

## 顕微光電子分光を用いたアナターゼ／ルチル界面の光触媒活性と電子構造の評価

廣森慧太<sup>1</sup>, 中島伸夫<sup>1</sup>, 下山絢女<sup>1</sup>, 長谷川巧<sup>1</sup>, 和田真一<sup>1</sup>, 高橋修<sup>1</sup>, 間瀬一彦<sup>2,3</sup>, 小澤健一<sup>2,3</sup><sup>1</sup>広島大・院・先進理工, <sup>2</sup>KEK 物構研 PF, <sup>3</sup>総研大

## Evaluation of photocatalytic activity and electronic structure of anatase/rutile heterojunction by micro spectroscopy

Keita HIROMORI<sup>1</sup>, Nobuo NAKAJIMA<sup>1</sup>, Ayame SHIMOYAMA<sup>1</sup>, Takumi HASEGAWA<sup>1</sup>, Shin-ichi WADA<sup>1</sup>, Osamu TAKAHASHI<sup>1</sup>, Kazuhiko MASE<sup>2,3</sup> and Kenichi OZAWA<sup>2,3</sup><sup>1</sup>Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University,<sup>2</sup>Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization (KEK)<sup>3</sup>SOKENDAI (The Graduate University of Advanced Studies)

## Abstract

二酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) の光触媒活性は、結晶構造の異なるアナターゼ型とルチル型を混合させることにより向上する。アナターゼ／ルチル界面で形成されるバンドベンディングが活性向上の要因として考えられている。しかし、TiO<sub>2</sub> 結晶表面でアナターゼ、ルチル、界面を区別し、電子構造と光触媒活性を直接比較研究した例はない。本研究では、アナターゼ／ルチル界面を持つ結晶試料と、BL-13B の集光ビームを用いた顕微 X 線分光測定を組み合わせることで、電子構造と光触媒活性を評価し、両者の相関を明らかにすることができた。

## 1. はじめに

TiO<sub>2</sub> は、紫外線照射により光触媒活性を示す物質である。1960 年代後半に本多・藤島両氏による TiO<sub>2</sub> 電極を用いた水の光分解反応の発見 [1, 2] 以降、精力的な研究が続けられている。TiO<sub>2</sub> の光触媒作用は水の光分解だけに限らず、シアン化物の酸化反応 [3]、希薄窒素酸化物 (NO<sub>x</sub>) の除去 [4]、紫外線照射下での超親水性の発現 [5] など多岐に渡り、これらの特性により TiO<sub>2</sub> は我々の身の回りに広く応用されるようになった。

TiO<sub>2</sub> の光触媒活性は、多くの場合アナターゼ型のほうがルチル型と比べ高いことが明らかになっている [6]。光触媒活性の高さは、光励起された電荷キャリアが表面に輸送される過程と、再結合し消滅する過程の競争で決まる。キャリア寿命が長ければ反応性の高いキャリアが表面に長く留まるため、高活性となることが予測される。実際に空間電荷層でのポテンシャル障壁の高さ (バンドベンディングの大きさ) が同じ場合、アナターゼ型がルチル型と比べキャリア寿命が長いことが明らかになっている [7]。以上のことから、光触媒活性の高さとバンドベンディングの大きさには相関があることが明らかになっている [8]。

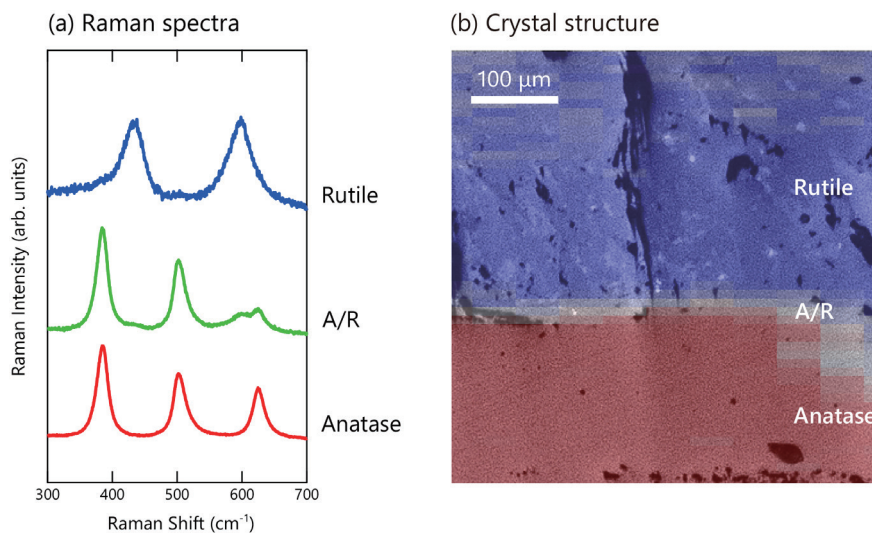
TiO<sub>2</sub> 光触媒でさらに興味深いのは、アナターゼ型とルチル型を混合させると光触媒活性は向上する点である [9]。アナターゼとルチルが 1:3 の割合で共存する Degussa P25 (Evonik 社) は、TiO<sub>2</sub> 光触媒の標準試料として広く応用されている。混合による活性向上は、エネルギー準位の異なるアナターゼとルチルが接続する界面 (ここでは「A/R 界

