

## チタン酸ストロンチウム結晶にドーピングした軽金属元素の軟 X 線吸収分光：近紫外光動作光触媒の構造解析

## Soft X-ray Absorption Spectroscopy for Characterizing Light Metal Elements in Strontium Titanate Photocatalysts Active for Artificial Photosynthesis

大西洋<sup>1\*</sup>, 戴娜敏<sup>1</sup>, 一國伸之<sup>2</sup><sup>1</sup>神戸大学理学研究科

〒657-8501 兵庫県神戸市灘区六甲台町

<sup>2</sup>千葉大学工学研究院, 〒263-8522 千葉県千葉市稲毛区Hiroshi ONISHI<sup>1,\*</sup>, Namin DAI<sup>1</sup>, and Nobuyuki ICHIKUNI<sup>2</sup><sup>1</sup>School of Science, Kobe University

Rokko-dai, Nada, Kobe, Hyogo 657-8501, Japan

<sup>2</sup>Chiba University, Inage, Chiba, Chiba 263-8522, Japan

## 1 研究の背景

太陽光による水素燃料合成を目標として光触媒材料の探索がすすんでいる。エネルギー変換効率は本田-藤嶋効果が発見された 50 年前には考えられなかったほど高い水準に達した。なかでも堂免一成らの研究チーム[1, 2]が最近開発したチタン酸ストロンチウム (SrTiO<sub>3</sub>) 光触媒は、波長 380 nm の近紫外光で励起した水の全分解反応 (H<sub>2</sub>O→H<sub>2</sub>+1/2O<sub>2</sub>) の量子収率[註1]が 96%に達する。近紫外光励起による収率がここまで高いと、太陽光に含まれる近紫外光を使って、泡の発生を目視確認できる速度で酸素水素混合気体が発生する。この光触媒を成形したパネルを屋外設置して太陽光による水素製造のフィールド試験がおこなわれている [3]。

SrTiO<sub>3</sub> 光触媒の量子収率をここまで引き上げた鍵は軽金属元素によるドーピングである。Al<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>カチオンを 1-5 mol%ドーピングすることで量子収率が一桁以上向上した[4]。本研究では、人工光合成光触媒としてはじめてのフィールド試験に臨んでいる SrTiO<sub>3</sub> に焦点をあてて、ホスト結晶にとって不純物であるカチオンのドーピングによって量子収率が向上する原因を追及する。結晶にドーピングしたカチオンは長距離秩序をもたないから回折による構造決定は難しい。ドーピングによる収率向上のメカニズムを明らかにするためには局所構造解析がどうしても必要である。

## 2 研究の目的

本課題では、SrTiO<sub>3</sub> 微粒子にドーピングした軽金属カチオン (Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>) の局所構造を軟 X 線を用いた EXAFS によって解析する。ドーピングしたカチオン (M<sup>n+</sup>) がペロブスカイト構造をとる SrTiO<sub>3</sub> 結晶の A サイトカチオン (Sr<sup>2+</sup>) と B サイトカチオン (Ti<sup>4+</sup>) のどちらを置換するかを判定し、さらに置換による格子歪みを定量的に決定することをめざす。

実験責任者と実験参加者は、SrTiO<sub>3</sub> および結晶構造が類似する NaTaO<sub>3</sub> 微粒子にドーピングした重金属カチオン (La<sup>3+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, In<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup>) の局所構造を硬 X 線を用いた EXAFS によって解析してきた (課題番号 2016G057, 2018G078)。他方、軟 X 線 XAFS 測定にまったく経験をもたないため、ビームライン担当者の支援をうけつつ測定セットアップを最適化し、さらに XAFS 測定に適したドーピング濃度を絞り込むことを目的として本 P 型課題 (2019P005) を実施した。

