LAAN-A-UV040

SHIMADZU
Excellence in Science

Application News

No.A470

光吸収分析
Spectrophotometric Analysis

半導体光触媒の評価
Analysis for Semiconductor Photocatalyst

光触媒はその酸化還元作用や親水作用などの特長を利用し，主に環境浄化やセルフクリーニング，抗菌・殺菌などの分野で発展してきましたが，最近では再生可能エネルギーの一翼として光触媒を利用した人工光合成が注目されています。

光触媒には大別して，金属酸化物や窒化物などの半導体とルテニウムやレニウムなどの金属錯体があり，今回対象とした $KCa_2Nb_3O_{10}$ は，ペロブスカイト型ニオブ酸カルシウム層とカリウムイオン層による積層構造のイオン交換体で半導体光触媒の 1 つでもあります [1,2]。半導体光触媒の性能評価には様々な分析評価方法が用いられますが，今回は合成条件の異なる 4 種類の $KCa_2Nb_3O_{10}$ 粉末に対し，ポリキャピラリー光学系を持つ X 線回折による結晶構造評価，紫外可視近赤外分光光度計を用いた吸収スペクトル測定およびバンドギャップ計算，さらに顕微ラマン分光光度計を用いたイメージング測定を行いましたのでご紹介します。

Y. Okamoto　M. Sugioka　H. Taniguchi　T. Tsuchibuchi

■試料
Samples

本アプリケーションニュースでは合成条件の異なる 4 種類の $KCa_2Nb_3O_{10}$ 層状粉末を試料としました。

- 焼成 823K 2h，PC
  （Polymerized Complex method ／錯体重合法）
- 焼成 1123K 2h，PC
- 焼成 1423K 2h，PC
- 焼成 1423K 10h，SSR
  （Solid State Reaction method ／固相反応法）

なお，本試料は東京工業大学 大学院理工学研究科 化学専攻 前田和彦准教授よりご提供いただきました。

Fig. 1　半導体光触媒 $KCa_2Nb_3O_{10}$ 層状粉末
Photograph of Layered $KCa_2Nb_3O_{10}$ Powder

■ポリキャピラリー光学系を搭載した XRD による測定
XRD Measurement by Polycapillary Parallel Beam Optics

ポリキャピラリーとは，多数（poly）の X 線を導くガラス製の細束管（Capillary）のことで，これを用いて ポイント X 線源から出た X 線を高い立体角で取り込み，反対側の出口で平行ビームを得るようにしたものです。この光学系は 通常の集中法（Bragg-Brentano 法）と比較して，X 線管球から発生した X 線を有効に利用できるため高い回折 X 線強度が得られます。また，光学系として平行線束法を用いているので，試料測定面の位置ズレが起こっても回折角度は変わりません。このため，集中法では生じやすい回折線の分離や角度シフトが改善されるなど，試料表面が平坦でない少量の粉末や曲面の試料でも高感度・高精度の測定が可能です。

今回は，粉末試料 5.6 mg を無反射試料板上にサンプリングして測定しました。無反射試料板上試料の写真を Fig. 2 に示します。

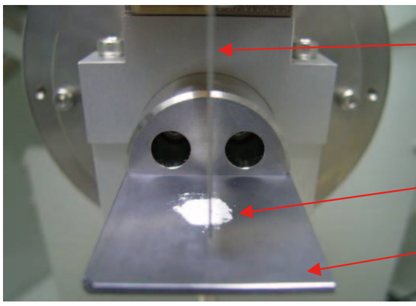

Fig. 2　無反射試料板上粉末試料
Photograph of the Powder Sample on the Non-Reflective Sample Holder