面」と略記する) ではバンドベンディングが形成され、電荷分離が促進・電荷再結合の抑制が起こることが要因と考えられている [10]。しかし、A/R 界面のバンドベンディングは実験的に確認されていない。また、TiO<sub>2</sub> 表面上の特定の領域 (アナターゼ、A/R 界面、ルチル) を区別し、電子構造と光触媒活性を比較研究した例はなかった。本研究では、A/R 界面を持つ結晶試料を作製し、電子構造と光触媒活性の相関を明らかにすることを目的とした。

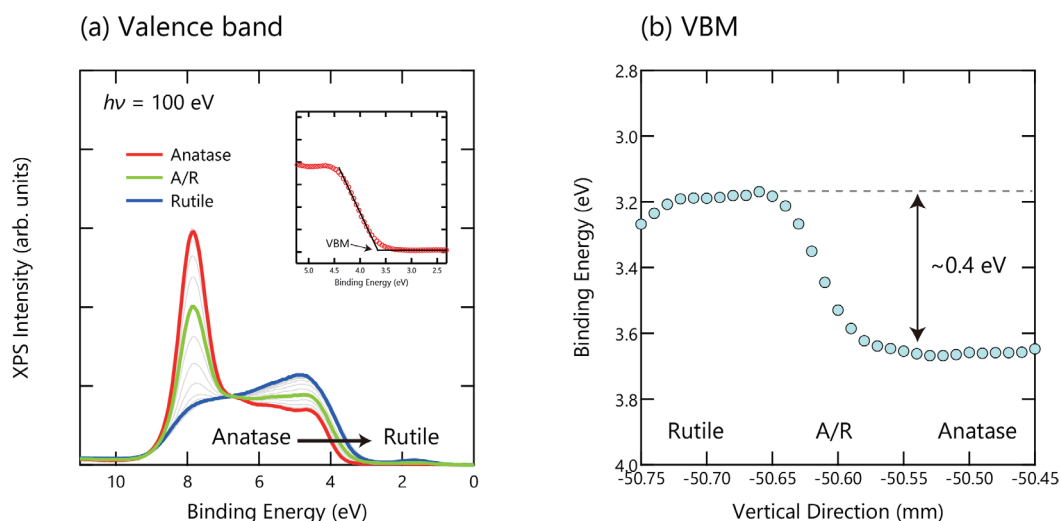
## 2. A/R 界面の作製および評価

準安定構造であるアナターゼは、加熱することにより安定構造であるルチルに構造相転移する [11]。これを利用して、まず天然アナターゼ結晶 ((株) エヌズミネラル) を (001) 面に平行に切断し、表面研磨を行った。その後、グリーンレーザー (Empower, Spectra-Physics, λ = 527 nm, 10 W) を用いて局所的に加熱することで結晶の一部をルチルに転移させ A/R 界面を持つ結晶試料を作製した。試料作製後、顕微ラマン分光測定を行い A/R 界面の評価を行った。

Fig. 1(a) に示したのは、アナターゼ、A/R 界面、ルチル領域で測定した顕微ラマン分光スペクトルである。300~700 cm<sup>-1</sup> の領域に、結晶構造に依存した特徴的なピーク構造があり [12]、アナターゼとルチル領域の間では二つの特徴を持つスペクトルが得られたので、顕微測定の空間分解能の範囲内で界面が形成されていることが確認された (Fig. 1(b))。



**Figure 1** (a) Raman spectra at anatase (red), A/R interface (green) and rutile (blue) regions. (b) The distribution of crystal structure overlaid on the sample optical image.



**Figure 2** (a) Valence band spectra obtained by scanning in one dimension from the anatase to rutile regions via the A/R interface. (b) The VBM energy is plotted against the measurement position. The A/R interface is located at -50.61 mm in the vertical direction.

