

 茨城県 IBARAKI Prefectural Government <h2 style="text-align: center;">MLF Experimental Report</h2>	提出日(Date of Report) 2021年11月22日
課題番号(Project No.) 2019PM2012 実験課題名(Title of experiment) 複合アニオン化合物を用いた水分解光触媒の開発 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.) 茨城県材料構造解析装置 (iMATERIA) : BL20 実施日(Date of Experiment) 2019年4月8日～2020年3月14日

実験目的、試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、及び結論を記述して下さい。

実験結果などの内容をわかりやすくするため、適宜図表添付して下さい。

Please report experimental aim, samples, experimental method, results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

1. 実験目的(Objectives of experiment)
<p>化石燃料（石油）に依存したエネルギー供給を脱却して、水素エネルギー社会を創り出すことが本研究の目的である。そのために、水から水素を創り出すために必要な基盤粒子設計を本研究で実施する。また、この水素製造の技術開発は、水素エネルギーを用いた発電技術や燃料電池自動車などへの利用に直結する。本研究では、太陽光を利用し、温室効果ガス（CO₂）が発生しないクリーンエネルギーの創出を目指した可視光応答型水分解光触媒ナノクリスタルを開発する。</p>

2. 試料及び実験方法 Sample(s), chemical compositions and experimental procedure
2.1 試料 (sample(s)) <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 2.2 実験方法(Experimental procedure) <p>ソルボサーマル法を用いてペロブスカイト型構造を有する SrTiO₃ および BaTiO₃ を合成した。得られた生成物をサンプル管に入れ、中性子回折測定を行った。その後、リートベルト解析を行い、結晶構造解析を実施した。</p>

3. 実験結果及び考察（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 results and discussion. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.

ペロブスカイト型酸化物は ABO_3 の組成をもつ化合物で、 $SrTiO_3$ や $BaTiO_3$ はこの構造を有する。本研究は材料の基盤となる粒子設計および結晶構造解析に力点を置いている。粒子設計に関しては、原子レベルから粒子を構築できるボトムアップ型アプローチに着目し、粒子の粒径や形状をコントロールできるソルボサーマル合成（水熱合成を含む）を用いて $SrTiO_3$ や $BaTiO_3$ の粒子を合成した。結晶構造改背に関しては、大強度陽子加速器施設（J-PARC）による中性子回折測定に加え、大型放射光施設（SPring-8）を用いた X 線回折測定を実施して $SrTiO_3$ や $BaTiO_3$ の結晶構造解析を実施した。

本研究で反応温度、反応時間、原料の種類などを変えて $SrTiO_3$ や $BaTiO_3$ のソルボサーマル合成の検討を行った結果、粒子の形態（粒径や形状）は結晶面（ファセット）が露出したナノクリスタルであった。粉末粒子が得られたため、茨城県材料構造解析装置（iMATERIA）：BL20 のビームラインを用いて中性子回折測定を行って結晶構造解析を実施した。リートベルト解析を行った結果、 $SrTiO_3$ は立方晶系であり、 $BaTiO_3$ は正方晶系であった。空間群について、 $SrTiO_3$ は $Pm\bar{3}m$ で、 $BaTiO_3$ は $P4mm$ であり、それぞれの格子定数を精密に算出することができた。

大型放射光施設（SPring-8）による X 線回折では、波長が短い X 線を用いることができ、さらに単色化された X 線による結晶構造解析を実施することができる。 $SrTiO_3$ および $BaTiO_3$ の X 線結晶構造解析を行った結果、中性子回折を用いた結晶構造解析の結果を反映した知見が得られた。

以上より、中性子回折測定および X 線回折で得られたデータをリートベルト解析し、各元素の原子位置を特定や元素の組成比を算出した。とくに中性子回折で得られる軽元素（本研究は O）の知見は大変有益であった。

4. 結論(Conclusions)

本研究の対象は、ペロブスカイト型構造を有する $SrTiO_3$ や $BaTiO_3$ などである。Sr、Ba、Ti は X 線回折による検出が可能であるが、O は原子散乱因子が小さいため X 線回折による検出は難しい。一方、中性子回折では O の検出が可能であるため、本研究で実施した中性子回折の結晶構造解析（リートベルト解析）の結果は軽元素の O も含めた知見を反映した結果を得ることができた。