Table 1　XRD 測定条件
Measurement Conditions

項目	ポリキャピラリ光学系	集中光学系
装置	XRD-7000	同左
ゴニオメータ半径	200 mm	同左
X線源	LFF Cu管球＋ポリキャピラリ	LFF Cu管球
管電圧－管電流	40 kV - 40 mA	同左
散乱防止板高さ	4 mm	なし
スリット	なし	DS 1度, SS 1度, RS 0.3 mm
モノクロメータ	あり	同左
ステージ	標準試料台	同左
走査範囲	5～35度	同左
走査ステップ	0.02度	同左
走査速度	2度／分	同左
積分時間	0.6秒／ステップ	同左

Fig. 3 は焼成条件 1423K 10h，SSR（Solid State Reaction method ／固相反応法）で合成した $KCa_2Nb_3O_{10}$ 粉末試料に対しポリキャピラリー光学系と集中光学系（通常法）で測定した結果です。ポリキャピラリー光学系では通常光学系に比べ 3 倍程度強度が高く，サンプリングした試料の状態（高さ）による 2θ の誤差は少ないと考えられます。

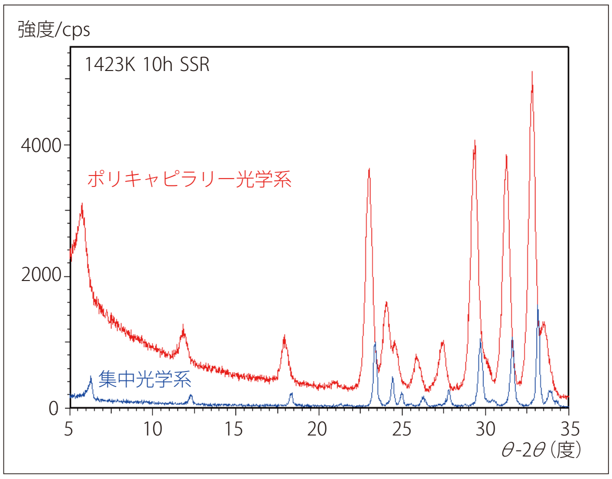

Fig. 3　ポリキャピラリー光学系と集中光学系での回折パターン
Diffraction Patterns of Layered $KCa_2Nb_3O_{10}$ Powder Measured by Polycapillary Parallel Beam Optics and Standard Method (the Bragg-Brentano Optics)

Fig. 4 は合成条件の異なる 4 種類の $KCa_2Nb_3O_{10}$ 粉末試料に対しポリキャピラリー光学系で測定した結果です。823K では他の 3 試料とは大きく異なる幅広のピークが見られ，結晶性が低いことが分かります。1123K 2h PC（Polymerized Complex method ／錯体重合法）と 1423K 2h PC の測定結果より，焼成温度が高くなるとピーク半値幅が小さくなっており，焼成温度の上昇により結晶性が高くなっていると考えられます。さらに，1423K 2h PC と 1423K 10h SSR 間でも半値幅の差がみられ，合成条件の違いによる結晶性への影響が確認できます。

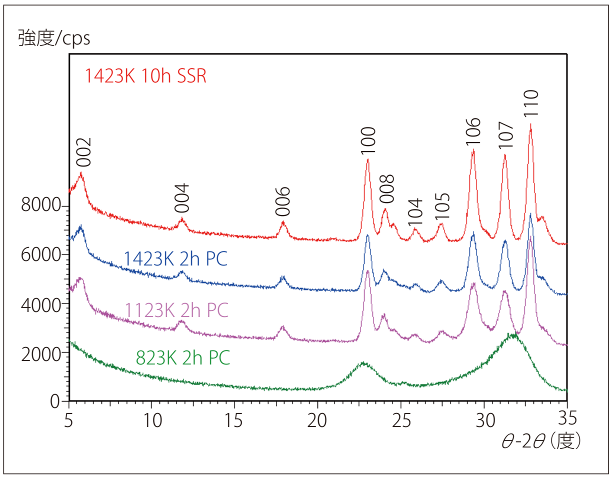

Fig. 4　各試料の回折パターン（ポリキャピラリー光学系）
Diffraction Patterns of Layered $KCa_2Nb_3O_{10}$ Powder Samples

