

# Sc ドープ $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{CuS}_5\text{O}_7$ の Cu-K 殻 XANES 測定 Cu-K edge XANES of $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{CuS}_5\text{O}_7$ doped with Sc

久富 隆史, 堂免 一成\*

東京大学大学院工学系研究科, 〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1

Takashi Hisatomi and Kazunari Domen

School of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan

## 1 はじめに

$\text{La}_5\text{Ti}_2\text{CuS}_5\text{O}_7$  は p 型半導体であり, 適当な電子ドナーやアクセプターを含む水溶液から可視光照射下で水素や酸素を生成することができる[1]. また, レーザーアブレーションや粒子転写法などの適当な方法で導電性基板上に製膜, あるいは固定化することで水分解用光カソードとしても機能する[2][3]. 特に,  $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{CuS}_5\text{O}_7$  光カソードは光カソード電流の開始電位が 0.8–0.9 V vs. RHE と今までに知られている光カソード材料に比べて貴な電位にあることがわかっていて, 小さな印加電圧で水を光電気化学的に分解することが可能であるため, エネルギー変換反応としての太陽光水分解反応を効率よく進行させることができると期待されている. しかしながら, 光電流値が小さいという問題があった.

申請者らは  $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{CuS}_5\text{O}_7$  の  $\text{Ti}^{4+}$  サイトに  $\text{Sc}^{3+}$  などの低価数の元素をドーピングすることで,  $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{CuS}_5\text{O}_7$  光カソードで生じる光電流が 10 倍近く向上することを見出した. この結果は多数キャリア濃度が向上したためであると考えられる. 一方で,  $\text{Ti}^{4+}$  と  $\text{Sc}^{3+}$  の置換に伴い,  $\text{Cu}^+$  が  $\text{Cu}^{2+}$  に酸化されて電荷補償される可能性も考えられ, Sc のドーピングが  $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{CuS}_5\text{O}_7$  の半導体特性に与える影響については不明な点が多い. そこで, 本実験では様々な量の Sc をドーピングした  $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{CuS}_5\text{O}_7$  の Cu-K 殻 XANES を測定し, Cu の価数変化の可能性を検討した[3].

## 2 実験

$\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{S}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ , S の粉末を混合して真空封管中で 1273 K で 48 時間加熱して Sc が 0–10%Ti サイトにドーピングされた  $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{CuS}_5\text{O}_7$  (LTC:Sc) を合成した. 試料の XAFS は BL-9C を用いて蛍光法セットアップで測定した.

## 3 結果および考察

合成した LTC:Sc はいずれも  $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{CuS}_5\text{O}_7$  に帰属させる XRD パターンを示した. XRD 回折ピークは Sc ドープ量が大きくなるに従って低角度側にシフトした. これは, イオン半径の大きな  $\text{Sc}^{3+}$  が  $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{CuS}_5\text{O}_7$  の  $\text{Ti}^{4+}$  サイトに取り込まれていることを示している.

図 2 に LTC:Sc の Cu-K 殻 XANES スペクトルを示す.  $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{CuS}_5\text{O}_7$  の Cu の形式電荷は一価であり硫

化物イオンと結合している. したがって, LTC:Sc の X 線吸収端は  $\text{Cu}_2\text{S}$  と同程度のエネルギーであると予想される. しかし, X 線吸収端が  $\text{Cu}_2\text{S}$  と  $\text{CuS}$  の中間にある様子が観察され, 合成した試料中の Cu イオンが一部電気陰性度の大きな酸素と結合していた可能性が示唆された. また, 参照試料として用いた物質との配位数や結合距離の違いなどが影響している可能性も考えられ, 今後詳細な検討が必要である. また, Sc を 10% ドープしても X 線吸収端にエネルギーは有意に変化せず, Cu の価数が維持されていることがわかった. したがって, Sc が p 型ドーパントとして機能している可能性が高い. Sc ドーピングによる  $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{CuS}_5\text{O}_7$  の光カソード電流の向上は多数キャリア濃度の増加による導電性の向上に関係している可能性があると考えられる.

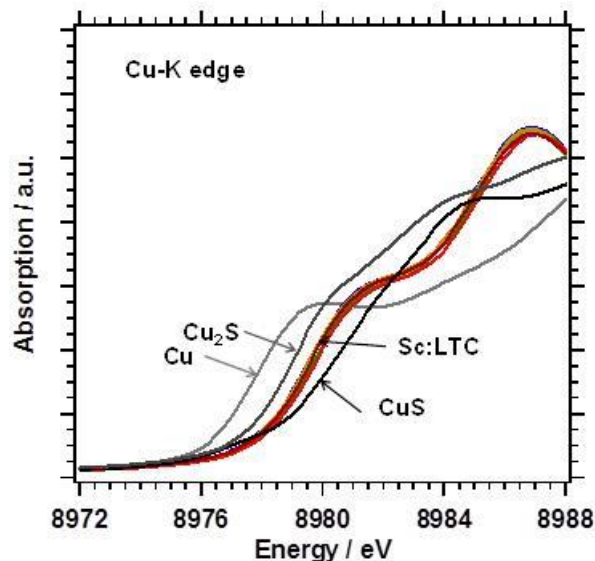


図 1 : LTC:Sc (Sc = 0–10%), Cu,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{CuS}$  の Cu-K 殻 XANES スペクトル.

## 参考文献

- [1] T. Suzuki *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 15475 (2012).
- [2] M. Katayama *et al.*, *Mater. Sci. Eng. B* **173**, 275 (2010).
- [3] J. Liu *et al.*, *Energy Environ. Sci.*, DOI: 10.1039/c4ee00091a.

\* domen@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp