

令和 4 年 6 月 24 日現在

機関番号：63903
研究種目：奨励研究
研究期間：2021～2021
課題番号：21H04074
研究課題名 アナターゼ型酸化チタン表面の光触媒反応活性サイトの原子構造及び電子状態の分析

研究代表者

太田 紘志 (HIROSHI, OTA)

分子科学研究所・技術課・技術職員

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 470,000円

研究成果の概要：TiO₂の光触媒作用は、結晶表面の酸素原子の欠陥によって発生した余剰電子が反応活性に寄与していることが考えられている。今回の研究に置いて、TiO₂表面に存在する光触媒反応活性サイトの特異な電子状態を解析したところ、共鳴光電子回折分光を用いることでTi周辺の二次電子の放出過程の解析も可能なことが判明した。この結果も併せて、現在、論文をまとめ始めている。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有用な光触媒材料の一つである酸化チタンは、光の吸収によって励起される電子がTiO₂表面の有機物等を強く酸化することができる。TiO₂の光触媒作用は強く、水を水素と酸素に分解でき、水素製造に利用することで脱炭素社会への達成する可能性を持っている。

今回の研究期間では、酸化チタン表面における光触媒反応が起こる活性サイトの原子構造及び電子状態の全てを明らかにすることは出来なかった。しかし、解析を行いたい信号と他の信号の切り分けが進んだことで今後の研究の際により適切なデータの解析ができることから、今後の酸化チタン材料開発の指標の一つとなる研究が行えた。

研究分野：表面物理

キーワード：酸化チタン 放射光 光電子分光 X線吸収 表面物理

1. 研究の目的

酸化チタン(以降、TiO₂)は、光触媒材料であり、光の吸収によって励起される電子が TiO₂ 表面の有機物等を強く酸化することができる。TiO₂ の光触媒作用は強く、水を水素と酸素に分解でき、水素製造に利用することで脱炭素社会への達成する可能性を持っている。そのため、酸化チタン表面における光触媒反応が起こる活性サイトの原子構造及び電子状態を明らかにすることは、材料開発において不可欠である。

TiO₂ の光触媒作用は、結晶表面の酸素原子の欠陥によって発生した余剰電子が反応活性に寄与していることが考えられている。先行研究では、TiO₂-rutile(110)表面において、余剰電子が欠陥周辺のチタン(Ti)原子に注入され、結晶表面に吸着した分子を酸化していると考えられる。電子の注入された Ti 原子が反応活性サイトと考えられているが、このサイトについては未解明な部分がある。この理由は、この反応活性サイトの特性にあり、表面分析において代表的な手法である光電子分光では局所的な原子構造の測定が難しい。また、先行研究において利用された走査トンネル顕微鏡も元素選択的な電子状態の測定に不向きである。これらの研究手法に対して申請者が開発した共鳴光電子回折分光法は光電子回折法を基にした測定法であり、元素選択的に原子の 3 次元構造と電子状態が明らかにできる。さらに元素固有の吸収端を利用することで、電子状態選択的にサイト周辺の局所構造と電子状態の解析が可能である。この手法では、TiO₂-rutile(110)表面の反応活性サイトと考えられる Ti3d 電子の測定に成功しただけではなく、原子軌道の解析にも成功している。加えて、燃料電池用 Ni/Pt 合金触媒の反応活性サイトの解析にも成功した。Ni/Pt(111)表面においては、水素の酸化反応に重要な酸素吸着に表面第二層目に偏析した Ni 原子の 3d 電子が反応に関わっていることを解明している。現状として、anatase 表面の反応活性サイトと考えられる原子構造と電子状態の測定に成功しているため、欠陥の割合等の測定の条件を振ることで、反応活性や材料開発の指針となる研究を達成することができると考えている。そこで、本研究では共鳴光電子回折分光法を用いて TiO₂ 表面に存在する光触媒反応活性サイトの特異な電子状態を明らかにすることを旨とする。

2. 研究成果

TiO₂-anatase(001)の表面の測定において、Ti の共鳴光電子の放出角度分布による Ti 3d 電子の局在化したサイトを特定するために、L3 t_{2g} の吸収ピークでの Ti 3d 共鳴光電子の放出角度分布を測定した。今回利用した装置は、電子の取り込み角度は $\phi = \pm 30^\circ$ であるが、高エネルギー分解能のスペクトルと電子の放出角度分布を同時に取得することができる。そのため、データ処理によってバックグラウンド処理に加えピークフィッティングによる電子状態ごとの放出角度分布の分離が可能である。

今回のデータ処理では、取得した放出角度分布に対しガウス関数によるカーブフィッティングと直線法によるバックグラウンド除去を行った。図 1 に価電子帯付近と Ti 3d 共鳴光電子の放出角度分布の電子状態ごとの分離結果を示す。Ti 3d 共鳴光電子のパターンは、他の価電子帯のパターンと違い、内殻から放出された Ti 2p に似た放出角度分布が観測されている。このことから、Ti 3d 電子が Ti 原子周辺から放出された電子であることは博士課程の研究で明らかにしている。