■紫外可視近赤外分光光度計による評価

Investigation by UV-VIS-NIR Spectrophotometer

光を吸収し励起状態になることで触媒としての効果を持つ光触媒は，それぞれ固有のバンドギャップを持つため励起可能な波長域が異なります。紫外可視吸収スペクトルはこの励起波長確認に用いられており，光触媒の最も基本的な評価といえます。

粉末試料の吸収スペクトルは拡散反射法を用いて測定されますが，紫外可視分光光度計 UV-2600 と積分球付属装置 ISR-2600Plus のシステムでは紫外領域から 1400 nm までの近赤外領域の拡散反射測定が行えるため光触媒の評価に最適です。

Fig. 5　積分球 ISR-2600Plus を設置した UV-2600
UV-2600 Mounting ISR-2600Plus

今回は硫酸バリウム上に押し広げた状態で各試料の拡散反射スペクトルを測定しました。さらにバンドギャップ計算エクセルマクロソフトウェアを用いてバンドギャップを求めました。このソフトウェアでは Tauc プロットを用いて拡散反射スペクトルからバンドギャップを求めることができます。

Fig. 6 に各試料の拡散反射スペクトルを，Fig. 7 に 250 nm ～ 500 nm の拡大図を示します。また，試料の遷移過程を間接許容遷移として求めたバンドギャップ計算結果を Table 3 に示します。

試料間でスペクトルの吸収端位置に若干の差異があり，それがバンドギャップ計算結果にも表れています。XRD での結果と合わせると，結晶性の低い試料ほどバンドギャップが高い傾向を示していることがわかります。

Table 2　分光光度計測定条件
Measurement Conditions

使用装置	：島津紫外可視分光光度計UV-2600 積分球付属装置ISR-2600Plus
測定波長範囲	：200 nm ～1400 nm
スキャンスピード	：中速
サンプリングピッチ	：0.5 nm
測光値	：反射率
スリット幅	：5 nm
検出器切替波長	：830 nm

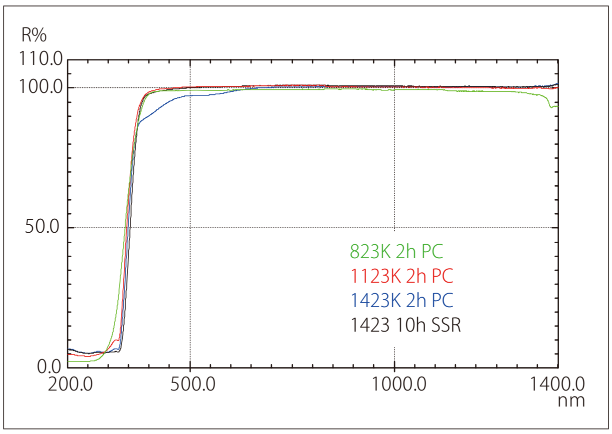

Fig. 6　各試料の拡散反射スペクトル
Diffuse Reflectance Spectra of Layered $KCa_2Nb_3O_{10}$ Powder Samples

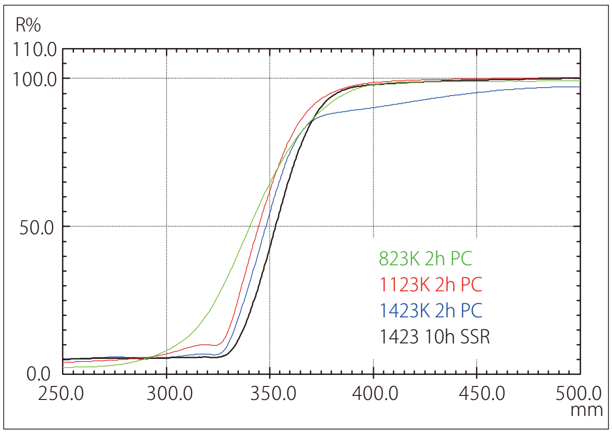

Fig. 7　Fig. 6 の拡大図
Diffuse Reflectance Spectra of Figure 6 Expanded in the Region from 250 nm to 500 nm

