

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 9 月 29 日現在

機関番号：14501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630411

研究課題名(和文) 時間分解ESRを用いたNaTaO₃光触媒の励起電子(正孔)波動関数の空間分布解析研究課題名(英文) Photoexcited NaTaO₃ photocatalysts observed with time-resolved ESR

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) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：(1) Sr²⁺(2 mol%)を固相合成法でドーピングしたNaTaO₃光触媒をYAGレーザーパルス光(波長266 nm)で励起して時間分解マイクロ波吸収スペクトルを計測した。吸収線幅は2 mTでg値は1.995である。Ta核スピんに起因する超微細分裂を手がかりとして電子スピンの局在/非局在性を現在考察している。(2) 固相合成法によってSr²⁺をドーピングしたNaTaO₃光触媒粒子をHF水溶液でエッチングした。蛍光X線とX線光電子分光で測定したSr濃度がエッチング時間に対して不連続に減少したことから、Sr濃度と結晶構造が異なるシェル(厚さ数 nm)がコアを覆う断面構造を結論した。

研究成果の概要(英文)：(1) Time-resolved electron spin resonance spectra of Sr-doped NaTaO₃ photocatalysts were observed. A microwave absorption induced by bandgap excitation was identified at g=1.995 with an absorption line width of 2 mT. (2) Sr-doped NaTaO₃ photocatalysts produced core-shell structured NaTaO₃-SrSr_{1/3}Ta_{2/3}O₃ solid solution. The photocatalysts were chemically etched to examine the different roles of the core and shell with respect to the recombination of electrons and holes. Under excitation by Hg-Xe lamp irradiation, the steady-state population of electrons in the core-shell-structured photocatalyst with a bulk Sr concentration of 5 mol% increased by 130 times relative to that of the undoped photocatalyst. During etching for the first 10 min, the shell detached from the top of the core, and the electron population in the uncovered core further increased by 40%. This population enhancement indicates that electrons are excited in the core and recombined in the shell.

研究分野：化学反応学

キーワード：光触媒 電子スピン共鳴 電子励起状態 金属酸化物 金属ドーピング ペロブスカイト構造 人工光合成

1. 研究開始当初の背景

光触媒は固体内部で吸収した光エネルギーを、励起キャリア（電子と正孔）に転換して表面へ伝達し、反応中心による物質変換に利用するデバイスである（図1）。金属酸化物結晶のバンドギャップを調節する技術（ドーピングや固溶体形成）が近年めざましく発達して、可視光による電子-正孔励起が可能になった（ステップ1）。しかし再生可能エネルギーを社会に供給しうる人工合成光触媒の開発には、励起電子（正孔）輸送（ステップ2）と物質変換（ステップ3）の効率化が依然として必要である。

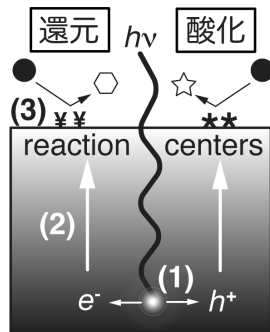


図1. 光触媒動作の3ステップ.

励起電子（正孔）を感度よく検出する電子スピン共鳴（ESR）はステップ2とステップ3の研究に早くから活用され、TiO₂コロイド[1]や吸着分子[2]における光励起電子移動の観測に成果をあげた。近年ではTiO₂光触媒にドーピングした異種元素（C, N, Fなど）が結晶に供与する電子（正孔）のESRスペクトルを測定し、密度汎関数（DFT）シミュレーションを用いて定量的に解析する研究が進展した[3]。

研究代表者（大西洋）は時間分解赤外分光・ラマン分光・走査プローブ顕微鏡を用いて光触媒の反応機構を研究してきた。ESRとDFTの組み合わせに新しい可能性を感じて、小堀康博（本研究の連携研究者）ならびにCristiana Di Valentin（海外共同研究者）と意見交換するなかで、NaTaO₃光触媒の光励起電子状態を時間分解ESRによって着想を得て、本研究を申請した。

