

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 2 日現在

機関番号：14501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24655014

研究課題名(和文)共鳴ラマン散乱による光触媒励起状態の振動分光

研究課題名(英文)Electronic excited states in photocatalysts observed with Raman spectroscopy

研究代表者

大西 洋(Onishi, Hiroshi)

神戸大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：20213803

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文): 太陽光を用いた水素燃料製造をめざす金属酸化物光触媒材料の開発を支える知的基盤を構築するために(1)共鳴ラマン散乱による光触媒励起状態の振動分光と(2)ペロブスカイト構造をもつタンタル酸塩にドーピングしたストロンチウムが電子-正孔再結合を抑制するメカニズムを検討した。ストロンチウムのドーピングによってコアシェル構造をもつNaTaO<sub>3</sub>-Sr(Sr<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>固溶体が生成することを明らかにした。

研究成果の概要(英文): The purpose of this study is revealing fundamental issues in photocatalysts for the water splitting reaction driven by solar light. Two research topics were examined; (1) electronic excited states of TiO<sub>2</sub> photocatalysts observed with resonant Raman scattering and (2) electron-hole recombination kinetics in NaTaO<sub>3</sub> photocatalysts doped with strontium.

研究分野：界面分子科学

キーワード：光触媒 電子励起状態 反応速度 電子-正孔再結合 固溶体 コアシェル構造 タンタル酸ナトリウム  
表面再構成

### 1. 研究開始当初の背景

太陽光による水素燃料生成を目標として、可視光で動作する光触媒材料の探索がすすめられている。物質変換効率率は10年前には考えられなかったほど高い水準に達したが、実用化にはさらなる高機能化が必要である。光触媒は図1に示すように(1)結晶内部で吸収した光エネルギーを(2)励起キャリア(電子と正孔)に変えて表面へ伝達し(3)反応中心での物質変換に利用する。異なる役割を果たす部位(サイト)の集積体である光触媒を無機物質を使って人工的に構築した複雑系とみなすことができる[1]。

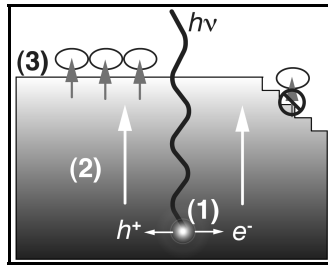


図1. 光触媒の動作メカニズム。

その動作機構の理解は基礎科学の重要課題であると同時に、光触媒開発を支える知的基盤を提供する意義もある。申請者は時間分解赤外分光と走査プローブ顕微鏡を用いて光触媒の反応機構を研究するなかで、複雑系の典型であるタンパクの研究に成功をおさめた共鳴ラマン分光を、光触媒研究に転用する着想をえた。その第一歩として水谷泰久(当時神戸大学)・工藤昭彦(東京理科大学)らと共同で可視光動作光触媒に数 mol%含まれる可視光吸収サイトの共鳴ラマンスペクトルを測定した[2]。本研究では、水野操と田原太平(理化学研究所)による溶媒和電子の共鳴ラマン分光[3]に触発されて、光触媒の結晶格子にトラップされた励起電子と正孔の振動スペクトルを検出することを試みた。

また、水を全分解する光触媒反応においてLaをドープしたNaTaO<sub>3</sub>[4]が量子効率の世界記録を保持している事実は、金属ドープが再結合抑制の有効な手段となることを示している。一方で、金属ドープによって光触媒が失活する例が多数知られている。ドープした金属カチオンはホスト結晶中の不純物であり、不純物の導入が再結合を促進する可能性を常に覚悟しなければならない[5]。少数の選ばれたドーパントが再結合を抑制するメカニズムの解明は、より高活性の光触媒を開発するための基礎研究として疑いなく重要である。

### 2. 研究の目的

(1) 二酸化チタン光触媒(粉末)に紫外光を照射して電子と正孔を励起する。トラップサイトに捕獲された電子は波長800 nm程度の近赤外光を吸収し、捕獲された正孔は450 nm程度の近紫外光を吸収する。それぞれの吸収波長の励起光をもちいてラマン散乱を

おこなうことで、共鳴ラマンスペクトルを得ることを目的とした。

(2) さらに、解明にむけたアプローチの一つとしてLaドープNaTaO<sub>3</sub>に匹敵する速度で水を全分解するSrドープNaTaO<sub>3</sub>を対象に選び、ドープする金属元素の選択に加えて、置換位置制御の重要性を示すことを目的とした。