Table 3　バンドギャップ計算結果
Calculation Results of Bandgap

試料	バンドギャップ値
823K 2h PC	3.62ev
1123K 2h PC	3.58eV
1423K 2h PC	3.57eV
1423K 10h SSR	3.52eV

間接許容遷移として算出

■顕微ラマン分光光度計を用いた評価

Investigation by Raman Microscope

顕微ラマン分光法は微量もしくは微小領域における分子構造情報を得ることができます。Fig. 8 のレニショー社顕微ラマン分光光度計を用いて各試料の比較を行いました。

Fig. 9 は各試料の測定結果に対し 940 cm^{-1} 付近で規格化したものです。測定は試料をガラスプレパラート上に少量サンプリングし，Table 4 の条件で行いました。

823K 2h PC はシャープなピークが確認されませんでした。この試料は XRD の結果からも他の 3 試料に比べ結晶性が低いことが分かっており，結晶状態の違いによるものと推定されます。他の 3 試料の比較では，焼成温度の低い 1123K 2h PC は 1423K の 2 種類に比べピーク比やベースラインなどに違いが見られています。

Fig. 8　レニショー社顕微ラマン分光光度計
inVia Reflex/StreamLine Plus Renishaw Raman Microscope

Table4　測定条件
Measurement Conditions

使用装置	：inVia Reflex/StreamLine Plus
対物レンズ	：×50
レーザ波長	：532 nm（エッジフォーカス）
積算回数	：30 回
出力	：1 %
照射時間	：1sec

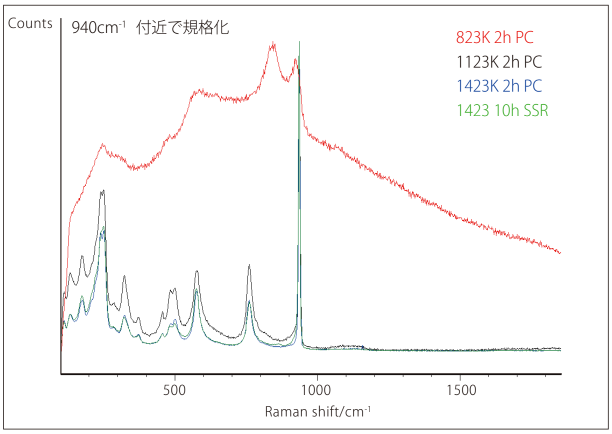

Fig. 9　各試料のラマンスペクトル
Raman Spectra of Layered $KCa_2Nb_3O_{10}$ Powder Samples

Fig. 9 では大きな違いの見られなかった 1423K 2h PC と 1423K 10h SSR に関して，複数の位置で再測定を行いました。それぞれ 3 箇所ずつの測定結果を 940 cm^{-1} 付近で規格化し Fig. 10，11 に示します。Fig. 10 より，1423K 2h PC では測定位置による差異はほとんど見られません。一方，Fig. 11 に示した 1423K 10h SSR では 250 cm^{-1} 付近や 850 cm^{-1} 付近などに測定位置による違いが確認できます。

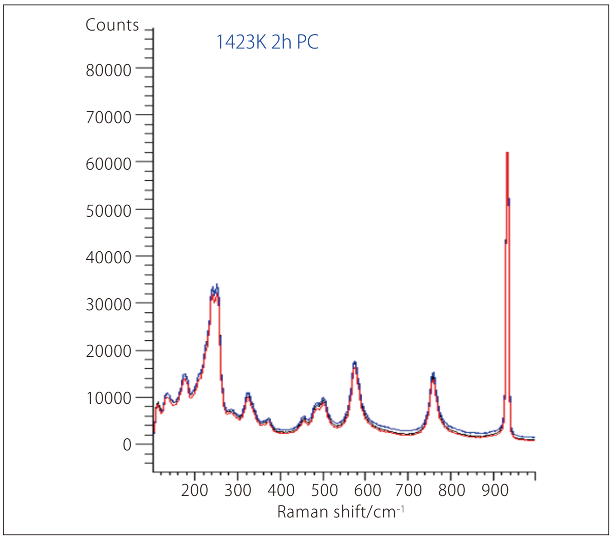

Fig. 10　処理条件 1423K 2h PC 試料のラマンスペクトル
Raman Spectra of Layered $KCa_2Nb_3O_{10}$ Powder Sample Prepared by the PC Method, 1423K, 2hours

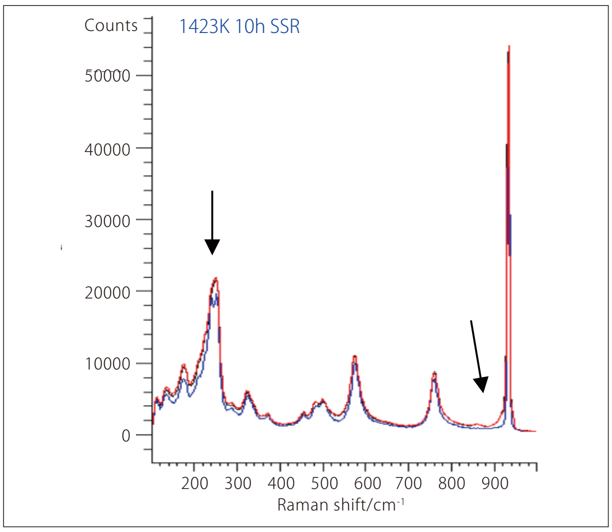

Fig. 11　処理条件 1423K 10h SSR 試料のラマンスペクトル
Raman Spectra of Layered $KCa_2Nb_3O_{10}$ Powder Sample Prepared by the SSR Method, 1423K, 10hours

1423K 2h PC と 1423K 10h SSR の違いをより明確にするため，両試料に対しイメージング測定を行いました。測定は試料をガラスプレパラート上に少量サンプリング後，ガラス板で軽く圧延して表面を一定の高さにした上で行いました。測定範囲とステップは 200 × 200 µm，2.6 µm とし，ラインフォーカスによる高速イメージングにより合計 6084 スペクトルを約 10 分で測定しました。Fig. 12，13 にそれぞれのラマンイメージングを示します。また，Fig. 13 の黒および緑で表された領域から抽出した代表的なラマンスペクトルを Fig. 14 に示します。

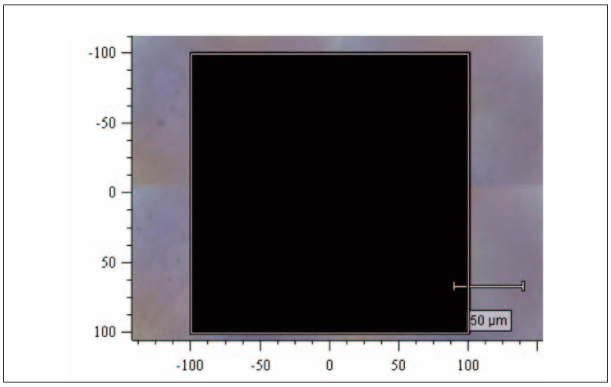

Fig. 12　1423K 2h PC 試料のラマンイメージ
Raman Image of the Sample Prepared by the PC Method, 1423K, 2hours

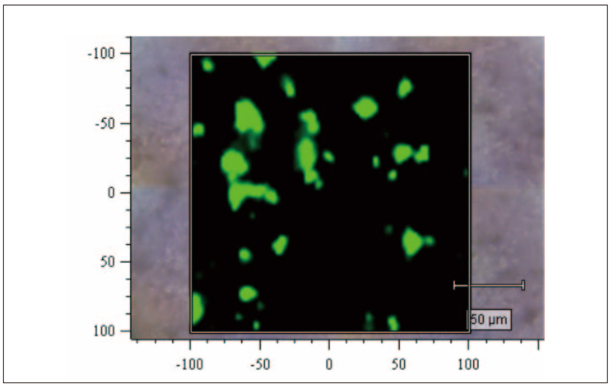

Fig. 13　1423K 10h SSR 試料のラマンイメージ
Raman Image of the Sample Prepared by the SSR Method, 1423K, 10hours