水を全分解して水素ガスと酸素ガスを生成する光触媒反応においてSr²⁺やLa³⁺をドーピングしたNaTaO₃[4]が量子効率の世界記録（50%超）を保持している事実は、金属ドーピングが再結合抑制の有効な手段となることを示している。事実、代表者らは時間分解赤外吸収測定にNaTaO₃にCa²⁺、Sr²⁺、Ba²⁺、またはLa³⁺を1-5 mol%ドーピングすると電子-正孔再結合反応が阻害され、励起電子量が無ドーピング体の4倍に増大することを報告している[5]。

他方、金属ドーピングによって光触媒が失活する例が多数知られている。ドーピングし

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[6]。いくつか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)金属ドーピングしたNaTaO₃を光励起して励起電子（正孔）がもつ対電子のESRスペクトルを測定する。ESRスペクトルの経時変化を50 nsの分解能で時間分解測定し、励起電子（正孔）のエネルギー緩和ともなう、波動関数空間構造の経時変化を追跡する。

(2)時間分解ESR測定に適した光触媒を調製するなかで、ドーピングしたSr²⁺がペロブスカイト構造をとるNaTaO₃のAサイト(Na⁺)のみを置換するという通説をくつがえす結果を得たため、研究初年次（2014年度）は、ドーピング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。

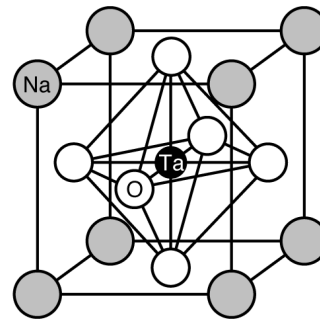


図2. NaTaO₃の結晶構造.

3. 研究の方法

(1)既存の時間分解ESR分光器にYAGレーザーを付加し、波長266 nmのパルス励起光（強度1 mJ pulse⁻¹、繰り返し周波数10 Hz）による時間分解測定を可能にした。電子-正孔再結合速度を抑制するように調製法を最適化したSrドーピングNaTaO₃光触媒をバンドギャップ励起してESRスペクトルを時間分解能50 nsで計測した。

(2)時間分解ESR計測の対象となるSrドーピングNaTaO₃光触媒を調製した。Na₂CO₃・Ta₂O₅・SrCO₃の混合物を大気中1423 Kで焼成する固相合成と、Ta₂O₅・SrCO₃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ドーピングNaTaO₃光触媒を調製した。さらにNaClフラックスを用いる溶融塩合成と、水熱合成溶媒にアルコールを加えた溶媒熱合成も試みた。四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。固相合成法でSr²⁺をドーピングした光触媒粒子の走査電子顕微

鏡 (SEM) 画像を図 3 に示す。

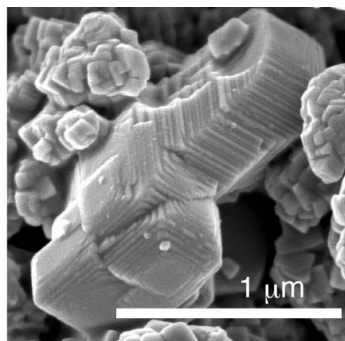


図 3 . Sr-ドーブ NaTaO₃ 光触媒の SEM 画像 .

4 . 研究成果

(1) Sr²⁺ (2 mol%) を固相合成法でドーピングした NaTaO₃ 光触媒を YAG レーザーパルス光 (波長 266 nm) で励起して図 4 のような時間分解マイクロ波吸収スペクトルを計測した。吸収線幅は 2 mT で *g* 値は 1.995 である。Ta 核スピんに起因する超微細分裂を手がかりとして電子スピンの局在/非局在性を現在考察している。