### 3. 研究の方法

(1) 二酸化チタン光触媒を対象とした紫外可視域の過渡吸収分光はこれまでに多数おこなわれてきた。その結果からトラップされた正孔は波長400-600 nmの光を、トラップされた電子は600-1000 nmの光を吸収することがわかっている。HeCd励起ラマン分光器を用いて、トラップ正孔の共鳴ラマンスペクトルを計測する。触媒学会が提供する二酸化チタン参照光触媒(組成・粒径・反応活性などが既知の光触媒9種類)をLED光源(波長365 nm、出力180 mW)からの紫外定常光で照射しながらラマンスペクトルを計測した。同様に半導体レーザー光(波長785 nm)を励起光源としてトラップ電子の共鳴ラマンスペクトルを計測する。

(2) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>・Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>・SrCO<sub>3</sub>の混合物を大気中1423 Kで焼成する固相合成と、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>・SrCO<sub>3</sub>を含むNaOH水溶液をオートクレーブ中で423 Kに加熱する水熱合成によってSrドープNaTaO<sub>3</sub>光触媒を調製した。二種類の異なる方法で調製した光触媒の組成・構造・光触媒機能をラマン分光・蛍光エックス線分析・エックス線回折・エックス線光電子分光・赤外吸収分光で評価した。

### 4. 研究成果

(1) 励起光強度をさまざまに変化させて測定を繰り返したが、トラップ電子またはトラップ正孔に帰属できる有意な強度のラマン散乱光を捉えることができなかった。トラップされた電子と正孔の数密度が予想より少なかったためと考えられる。

(2) 蛍光X線分析で求めたドープ量は2.4(固相合成)と2.6(水熱合成) mol%であった。いずれもペロブスカイト型のNaTaO<sub>3</sub>結晶単一相の存在をエックス線回折で確認した。エックス線光電子分光で求めたSr(5d5/2)の結合エネルギーは132.6 eVであり、ドープされたストロンチウムの酸化状態がSr<sup>2+</sup>であることがわかった。

二つの合成法で作製したSrドープNaTaO<sub>3</sub>光触媒は、ドープ量を揃えたにもかかわらず、まったく異なる粒子形状を呈した(図2)。固相合成で調製した光触媒はドーピングによって粒径が1/10程度まで縮小し、同時に滑らかであった粒子表面が階段状に変形した。水熱合成で調製すると立方体微粒子が生じ、粒径と表面構造はドーピングによって変化しなかった。

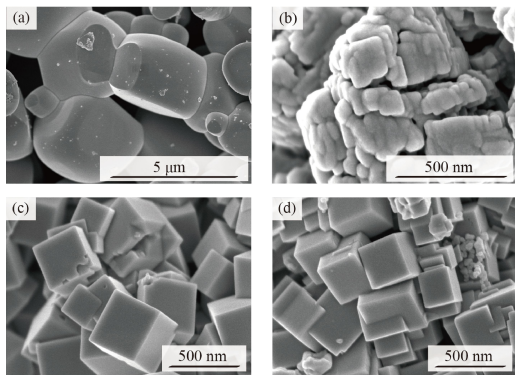


図 2. 本研究で調製した光触媒の走査電子顕微鏡写真。(a) 固相合成した無ドーピング NaTaO<sub>3</sub>, (b) 固相合成した Sr ドープ NaTaO<sub>3</sub>, (c) 水熱合成した無ドーピング NaTaO<sub>3</sub>, 水熱合成した Sr ドープ NaTaO<sub>3</sub>.

ラマン散乱による格子振動の測定では固相合成で調製した Sr ドープ NaTaO<sub>3</sub> にのみ 860 cm<sup>-1</sup> に振動バンドが現れた (図 3)。このラマンバンドは B サイトを異種金属で置換したペロブスカイト (組成式 AB<sub>1-x</sub>B'<sub>x</sub>O<sub>3</sub>) に特有のラマンバンドであり、固相合成によってドーピングした Sr<sup>2+</sup> は Ta<sup>5+</sup> を置換することが明らかとなった。Sr<sup>2+</sup> と Na<sup>+</sup> のイオン半径が偶然 0.14 nm で等しいことから、ドーピングした Sr<sup>2+</sup> は A サイトの Na<sup>+</sup> を置換するとこれまで考えられてきた。これを覆す知見である。