### 3. 顕微 X 線光電子分光測定によるバンドベンディングの評価

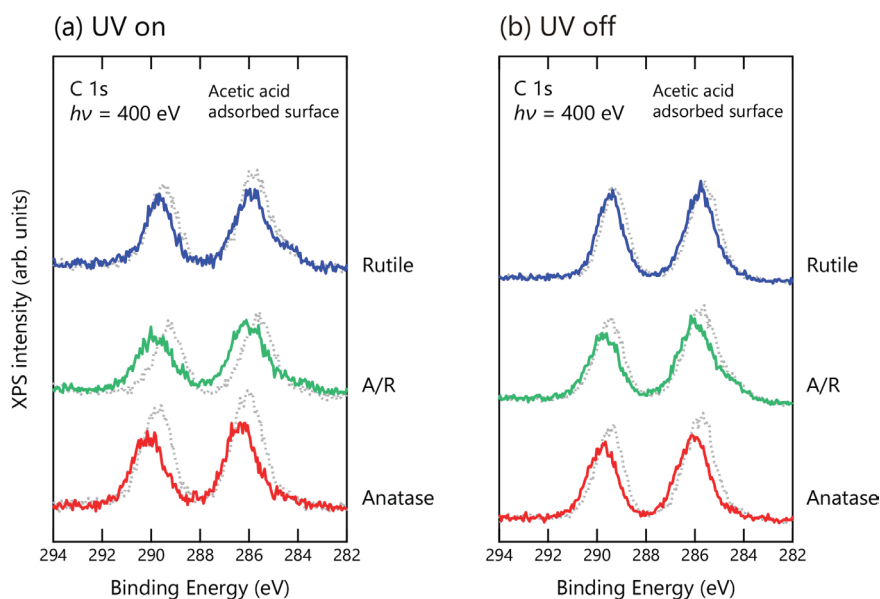
A/R 界面のバンドベンディングのプロファイルを取得するために、BL-13B の集光ビーム [11 μm (垂直) × 66 μm (水平)] [13] を用いた顕微 X 線光電子分光測定を行った。A/R 界面は放射光の水平方向と平行に設置し、垂直方向に試料を動かすことで界面を横断するバンド構造を検証したため、A/R 界面に対する実効的な空間分解能は 11 μm である。

Fig. 2(a) はアナターゼからルチルにかけて試料表面を走査しながら取得した価電子帯領域の光電子スペクトルである。アナターゼ相からルチル相へ結晶構造が変化するにしたがって低結合エネルギー側にシフトしている。挿入図のようにスペクトルの低結合エネルギー側を線形で外挿し、価電子バンド上端 (VBM) を算出した。Fig. 2(b) は VBM を A/R 界面近傍の 300 μm でプロットしたものである。ア

ナターゼはルチルと比べ約 0.4 eV エネルギー準位が深く、A/R 界面でバンドベンディングを形成していることが明らかになった。アナターゼ相のエネルギー準位がルチル相より深いという事実は先行研究 [10] と一致していたが、本研究で初めて A/R 界面のバンドベンディングを実験的に決定した。

### 4. 光触媒活性の定量評価

本研究では TiO<sub>2</sub> の光触媒活性の評価として、酢酸 (CH<sub>3</sub>COOH) を飽和吸着させた表面に対し紫外線レーザー (Obis 375LX, Coherent,  $h\nu = 3.31$  eV) を照射し、吸着酢酸の分解脱離を観察した。実際には、分解脱離に伴い吸着酢酸由来の C 1s ピーク強度が照射時間とともに減少していく様子を測定している。この評価方法は先行研究 [8] を踏襲しており、バンドベンディングの評価と同一条件の



**Figure 3** (a) Comparison of the C 1s spectra of adsorbed acetic acid before (dotted line) and after (solid line) the ultraviolet-laser irradiation in three regions. (b) C 1s spectra were acquired without the ultraviolet-laser irradiation.

超高真空下で活性評価できるため、両者の相関を議論するのに適している。

Fig. 3(a)は、酢酸吸着面のアナターゼ、A/R界面、ルチル領域で測定した紫外線レーザー照射前後のC 1s光電子スペクトルである。一見、アナターゼの減衰が最も大きいように見える。吸着酢酸は紫外線を照射しない放射光のみ照射した場合でも脱離するため、正味の紫外線による脱離を評価するには、紫外線照射と非照射での差を取る必要がある。Fig. 3(b)は紫外線非照射のC 1sスペクトルの変化である。Fig. 3(a)と(b)の差を取り、光触媒反応の寄与を定量評価した。その結果、約120分のレーザー照射でアナターゼとルチル領域では15%の強度減衰が確認された。対して、A/R界面では25%の強度減衰が起こっており、吸着酢酸の分解脱離が促進されていることが明らかになった。A/R界面のバンドベンディングが光触媒活性を向上させるという予測はあったものの、理論的にも実験的にも実証された報告はなかった。本研究では、初めて実験的に電子構造と活性を直接結び付ける結果が得られた。

