

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

東京大学 廣瀬 靖

太陽光と水から CO₂フリーな水素を製造する方法として、半導体光電極・光触媒を用いた太陽光水分解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。d⁰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材料で[1]、LaMg_xTa_{1-x}O_{3-y}N_y、CaTaO₂N などの化合物において可視光による水の完全分解反応が実現されている。一方、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未だ数%未満と不十分である、これは、半導体内部で光励起されたキャリアの電荷分離および反応活性点である助触媒への界面電荷輸送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）において、結晶面方位をはじめとする表面原子構造が光触媒活性と密接な関係があることに注目し、酸窒化物光触媒でも同様の効果が期待できると考えた。そこで、結晶面方位を制御したペロブスカイト型 CaTaO₂N の単結晶薄膜を光電極として用い、表面原子構造が光触媒活性に及ぼす効果を調査した。

CaTaO₂N 単結晶薄膜は、反応性 RF マグネトロンスパッタ法を用いて作製した。CaTaO₂N と格子定数が近い SrTiO₃ 単結晶の(100)、(110)、(111)面を基板として用い、薄膜成長条件を最適化することで（全圧 0.75 Pa、基板温度 630 °C、窒素分圧 0.075Pa）、対応した面方位と平坦な表面（二乗平均表面粗さ < 0.5 nm）をもつ CaTaO₂N 単結晶薄膜がエピタキシャル成長することを確認した。次に、導電性の Nb ドープ SrTiO₃ 単結晶基板上に作製した CaTaO₂N 薄膜上に、酸素発生反応の助触媒として非晶質 CoO_x を光析出法で担持した。CoO_x の析出量はエネルギー分散型 X 線分光分析により評価した。結晶面方位および CoO_x 担持量の異なる CaTaO₂N 薄膜電極を酸素発生極に用い、pH = 13 の水溶液中で水分解光電極測定を行って光触媒活性を調べた。光源には中心波長 430 nm の LED を用いた。

CaTaO₂N 単結晶薄膜電極は可視光応答により光電流を示したが、正孔による自己酸化反応によって光電流は急激に減少した。助触媒である CoO_x を担持すると、担持量の増加とともに光電流密度は増大し、自己酸化反応も抑制された。CoO_x の担持量が同程度の電極で光電流密度と結晶面方位の関係を調べたところ、(111)面 > (110)面 > (100)面の順に光電流密度が大きくなった。光電流が流れ始める電位（フラットバンド電位）および照射下における開放端電圧の大きさも同じ順序であったことから、光電流密度の結晶面方位依存性は、CaTaO₂N 薄膜の正孔輸送効率が表面・界面準位の密度やポテンシャルの違いに起因して変化したと考えた。これらの結果は、酸窒化物光触媒においても表面原子構造が光触媒活性と密接に関係しており、その制御が高効率化に有用であることを示している。

【参考文献】

- J. Xu, C. Pan, T. Takata, K. Domen, Chem. Commun., **51**, 7191–7194 (2015)
- S. Wang, G. Liu, L. Wang, Chem. Rev., **119**, 5192–5247 (2019)