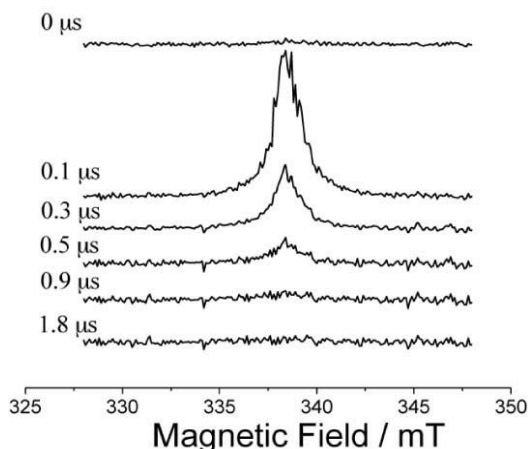


図 4 Sr-ドーブ NaTaO₃ 光触媒の時間分解 ESR スペクトル .

海外共同研究者である Cristiana Di Valentin (ミラノ-ピコッカ大学准教授) が Sr²⁺ドーピングによって生じる不純物準位のエネルギーと空間構造を求める DFT シミュレーションをはじめた。これまでに SrNa₁₅Ta₁₆O₄₈ クラスタを対象とする計算を実施し、スピンの Ta イオンに非局在化する結果を得ている (図 5)。最適ドーピング濃度 (2 mol%) を再現するサイズにクラスタを拡張してシミュレーションを進め、ESR スペクトルの解釈をさらに進展させつつある。

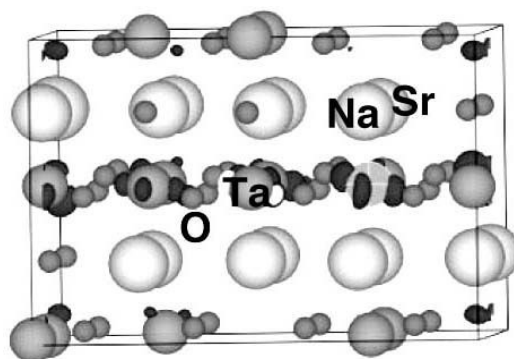


図 5 . SrNa₁₅Ta₁₆O₄₈ クラスタのスピ分布 DFT シミュレーション .

(2) さまざまな合成法によって光触媒を調製するなかで、固相合成法によって Sr (5 mol%) をドーピングした NaTaO₃ 光触媒粒子を HF 水溶液でエッチングした。蛍光 X 線と X 線光電子分光で測定した Sr 濃度がエッチング時間に対して不連続に減少したことから、Sr 濃度と結晶構造が異なるシェル (厚さ数 nm) がコアを覆う断面構造 (図 6) を結論した。赤外吸収分光で定量した光励起電子量は Sr ドーピングによって 130 倍に増え、エッチングによってシェルを除去するとさらに 40% 増大した。コアで光励起した電子と正孔がシェルに移動して再結合することが示唆された。

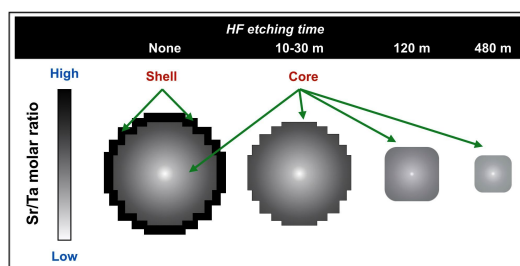


図 6 . Sr-ドーブ NaTaO₃ 光触媒の断面構造 .

なお、本研究の一部を担当した博士後期大学院生 (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 優秀ポスター賞を受賞した。

<引用文献>

- [1] Russell F. Howe, Michael Gratzel, Journal of Physical Chemistry, Vol. 89, 1985, 4495-4499 など.
- [2] M. Anpo, Photocatalysis on Small Particle TiO₂ Catalysts. Reaction Intermediates and Reaction Mechanisms, Research on Chemical Intermediates, Vol. 11, 1989, 67 など.
- [3] Di Valentin et al., Density Functional Theory and Electron Paramagnetic Resonance Study on the Effect of N-F Codoping of TiO₂, Chemistry of Materials, Vol. 20, 2008, 3706-3714 など.
- [4] Akihiko Kudo, Hideki Kato, Effect of Lanthanide-Doping into NaTaO₃ Photocatalysts for Efficient Water Splitting, Chemical Physics

Letters, Vol. 331, 2000, 373-377.