今回の解析では価電子帯より結合エネルギーの大きな成分について詳細な解析を行った。この成分についても先行研究が行われており、この測定では Ti L3 吸収端によって励起したので Ti L3V Auger 電子である [R. Ruus, et al, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 93, 193 (1998).]. この L3V Auger 電子は Ti 3d の電子状態からの通常の Auger 電子放出過程である。この L3V Auger 電子は Ti 3d_{2L2}(L: 配位子の 0 原子のホール) の電子状態からの通常の Auger 電子放出過程である [K. C. Prince, et al, Phys. Rev. B, 55 9520 (1997)]. この Ti L3V Auger 電子の放出角度分布は、Ti 3d と π 結合性軌道と $P\pi$ 反結合性軌道の放出角度分布を足したものとほぼ同じ特徴を持っている。この Auger 電子放出過程について検証するために、Ti 3d、 π 結合性軌道、 $P\pi$ 反結合性軌道から得られた 3 つの放出角度分布を用いた RMSE によるフィッティングを行った。結果として、Ti L3V Auger 電子の放出角度は Ti 3d: π : $P\pi$ = 0.63: 0.15: 0.21 の割合でパターンを成していることが判明した。ここで、図 2 にある L3t_{2g} の共鳴励起されている際の価電子帯のスペクトルの成分ごとのフィッティング結果と Ti LVV のパターンの割合について比較する。価電子帯にて分離されたピーク面積の比は Ti 3d: π : $P\pi$ = 4: 2: 1 であった。この比は、ほぼ Ti LVV の構成している割合と合致する。だが、パターンのフィッティングを行った Ti LVV Auger 電子の成分に対して、パターンのフィッティングにて得られた成分の分離を試みたが、3 つの成分に分離することはできず、単純な光電子放出によるパターンが得られていないことが分かった。ここで図 2 の Ti LVV のパターンと Fitting によって得られたパターンを比較すると、Ti LVV のパターンは中心部分のコントラストが高い。この Auger 電子および光電子の回折パターンは、中心は試料表面より深い成分の情報が多く、パターンの外側に向かうにつれて試料表面の情報が多くなる。このことから、この Auger 電子は試料の深い部分で発生した光電子が散乱されたことによるエネルギーロスによ

るパターンの可能性が高い。このエネルギーロスのパターンについては、複数成分のピーク強度に依らないことが分かっている。

この結果を基に考察すると、先行研究によれば Ti LVV Auger 電子は通常の Auger 電子放出であるとおり、spectator Auger 電子放出も含まれているが、発生した光電子がエネルギーロスを含んだ過程も含まれていると考えられる。このエネルギーロスの過程については、まだ未解明の部分もあり、広いエネルギー領域での光電子回折パターンを複数取得し、解析を行う必要があるが、TiO₂ 表面に反応活性サイトの電子状態と構造についての新しい知見を得られる可能性があるため、引き続き研究を行う必要がある。

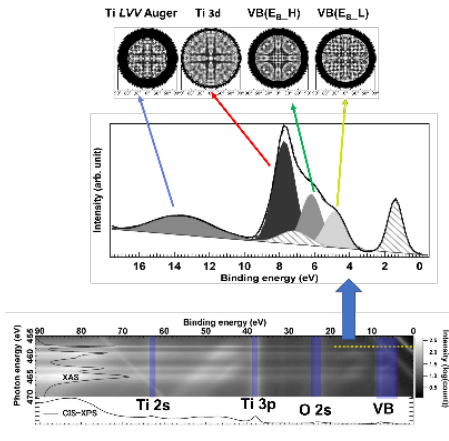


図 1 価電子帯付近の光電子の運動エネルギーと光のエネルギーの 2 次元プロット、共鳴光電子回折による価電子帯の成分分離

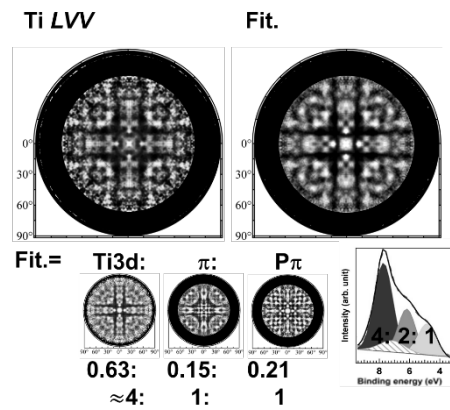


図 2 Ti LVV Auger 電子の回折パターンの解析

主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

研究組織（研究協力者）

氏名	ローマ字氏名
----	--------