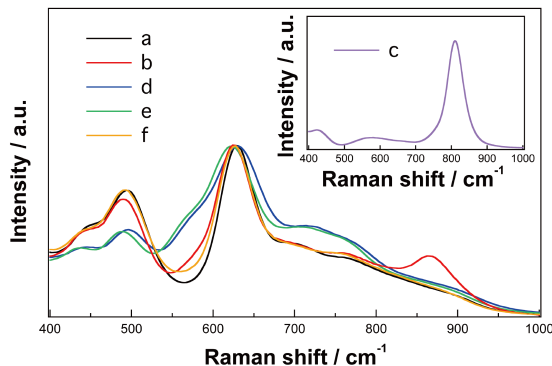


図 3. タンタル酸ナトリウム光触媒のラマンスペクトル。(a) 固相合成した無ドーピング NaTaO<sub>3</sub>, (b) 固相合成した Sr ドープ NaTaO<sub>3</sub>, (c) 比較のために合成した置換ペロブスカイト化合物 SrSr<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub>, (d) 水熱合成した無ドーピング NaTaO<sub>3</sub>, (e) 水熱合成した Sr ドープ NaTaO<sub>3</sub>, (f) 比較のために合成した K ドープ NaTaO<sub>3</sub>.

これらの光触媒を Hg-Xe ランプ光でバンドギャップ励起し、赤外吸収スペクトルの変化を FTIR 分光器で計測した。固相合成で Sr をドーピングした NaTaO<sub>3</sub> にのみ 4000 cm<sup>-1</sup> から 1000 cm<sup>-1</sup> にむけて吸光度が増大する吸収が現れた (図 4)。この吸収はバンドギャップ励起した電子による吸収である[6]。NaTaO<sub>3</sub> の B サイトを Sr<sup>2+</sup> が置換すると電子-正孔再結合を抑制して定常紫外光照射下での励起電子量が増大すること、および水熱合成でドーピングした

Sr<sup>2+</sup> は A サイトを置換して抑制効果を発揮しないことがわかった。

金属ドーピングによる再結合抑制は Cr<sup>3+</sup> と Sb<sup>5+</sup> を共ドーピングした TiO<sub>2</sub> 光触媒[2]でも報告されている。伝導帯に原子軌道を提供する金属イオンの置換が再結合抑制に必要なであると仮定すると統一的に説明できることが明らかとなった。

なお、本研究項目を担当した大学院生 (私費留学生) である安龍傑は本研究の学会発表において第 4 回 CSJ 化学フェスタ 2014 優秀ポスター賞、ならびに第 33 回表面科学学術講演会講演奨励賞を受賞した。

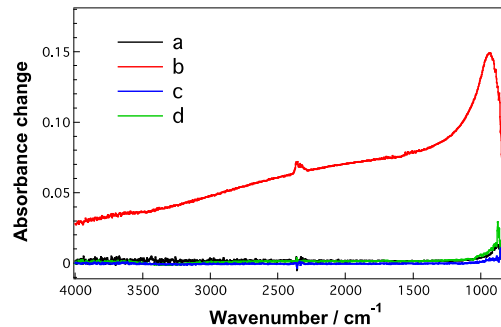


図 4. タンタル酸ナトリウム光触媒を紫外光照射したことによって生じた赤外光吸収スペクトル。(a) 固相合成した無ドーピング NaTaO<sub>3</sub>, (b) 固相合成した Sr ドープ NaTaO<sub>3</sub>, (c) 水熱合成した無ドーピング NaTaO<sub>3</sub>, (d) 水熱合成した Sr ドープ NaTaO<sub>3</sub>.

#### <引用文献>

- [1] 大西洋, 表面界面の分子科学, Molecular Science, 5 巻, 2011, A0045 (7 pages)  
J. Phys. Chem. C 112 (2008) 1167
- [2] Toshitatsu Ikeda, Tomonori Nomoto, Kazuo Eda, Yasuhisa Mizutani, Hideki Kato, Akihiko Kudo, Hiroshi Onishi, Photoinduced Dynamics of TiO<sub>2</sub> Doped with Cr and Sb, Journal of Physical Chemistry C, 112 巻, 2008, 1167-1173
- [3] Misao Mizuno, Tahei Tahara, Picosecond Time-Resolved Resonance Raman Study of the Solvated Electron in Water, Journal of Physical Chemistry A, 107 巻, 2003, 2411-2421
- [4] A. Kudo, H. Kato, Effect of Lanthanide-Doping into NaTaO<sub>3</sub> Photocatalysts for Efficient Water Splitting, Chemical Physics Letters, 331 巻, 2000, 373-377
- [5] 大谷文章, 光触媒標準研究法, 東京図書, 2005, p. 381
- [6] 山方啓, 石橋孝章, 大西洋, 時間分解赤外分光でみた二酸化チタン微粒子から吸着分子への電荷移動, 表面科学, 24 巻, 2003, 46-52

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 4 件)

Longjie An, Hiroshi Onishi, Electron-Hole Recombination Controlled by Doping Sites in Perovskite-structured Photocatalysts: Sr-doped

