 MLF Experimental Report	提出日 Date of Report
課題番号 Project No.2020PM2008 実験課題名 Title of experiment ペロブスカイト型酸化物を起点とした水分解光触媒粒子の開発 実験責任者名 Name of principal investigator 中島光一 所属 Affiliation 茨城大学	装置責任者 Name of responsible person 石垣徹 装置名 Name of Instrument/(BL No.) iMATERIA / BL20 実施日 Date of Experiment 2020年4月13日

試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、結論等を、記述して下さい。(適宜、図表添付のこと)
 Please report your samples, experimental method and results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

1. 試料 Name of sample(s) and chemical formula, or compositions including physical form. <ul style="list-style-type: none"> ・チタン酸ストロンチウム (SrTiO₃) 粉末 ・チタン酸バリウム (BaTiO₃) 粉末

2. 実験方法及び結果 (実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。) Experimental method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons. <p>本研究の目的は、石油エネルギーに依存している社会を脱却し、温室効果ガスを発生させないプロセスで水素製造が可能な光触媒粒子の設計を行うことである。水分解により高効率に水素を生成させ、水素エネルギー社会の実現を目指す。科学的意義として、可視光応答型水分解光触媒粒子を設計することである。太陽光は主に可視光領域で占められており、太陽光の利用効率が高い粒子設計が重要である。光触媒の性能は粒子表面の原子配列の状態や表面積が大きく影響を及ぼすので、本研究ではナノレベルから粒子を構築することができるボトムアップ型アプローチのソルボサーマル法を用いてペロブスカイト型酸化物 (SrTiO₃、BaTiO₃) を合成した。また、結晶面 (ファセット) が露出したペロブスカイト型酸化物 (SrTiO₃、BaTiO₃) のナノクリスタルを合成した。産業利用上の意義として、太陽光の変換効率を向上させ、実用化することである。現状の水分解光触媒は約1%の変換効率であるが、実用化には約10%の変換効率求められる。すなわち、この変換効率を向上させることができれば、エネルギーに関する産業構造が革新され、無尽蔵にある水から水素エネルギーを取り出すことができる。</p>
--

2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

実験方法について、ペロブスカイト型酸化物 (SrTiO_3 、 BaTiO_3) のナノキューブ^{※1} を創り出すために、ソルボサーマル法を駆使して粒子設計を実施した。ソルボサーマル合成の条件を検討し、結晶面 (ファセット) が露出したナノクリスタルを合成した。得られた生成物のキャラクタリゼーションは、回折 (X 線回折、中性子回折、電子回折) 測定、電子顕微鏡 (SEM、TEM、STEM) ^{※2} 観察などにより行った。とくに原子分解能電子顕微鏡を用いて原子カラムの観察を行い、中性子回折データの結果とデータを突き合わせ、光触媒活性点を明らかにし、高性能光触媒粒子の材料設計を実施した。

※1 ナノキューブ : ナノレベルの大きさを有する立方体の単結晶粒子

※2 SEM : Scanning Electron Microscopy

TEM : Transmission Electron Microscopy

STEM : Scanning Electron Microscopy

SrTiO_3 について、ソルボサーマル法の一つである水熱合成法を用いて合成を行った。回折測定を行った結果、 SrTiO_3 の生成を確認した。電子顕微鏡を用いて粒子形態を確認したところ、50nm 以下の微粒子が生成すると同時に結晶面 (ファセット) が露出したナノクリスタルの生成をみられた。

BaTiO_3 について、ソルボサーマル法を用いて合成を行った。回折測定を行った結果、 BaTiO_3 の生成を確認した。電子顕微鏡を用いて粒子形態を確認したところ、50nm 以下のナノキューブ粒子の生成を確認した。また、電子回折像より単結晶であることを確認した。

中性子回折測定について、上記の SrTiO_3 および BaTiO_3 に対してリートベルト解析を行ったところ、X 線回折パターンの精密化や格子定数の算出などを行った。その結果、 SrTiO_3 は立方晶系の結晶系を、 BaTiO_3 は正方晶系の結晶系を有していることがわかると同時にそれぞれの正確な格子定数を算出することができた。

なお、 BaTiO_3 ナノキューブの研究について、大型放射光施設 (Spring-8) の X 線回折測定およびリートベルト解析を実施し、さらに電子顕微鏡を用いて原子配列の可視化を行っている。さらにチタンカラムによる表面再構成を明らかにしている (図 1) ¹。本研究成果は論文発表 ¹ およびプレスリリースをしている。また、J-PARC NEWS 第 193 号に研究内容が掲紹介されている。

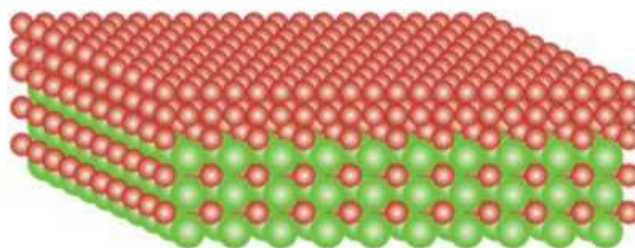


図1 BaTiO_3 ナノキューブの表面再構成
(赤色 : チタン原子、緑色 : バリウム原子)

(文献 1) K. Nakashima, et al., *ACS Omega*, **14**, 9410-9425 (2021).