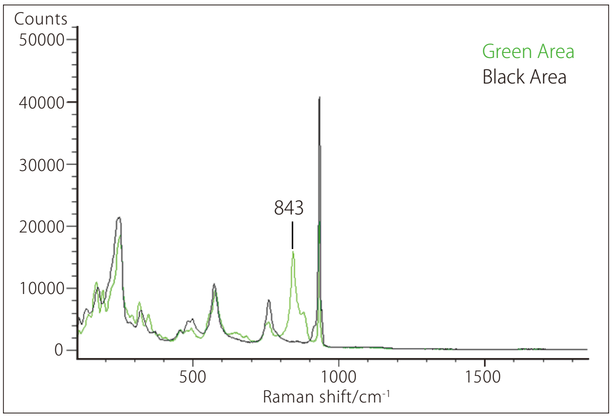

Fig. 14　黒および緑領域の代表的なラマンスペクトル
Typical Spectra of Black and Green Area

これらの結果より，1423K 2h PC は均一で試料中に差異はほとんど見られませんでしたが，1423K 10h SSR は 843 cm^{-1} にピークを持つ粒子が分散しており，1423K 2h PC に比べ不均一であることが分かりました。さらにこの結果に対して多変量解析を用いた簡易定量を行った結果，843 cm^{-1} にピークを持つ粒子の割合は約 10% であることがわかりました。

Table 5　測定条件
Measurement Conditions

使用装置	：inVia Reflex/StreamLine Plus
対物レンズ	：×50
レーザ	：ラインフォーカス
波長	：532 nm
出力	：100 %
照射時間	：1 sec
イメージングエリア	：200×200 µm
ステップ	：X: 2.6 µm, Y: 2.6 µm
データ点数	：78×78＝6084
所要時間	：10 min

Table 6　定量結果
Result of Quantitative Analysis

843 cm^{-1}ピーク有無の簡易定量	
あり	なし
9.6 %	90.4 %

■まとめ
Conclusions

今回は合成条件の異なる 4 種類の $KCa_2Nb_3O_{10}$ 粉末を評価対象として 3 種類の手法による分析評価例をご紹介しました。ポリキャピラリー光学系を持つ X 線回折による結晶構造評価では少量の粉末試料でも合成条件による結晶状態の違いを確認することができました。さらに顕微ラマン分光光度計を用いたイメージング測定では試料間の違いをラマンイメージングで可視化するとともに異なったピークを持つ粒子の割合を求めることができました。また紫外可視近赤外分光光度計を用いた吸収スペクトル測定およびバンドギャップ計算についても具体例をご紹介しました。

半導体光触媒は組成だけでなく合成条件などによってもその性能に影響を受けます。今回ご紹介した評価方法は焼成温度や合成方法の違いが及ぼす影響を少量の試料で評価できることから，光触媒開発における評価の効率化にご活用いただけます。

なお，バンドギャップ計算エクセルマクロソフトウェアおよび Tauc プロットを用いたバンドギャップ計算方法に関してはアプリケーションニュース No.A460，A428B で詳しく解説していますのでご参照ください。

謝辞

本アプリケーションニュース作成にあたり，東京工業大学 大学院理工学研究科 化学専攻 前田和彦准教授より試料提供，ご指導などのご協力をいただきました。深く感謝申し上げます。

［参考文献］
1) K. Maeda, M. Eguchi, W. J. Youngblood, and T. E. Mallouk *Chem. Mater. 2009, 21*, 3611-3617
2) 今川拓昌 , 村上良子 , 佐々木義明 , 田頭昭二 山口大学機器分析センター報告 11, 8-12, 2003

3100-07303-560-IK
2013.7