

過剰量 Sr が SrTiO₃ の過渡複素光伝導度と光触媒活性に及ぼす影響

Effect of Excess Sr on Transient Complex Photoconductivity and Photocatalytic Activity of SrTiO₃

阪大院工¹, JST さきがけ² ○山田 研人¹, 鈴木 肇¹, 佐伯 昭紀^{1,2}

Osaka Univ.¹, JST-PRESTO² ○Kento Yamada¹, Hajime Suzuki¹, Akinori Saeki^{1,2}

E-mail: saeki@chem.eng.osaka-u.ac.jp

半導体光触媒による水分解は、クリーンな水素製造技術として注目されており、盛んに研究されている。特に、チタン酸ストロンチウム SrTiO₃(STO)は、高い光触媒活性を示すことから、最もよく水分解に用いられる材料の一つである。STO は、Sr/Ti 比によって光触媒活性が数倍変化することが知られており、過剰量 Sr が欠陥形成を抑え、電荷再結合を抑制し、活性を向上させると考えられている^[1]。しかし、Sr/Ti 比と電荷キャリアダイナミクスとの関係の詳細は不明なままである。

そこで、Sr/Ti 仕込み比を変化させた STO 粉末を固相合成法により合成し、時間分解マイクロ波伝導度法(TRMC)により過渡複素光伝導度を評価した。その結果、過剰量 Sr により、電荷キャリア寿命が顕著に向上することが明らかとなった。さらに、過渡伝導度虚部に現れる、電荷トラップによる誘電率の変化量も減少することがわかった。これは、過剰量 Sr により電荷トラップが抑制されたことを示している^[2]。電荷トラップの抑制を裏付けるため、TRMC の減衰を 1 次と 2 次の反応速度式と伸長指数関数を組み合わせた式(1)で解析した^[3]。

$$\varphi\Sigma\mu(t) = \frac{k \cdot \varphi\Sigma\mu_0}{(k + \varphi\Sigma\mu_0\gamma)e^{kt} - \varphi\Sigma\mu_0\gamma} + \varphi\Sigma\mu_d \cdot e^{-(k_d t)^\beta} \quad (1)$$

$\varphi\Sigma\mu$ は過渡伝導度、 k は 1 次反応速度定数、 γ は 2 次反応速度定数、 $\varphi\Sigma\mu_0$ は伝導度初期値、 $\varphi\Sigma\mu_d$ は遅延成分初期値、 k_d は遅延成分速度定数、 β は伸長因子である。解析の結果、Sr の増加とともに、1 次反応速度定数が速やかに減少することが明らかとなった(Figure 1.(a))。また、2 次反応速度定数も同様に減少したことから、過剰量 Sr により電荷キャリアの失活・再結合が抑制されることが確認できた。さらに、光触媒による水分解水素生成反応においても、Sr が 10%過剰となる点において生成速度が劇的に向上することを確認した(Figure 1.(b))。TRMC による電荷ダイナミクス評価と解析から、量論比よりも過剰に Sr を加えたサンプルが優れた電気伝導特性と光触媒能を有することを明らかにした。

電荷キャリアのトラップと再結合を減衰挙動と複素伝導度から総合的に評価できる本手法により、他材料においてもより高効率な光触媒活性を示す材料や混合比を発見できる可能性が示唆された。

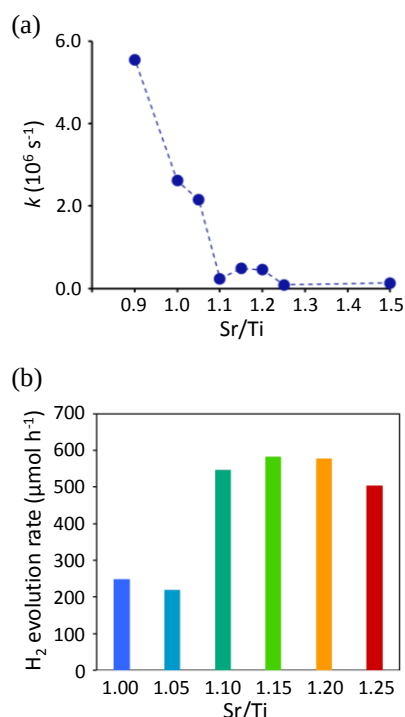


Figure 1. (a) First-order rate constant and (b) hydrogen evolution rate of strontium titanate powder as a function of molar Sr/Ti.

[1] H. Kato, Y. Sasaki, N. Shirakura, A. Kudo, *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 12327.

[2] K. Yamada, R. Nishikubo, H. Oga, Y. Ogomi, S. Hayase, S. Kanno, Y. Imamura, M. Hada, A. Saeki, *ACS Photonics* **2018**, 5, 3189.

[3] A. Saeki, Y. Yamamoto, Y. Koizumi, T. Fukushima, T. Aida, S. Seki, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, 2, 2549.