

超高効率水素製造光触媒を実現した新奇薄膜構造の発見とその構造解析

Nano-scale analysis of self-assembled metallic nanopillars for photoelectrochemical water splitting

ユーザー氏名: 川崎 聖治 Seiji Kawasaki, 高橋 竜太 Ryota Takahashi, Mikk Lippmaa (東京大学 Univ.Tokyo)

実施機関担当者: 山本 剛久 Takahisa Yamamoto, 中尾 知代 Tomoyo Nakao, 榎本 早希子 Sakiko Enomoto, 荒井 重勇 Shigeo Arai (名古屋大学 Nagoya Univ.)

Key Words photoelectrochemical water splitting, nanopillars, SrTiO₃, Thin film, HAADF-STEM

概要 / Overview

Lippmaa (東京大学) らによって開発された光吸収量に対して従来比4倍の光触媒効率を実現するIr-doped SrTiO₃薄膜の構造解析を、精緻なTEM試料加工を含めて行った。薄膜断面/平面方向から構造観察を行った結果、Ir金属ナノピラーが薄膜中に自律成長した予想もしていなかった構造であることを突き止めた。この構造解析が決め手となり、光触媒機能の機構解明、薄膜成長条件の確定、さらなる物質探索への道が開かれることとなった。この成果は、NATURE COM.、日経テクノロジー等の6紙への掲載、「時代を刷新する会」からの説明依頼を受けた。東京大学産学連携本部において、産学連携展開が進行中である。

Nano-scale analysis by HAADF-STEM was performed for Ir-doped SrTiO₃ thin films developed by Prof. M. Lippmaa's research group (Univ. Tokyo), which exhibits higher activity of photoelectrochemical water splitting, i.e. 4 times of that in a conventional one. Two dimensional observation have revealed that metallic Ir nanopillars were self-assembled in the thin films, which leads to the clarification of the water splitting mechanism, the more proper film growth condition, and the development of other related thin films. The obtained results were published in NATURE COM., Web.News and so on.

支援に至る背景

Background for requesting nano-scale analysis

Lippmaaらの研究グループは、従来比4倍の光触媒効率を実現する画期的なIr-doped SrTiO₃ 薄膜を成長させることに成功した。AFM観察の結果、薄膜表面にナノドットが存在することが分かったが、この構造からは、どうしてもこの高い光触媒効率を説明することができなかった。そこで、STEMを用いたより高い分解能での構造解析を行うこととなった。



薄膜表面AFM像 / AFM image of film surface

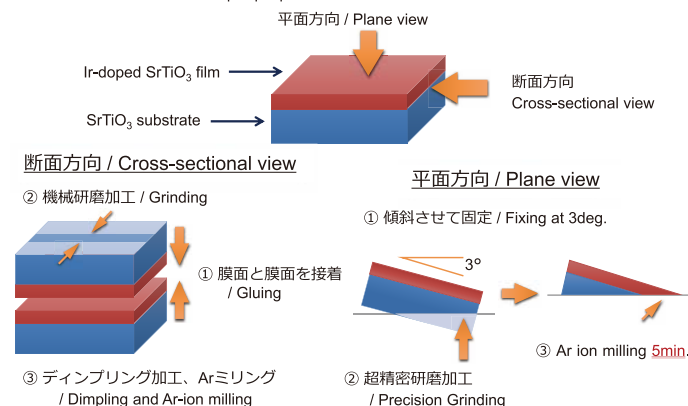
Lippmaa's research group has developed novel Ir-doped SrTiO₃ thin films exhibiting higher activity of photoelectrochemical water splitting, i.e. 4 times of that in a conventional one. They initially carried out AFM analysis showing the formation of nanodots on the film surface. However, the reason for such higher activity can not be clarified with the structure obtained from their AFM.

TEM試料作製に関する工夫(Damage-less)

Higher skills for TEM samples preparation

薄膜内部構造を立体的に解析できるように、薄膜に対して断面方向および平面方向から観察できるTEM試料を精緻に作製した。TEM試料への加工時に生じるダメージ低減のために、いずれもFIBは用いていない。特に、平面方向用試料には、ウェッジシェイプ精密研磨法を適用し、最終的なArイオン研磨時間5分を実現させた。

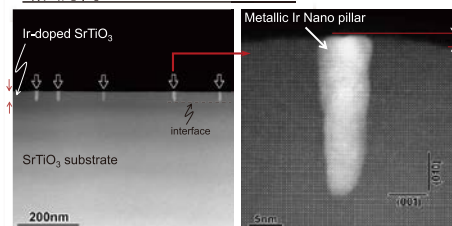
For two dimensional viewing, we prepared two types of TEM samples, i.e. cross-sectional and plane view TEM samples. To avoid milling damages due to Ga ion, we did not use FIB for TEM sample preparation.



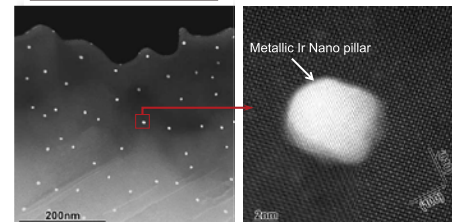
HAADF-STEM images

HAADF-STEM images

断面方向 / Cross-sectional view

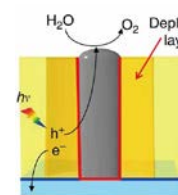


平面方向 / Plane view



HAADF-STEM観察の結果、AFMで観察されていた表面ナノドット状のものは、薄膜中に自律成長したナノピラーであることが明らかとなった。これらのナノピラーは、5nmほどのロッド状で薄膜を貫通しており、EELS計測から、Ir金属であることなどが突き止められた。

HAADF-STEM has revealed that metallic Ir nano pillars were self-assembled in the thin films. Dot-like contrast obtained by AFM is due to a rounded elevation shape at a top of the nano pillar.



光励起によって電子/正孔が生成し、この正孔が薄膜表面に露出したナノピラー先端部分で、H₂O→O₂への分解を促進させた、と考えられる。この機構は、HAADF-STEM観察による構造解析結果が決め手となった。

Electron/hall pairs are generated by light irradiation. The halls enhance water splitting at the top of the metallic Ir nano pillars.

成果のインパクト

Impact of obtained results !

独特のナノピラー構造に起因した水素製造のための光触媒効機構、そして、従来比4倍もの高い効率が注目され、Nature Com.、日経テクノロジー等の6紙などに掲載された。/ The obtained results including precise mechanism for photoelectrochemical water splitting were published in Nature Com. And so on.



Contact

Name : Mikk Lippmaa (東京大学), 山本 剛久 (名古屋大学)