## 3 測定結果と考察

2019 年 10 月から 1 年間の研究期間中に BL-11A と 11B で 48 時間ずつのビームタイム配分をうけて、軽金属カチオン (Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>) を 1-20 mol%の濃度でドーピングした SrTiO<sub>3</sub> 微粒子と標準化合物 (表 1) の EXAFS を測定した。

試料ホルダーから流れるドレイン電流を測る全電子収量法と、半導体検出器を用いた蛍光法を比較した。十分な信号強度が得られる試料 (高濃度ドーピングした光触媒と標準化合物) の測定には全電子収量法が適しているが、低濃度ドーピングした光触媒には蛍光法測定が必要となることがわかった。

表 1：測定した吸収端と標準化合物

|          |   |
|----------|---|
| Ca-K 吸収端 | CaTiO <sub>3</sub> , CaO                            |
| K-K 吸収端  | KTaO <sub>3</sub>                                   |
| Al-K 吸収端 | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , LaAlO <sub>3</sub> |
| Mg-K 吸収端 | MgTiO <sub>3</sub> , MgO                            |
| Na-K 吸収端 | NaTaO <sub>3</sub>                                  |

軟 X 線 EXAFS におけるひとつの懸念は、励起エネルギーが接近した吸収端が重なるために測定できる *k* 空間が制限されることである。本課題においては、ホストである SrTiO<sub>3</sub> 結晶の構成元素である Sr-L, Ti-K, Ti-L, O-K 吸収端との接近が問題となる。Al-K

吸収端 (1560 eV) の XAFS は Sr-L<sub>1</sub> 吸収端 (1940 eV) との重畳によって  $k$  空間が  $10 \text{ \AA}^{-1}$  に制限され、XANES を除いて EXAFS として解析できる範囲は  $7 \text{ \AA}^{-1}$  となる。しかし  $7 \text{ \AA}^{-1}$  幅の吸収スペクトルが得られれば、最低必要限の EXAFS 解析を実施できると判断した。

ドーピングした Al カチオンが、Sr カチオンを置換して A サイトを占有したとすれば Al カチオンと最も近接する酸素アニオンとの距離は  $2.8 \text{ \AA}$  となる。Ti カチオンを置換して B サイトを占有するとき Al-O 距離は  $2.0 \text{ \AA}$  となる。 $k$  空間が  $7 \text{ \AA}^{-1}$  あれば、カーブフィッティング解析によって Al カチオンの占有サイトを決定できるはずである。

Mg-K (1303 eV) と Na-K 吸収端 (1071 eV) XAFS の  $k$  空間は 13 と  $15 \text{ \AA}^{-1}$  となつて問題ない。Ca-K (4038 eV) と K-K 吸収端 (3608 eV) は Ti-K (4966 eV) と近いが、 $15 \text{ \AA}^{-1}$  の  $k$  空間を確保できる。

#### 4 まとめと今後の展開

本課題の実施によって、SrTiO<sub>3</sub> 微粒子にドーピングした軽金属カチオンの局所構造を軟 X 線 EXAFS を用いて定量的に解析するめどをたてることができた。2020 年 10 月にスタートした新課題 (2020G523) において定量解析に足るスペクトルを取得して局所構造解析を完了させる予定である。

#### 謝辞

2020 年 6 月のビームタイムは COVID-19 による出張制限のもとで実施した。BL-11 で作業するビームライン担当者と神戸大学・千葉大学をオンラインミーティングで結ぶ形式で測定をおこなった。ビームライン担当者の尽力に感謝したい。

#### 参考文献と註

[1] T. Chiang *et al.*, *ACS Catal.* **8**, 2782 (2018).

[2] T. Takata *et al.*, *Nature* **581**, 411 (2020).

[註 1] 水分解反応に利用された励起電子数を、反応セルに入射した光子数で除した値が量子収率である。

[3] Y. Goto *et al.*, *Joule* **2**, 509 (2018).

[4] Y. Sakata *et al.*, *Appl. Catal. A* **521**, 227 (2016).

\* oni@kobe-u.ac.jp