

M ドープ SrTiO₃ (M=Rh, Ir) の光触媒活性と電子状態の関係性

東大物性研¹, 東北大 WPI-AIMR², 東理大理³ 川崎聖治¹, 赤木和人², 高橋竜太¹, 中辻寛¹, 山本達¹, 松田巖¹, 小森文夫¹, 吉信淳¹, 原田慈久¹, 工藤昭彦³, リップマーミック¹

太陽光と水からのクリーンな水素製造を目指した高効率な光触媒の開発が望まれている。Rh などの遷移元素をドーピングした SrTiO₃ について比較的高い可視光応答性の光触媒活性が報告されており [1]、我々は M:SrTiO₃ (M=Rh, Ir) エピタキシャル薄膜の光電気化学特性について研究してきた [2]。光触媒の水分解活性は、ドーパントの種類や価数によって様々に変化し、例えば Rh⁴⁺:SrTiO₃ は光触媒として不活性であるが、Rh³⁺:SrTiO₃ は高い活性を示す [1]。

本研究では、光触媒の電子構造に着目し、特にドーパントが形成する不純物準位の位置と光触媒活性の関連性を調べることを目的とした。電子状態の観測は、SPring-8 BL07LSU にて、O1s 励起による X 線発光分光 (O1s-XES) および X 線吸収分光 (O1s-XAS) を行い、占有・非占有の電子状態をそれぞれ調べた。電子状態を正確に理解するために、第一原理計算 (HSE06) による電子状態計算を行った。光触媒としての特性は、光電気化学的手法によって評価した。

分光分析と理論計算の結果はよく一致し、Rh⁴⁺ では価電子帯上端のドナー準位およびバンドギャップ中間のアクセプター準位の 2 つの不純物準位が見られた。一方で、Rh³⁺ では、価電子帯上端にドナー準位のみが見られた。バンドギャップ中間に位置するアクセプター準位は励起キャリアのトラップ準位として働きやすく、この準位が Rh⁴⁺:SrTiO₃ が光触媒不活性である本質的理由であると理解された。

一方、Rh と同族元素である Ir をドーピングすると、不純物準位は Rh のものに比べて 0.5eV 高い位置に形成される。ドナー性の不純物準位が高い位置にあるほど長波長の光まで吸収できるので、Ir の試料の方が高い光吸収特性を示す (Fig.2) が、Rh³⁺ と Ir³⁺ の試料では Rh³⁺ の方が高い光触媒活性を示す [1]。これは不純物準位と価電子帯のエネルギー差が大きくなるに従い、励起キャリアの輸送特性が指数関数的に低下するためと考えられる [4]。ドーピングによる可視光応答性光触媒材料では、光触媒活性が“光吸収特性”と“光励起キャリアの輸送特性”のトレードオフの関係性によって支配されていると言える。

文献 [1] R.Konta *et al.*, *J. Phys. Chem. B* 108, 8992 (2004). [2] S.Kawasaki *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* 101, 033910 (2012). [3] S.Kawasaki *et al.*, *J. Phys. Chem. C* 116, 24445 (2012). [4] W.Shockley *et al.*, *Phys. Rev.* 87, 835 (1952).

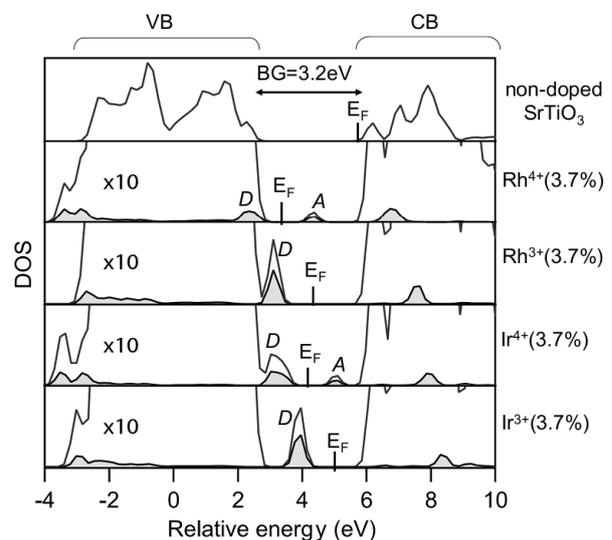


Fig.1 DOS of M:SrTiO₃, showing total DOS and LDOS of dopants (filled lines).

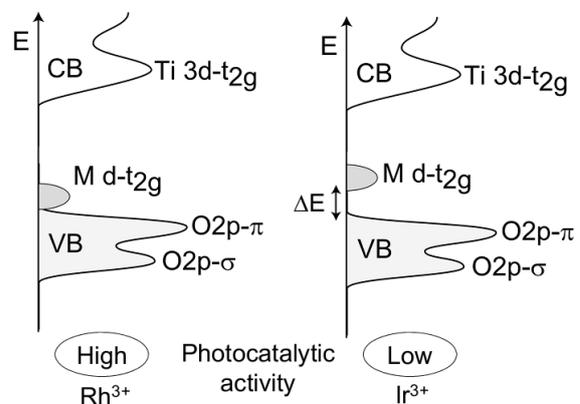


Fig.2 Electronic structure of Rh³⁺ and Ir³⁺-doped SrTiO₃. ΔE represents the energy difference between VB and impurity level.