## 5. まとめと展望

本研究では、アナターゼ/ルチル界面をTiO<sub>2</sub>表面に作製し、BL-13Bの顕微分光と組み合わせることで電子構造と光触媒活性の相関を調べた。界面におけるバンドベンディングを実験的に決定することに初めて成功した。さらに、アナターゼ、界面、ルチルを区別して光触媒活性を評価した結果、界面の領域で最も高活性であり、電子構造から予測される活性の順列と矛盾のない結果となった。以上より、アナターゼ/ルチル混晶系における光触媒活性向上の要因は、界面で形成されるバンドベンディングであると結論した。

今後は本研究でアナターゼ、界面、ルチルの三点での評

価に留まっている光触媒活性を結晶全体でマッピングすることを目指す。また、同一視野で電子構造、結晶構造、表面構造などを測定し、相関を取ることで光触媒活性のメカニズムを詳細に解明することを目指す。

## 謝辞

本研究では、Photon FactoryのBL-13Bを用いて顕微X線分光測定を行いました。関係者の皆様に心より感謝申し上げます。ビームタイム中の実験データ取得のサポートをして下さった当時の修士学生の久保優介様、日頃の実験の相談等のサポートをして下さった研究室の方々にもお礼申し上げます。本研究は課題番号2021S2-003の下で行ったものです。また、試料準備など研究の一部は、科学研究費補助金(21H01805, 代表:小澤健一)の助成を受けて実施しました。

## 引用文献

- [1] Fujishima and K. Honda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **44**, 1148 (1971).
- [2] A. Fujishima and K. Honda, *Nature* **238**, 37 (1972).
- [3] S. N. Frank and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 303 (1977).
- [4] T. Ibusuki and K. Takeuchi, *J. Mol. Catal.* **88**, 93 (1994).
- [5] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, and T. Watanabe, *Nature* **388**, 431 (1997).
- [6] A. Sclafani and J. M. Herrmann, *J. Phys. Chem.* **100**, 13655 (1996).
- [7] K. Ozawa, S. Yamamoto, R. Yukawa, R. Liu, N. Terashima, Y. Natsui, H. Kato, K. Mase, and I. Matsuda, *J. Phys. Chem. C* **122**, 9562 (2018).

- [8] K. Ozawa, S. Yamamoto, K. Mase, and I. Matsuda, e-J. Surf. Sci. Nanotechnol. **17**, 130 (2019).
- [9] T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, and M. Matsumura, J. Catal. **203**, 82 (2001).
- [10] D. O. Scanlon, C. W. Dunnill, J. Buckeridge, S. A. Shevlin, A. J. Logsdail, S. M. Woodley, C. R. A. Catlow, M. J. Powell, R. G. Palgrave, I. P. Parkin, G. W. Watson, T. W. Keal, P. Sherwood, A. Walsh, and A. A. Sokol, Nat. Mater. **12**, 798 (2013).
- [11] D.-J. Won, C.-H. Wang, H.-K. Jang, and D.-J. Choi, Appl. Phys. A **73**, 595 (2001).
- [12] M. Gotić, M. Ivanda, S. Popović, S. Musić, A. Sekulić, A. Turković, and K. Furić, J. Raman Spectrosc. **28**, 555 (1997).
- [13] K. Ozawa, Y. Aiura, D. Wakabayashi, H. Tanaka, T. Kikuchi, A. Toyoshima, and K. Mase, J. Synchrotron Rad. **29**, 400 (2022).

(原稿受付日：2023年6月26日)

間瀬一彦 Kazuhiko MASE

物質構造科学研究所 教授

〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

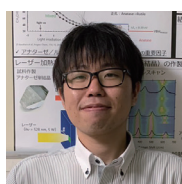
e-mail: mase@post.kek.jp

略歴：2021年物質構造科学研究所教授。理学博士。

最近の研究：新規非蒸発型ゲッターの開発

## 著者紹介

廣森慧太 Keita HIROMORI



広島大学大学院先進理工系科学研究科  
博士後期課程2年

〒739-8526 広島県東広島市鏡山

e-mail: k-hiromori@hiroshima-u.ac.jp

略歴：2022年広島大学大学院博士後期課程入学。

最近の研究：TiO<sub>2</sub>の光触媒活性

趣味：野球観戦。巨人戦が日々の楽しみです。

中島伸夫 Nobuo NAKAJIMA



広島大学大学院先進理工系科学研究科  
准教授

〒739-8526 広島県東広島市鏡山

e-mail: nobuo@hiroshima-u.ac.jp

略歴：1997年東京工業大学理工学研究科物理学専攻修了 博士（理学），2004

年広島大学大学院理学研究科 助教授。

最近の研究：Ti 酸化物の電子状態の研究

小澤健一 Kenichi OZAWA



物質構造科学研究所 准教授

〒305-0801 茨城県つくば市大穂

e-mail: kenichi.ozawa@kek.jp

略歴：2021年物質構造科学研究所准教授。博士（理学）。

最近の研究：機能性物性化学