NaTaO<sub>3</sub>, ACS Catalysis, 査読有, Vol. 5, 2015, 3196-3206.  
<http://dx.doi.org/10.1021/acscatal.5b00484>

Longjie An, Hiroshi Onishi, Rate of Ag Photodeposition on Sr-doped NaTaO<sub>3</sub> Photocatalysts as Controlled by Doping Sites, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, 査読有, Vol. 13, 2015, 253-255.  
<http://doi.org/10.1380/ejsnt.2015.253>

Koji Furuhashi, Jia Qingxin, Akihiko Kudo, Hiroshi Onishi, Time-Resolved Infrared Absorption Study of SrTiO<sub>3</sub> Photocatalysts Codoped with Rhodium and Antimony, Journal of Physical Chemistry C, 査読有, Vol. 117, 2013, 19101-19106.  
<http://dx.doi.org/10.1021/jp407040p>

Tomonori Nomoto, Keita Fujio, Akira Sasahara, Hajime Okajima, Naoki Koide, Hiroyuki Katayama, Hiroshi Onishi, Phonon Mode of TiO<sub>2</sub> Coupled With the Electron Transfer From N3 Dye, Journal of Chemical Physics, 査読有, Vol. 138, 2013, 224704 (6 pages).  
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4807850>

〔学会発表〕(計 22 件)

Longjie An, Hiroshi Onishi, Electron-hole Recombination Controlled by Doping Sites in Perovskite-structured Photocatalysts: Sr-doped NaTaO<sub>3</sub>, 249th ACS National Meeting, 2015 年 3 月 23 日, デンバー (アメリカ).

Hiroshi Onishi, The Surface Science of Doped NaTaO<sub>3</sub> Photocatalysts, 2014 International Conference on Artificial Photosynthesis (ICARP2014) 招待講演, 2014 年 11 月 27 日, 淡路国際会議場 (兵庫県).

Haoliang Li, Hiroshi Onishi, Sn-doped TiO<sub>2</sub> Photocatalysts Prepared via Sol-gel Method with Citric Acid, 2014 International Conference on Artificial Photosynthesis (ICARP2014), 2014 年 11 月 25 日, 淡路国際会議場 (兵庫県).

Takao Mizutani, Hiroshi Onishi, Infrared Absorption Spectrum of Electrons Excited in TiO<sub>2</sub> Photocatalysts, 2014 International Conference on Artificial Photosynthesis (ICARP2014), 2014 年 11 月 25 日, 淡路国際会議場 (兵庫県).

Longjie An, 大西 洋, Sr ドープ NaTaO<sub>3</sub> の表面再構成と光触媒機能: よいドーパントを探す法則の探求, 第 4 回 CSJ 化学フェスタ 2014, 2014 年 10 月 15 日, 船堀タワーホール (東京都).

⑥ 大西 洋, NaTaO<sub>3</sub> 光触媒の励起ダイナミクス, 第 114 回触媒討論会招待講演, 2014 年 9 月 26 日, 広島大学 (広島県).

⑦ Longjie An, Hiroshi Onishi, NaTaO<sub>3</sub> photocatalysts selectively modified with Sr dopant at A-site or B-site, Seventh Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT7), 2014 年 6 月 4 日, 京都テルサ (京都府).

⑧ 安龍傑, 大西 洋, Sr をドーピングした NaTaO<sub>3</sub> 光触媒の表面再構成, 第 33 回表面科学学術講演会・第 54 回真空に関する連合講演会, 2013 年 11 月 27 日, つくば国際会議場 (茨城県).

〔図書〕なし

〔産業財産権〕なし

〔その他〕

日本語ホームページ

<http://www.edu.kobe-u.ac.jp/sci-onishi/>

英語ホームページ

<http://www.edu.kobe-u.ac.jp/sci-onishi/index-E.html>

中国語ホームページ

<http://www.edu.kobe-u.ac.jp/sci-onishi/index-C.html>

韓国語ホームページ

<http://www.edu.kobe-u.ac.jp/sci-onishi/index-K.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大西 洋 (ONISHI Hiroshi)  
神戸大学・理学研究科・教授  
研究者番号: 20213803

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし

(4) 研究協力者 (5 名)

古橋幸嗣 (FURUHASHI Koji)  
神戸大学・理学研究科・大学院生

水谷天勇 (MIZUTANI Takao)  
神戸大学・理学研究科・大学院生

朴ヨハン (PARK Yohan)  
神戸大学・理学研究科・大学院生

安龍傑 (AN Longjie)  
神戸大学・理学研究科・大学院生

李浩亮 (LI Haoliang)  
神戸大学・理学研究科・大学院生