今後の重要な課題である。

参考文献

- [1] R.-J. Xie, H.T. Bert Hintzen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **96**, 665–687 (2013).
- [2] S. Wang, G. Liu, L. Wang, *Chem. Rev.*, **119**, 5192–5247 (2019).
- [3] J. Xu *et al.*, *Chem. Commun.*, **51**, 7191–7194 (2015).
- [4] T. Wakasugi *et al.*, *ACS Omega*, *in press*.

研究の発表

口頭発表

1. “ペロブスカイト型酸窒化物光触媒 CaTaO_2N 薄膜の結晶面方位制御”, 若杉 択人, 中尾 祥一郎, 廣瀬 靖, 原山 勲, 綿引 悠美, 杉澤悠紀, 菊田純市, 関場大一郎, 田中秀幸, 熊谷啓, 前田和彦, 長谷川哲也, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋国際会議場, 2018 年 9 月
2. “結晶面方位制御した CaTaO_2N 薄膜への CoO_x の光析出と光電極特性への影響”, 若杉 択人, 廣瀬 靖, 熊谷 啓, 前田 和彦, 長谷川 哲也, 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道大学札幌キャンパス, 2019 年 9 月

誌上发表

1. “High-Quality Heteroepitaxy of Perovskite Oxynitride CaTaO_2N Thin Films: Importance of Interfacial Symmetry Matching between Film and Substrate”, T. Wakasugi, **Y. Hirose**, S. Nakao, Y. Sugisawa, D. Sekiba, and T. Hasegawa, *ACS Omega*, *in press*.

ポスター発表

1. “Influence of Crystallographic Orientation on the Activity of Photoelectrochemical Water Splitting with CaTaO_2N ”, T. Wakasugi, Y. Hirose, S. Nakao, H. Kumagai, K. Maeda and T. Hasegawa, 13th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (PACRIM 13), Okinawa Convention Center, Oct. 2019.
2. “ペロブスカイト酸窒化物 CaTaO_2N のエピタキシャル成長の基板依存性”, 若杉 択人, 中尾 祥一郎, 廣瀬 靖, 原山 勲, 杉澤悠紀, 菊田純市,

関場大一郎, 長谷川哲也, 第 60 回応用物理学会
春季学術講演会, 東京工業大学大岡山キャンパス,
2019 年 3 月

3. “CaTaO₂N エピタキシャル薄膜の結晶面方位が
水分解光電極特性に与える影響”, 若杉 択人, 廣

瀬 靖, 熊谷 啓, 前田 和彦, 長谷川 哲也, 第
125 回触媒討論会, 工学院大学新宿キャンパス,
2020 年 3 月