[5] Motoji Maruyama, Akihito Iwase, Hideki Kato, Akihiko Kudo, Hiroshi Onishi, Time-Resolved Infrared Absorption Study of NaTaO₃, Photocatalysts Doped with Alkali Earth Metals Journal of Physical Chemistry C, Vol. 113, 2009, 13918-13923.

[6] 大谷文章, 光触媒標準研究法, 東京図書, 2005, p. 381.

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, Yohan Park, Youngku Sohn, Hiroshi Onishi, Effect of Etching on Electron-Hole Recombination in Sr-doped NaTaO₃ Photocatalysts, Journal of Physical Chemistry C, 査読有, Vol. 119, 2015, 28440-28447.

<http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b09638>
大西洋, 光触媒を活性化するメカニズムの一端を解明, O plus E, 査読無, Vol. 37, 2015, 774.

Longjie An, Hiroshi Onishi, Electron-Hole Recombination Controlled by Doping Sites in Perovskite-structured Photocatalysts: Sr-doped NaTaO₃, 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 NaTaO₃ 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>

[学会発表](計24件)

Hiroshi Onishi, Electron-Hole Recombination Restricted in Metal-Doped NaTaO₃ Photocatalysts, Invited Seminar (招待講演), 2016年3月4日, Max Planck Institute for Polymer Research (ドイツ).

Hiroshi Onishi, Electron-Hole Recombination Restricted in Metal-Doped NaTaO₃ Photocatalysts, Invited Seminar (招待講演), 2016年3月3日, Institut für Funktionelle Grenzflächen, Karlsruhe Institute of Technology (ドイツ).

Longjie An, Hiroshi Onishi, Electron-Hole Recombination in Sr-doped NaTaO₃ Photocatalysts: Solid-State Synthesis Versus Solvothermal Synthesis, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2015年12月16日(アメリカ).

Takao Mizutani, Hiroshi Onishi, Time-Resolved IR Absorption of

Photoexcited Electrons in TiO₂, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2015年12月17日(アメリカ).

Hiroshi Onishi, Electron-Hole Recombination and Surface Reconstruction Controlled by Doping Sites in Sr-Doped NaTaO₃, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (招待講演), 2015年12月16日(アメリカ).
Hiroshi Onishi, Electron-Hole Recombination Controlled by Doping Sites in Sr-doped NaTaO₃, Invited Seminar(招待講演), 2015年9月23日, Università di Milano-Bicocca (イタリア).

大西洋, エネルギー問題の救世主になれるか? 夢の化学「光触媒」, 夢ナビライブ2015(招待講演), 2015年6月20日, コスモスクエア(大阪府).

Longjie An, Hiroshi Onishi, Electron-hole Recombination Controlled by Doping Sites in Perovskite-structured Photocatalysts: Sr-doped NaTaO₃, 249th ACS National Meeting, 2015年3月23日(アメリカ).

Hiroshi Onishi, The Surface Science of Doped NaTaO₃ Photocatalysts, 2014 International Conference on Artificial Photosynthesis (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 TiO₂ Photocatalysts Prepared via Sol-gel Method with Citric Acid, 2014 International Conference on Artificial Photosynthesis, 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 TiO₂ Photocatalysts, 2014 International Conference on Artificial Photosynthesis, 2014年11月25日, 淡路国際会議場(兵庫県).

Longjie An, 大西洋, Srドーピング NaTaO₃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).

大西洋, NaTaO₃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).

Longjie An, Hiroshi Onishi, NaTaO₃ photocatalysts selectively modified with Sr dopant at A-site or B-site, Seventh Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology, 2014年6月4日, 京都テルサ(京都府).

[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

小堀 康博 (KOBORI Yasuhiro)

神戸大学・理学研究科・教授

研究者番号：00282038

(4)研究協力者 (5名)

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