

3P059

## Sr ドープNaTaO<sub>3</sub>光触媒の電子スピン共鳴による計測評価

神戸大院・理

○佐藤孝賢, 小堀康博, 大西洋

### Sr-doped NaTaO<sub>3</sub> photocatalysts characterized by electron spin resonance

○Takamasa Sato, Yasuhiro Kobori, Hiroshi Onishi  
*Department of Chemistry, Kobe University, Japan*

**【Abstract】** Electronic excited states in NaTaO<sub>3</sub> photocatalysts doped with Sr<sup>2+</sup> have been studied using time-resolved electron spin resonance spectroscopy. A pair of signals, microwave emission at  $g=2.09$  and absorption at  $g=1.99$ , appeared by 266-nm light pulse irradiation at 77 K. The paired signals exponentially decayed with a decay time constant of 0.25  $\mu$ s. The absorption signal presented a sharp peak of a full line width of 30 Gauss suggesting mobility of excited electrons in NaTaO<sub>3</sub> lattice at 77 K. The observed time-resolved spectra will be analyzed with stochastic Liouville equations to evaluate anisotropic  $g$ -factor and relaxation times.

**【序】**近年エネルギー資源の枯渇が問題となっている中、水素に注目が集まっている。なぜなら水素は光触媒を用いた水分解反応から生成可能なので、半永久的に使用可能であるためである。さらに、化石燃料と異なり燃料として使用されても二酸化炭素を放出しない。そのためクリーンなエネルギー資源として扱われている。このように水分解光触媒を用いて生成した水素はエネルギー問題を解決する可能性を持つ。

加藤ら[1]は La<sup>3+</sup>を数 mol% ドーピングした NaTaO<sub>3</sub> が世界最高の量子効率 (50%超) で水を完全分解することを明らかにした。しかし NaTaO<sub>3</sub> をバンドギャップ励起する光の波長は 300 nm 以下の紫外域であるため、太陽光を用いた水分解は難しく、エネルギー問題を解決する水分解光触媒とはならなかった。

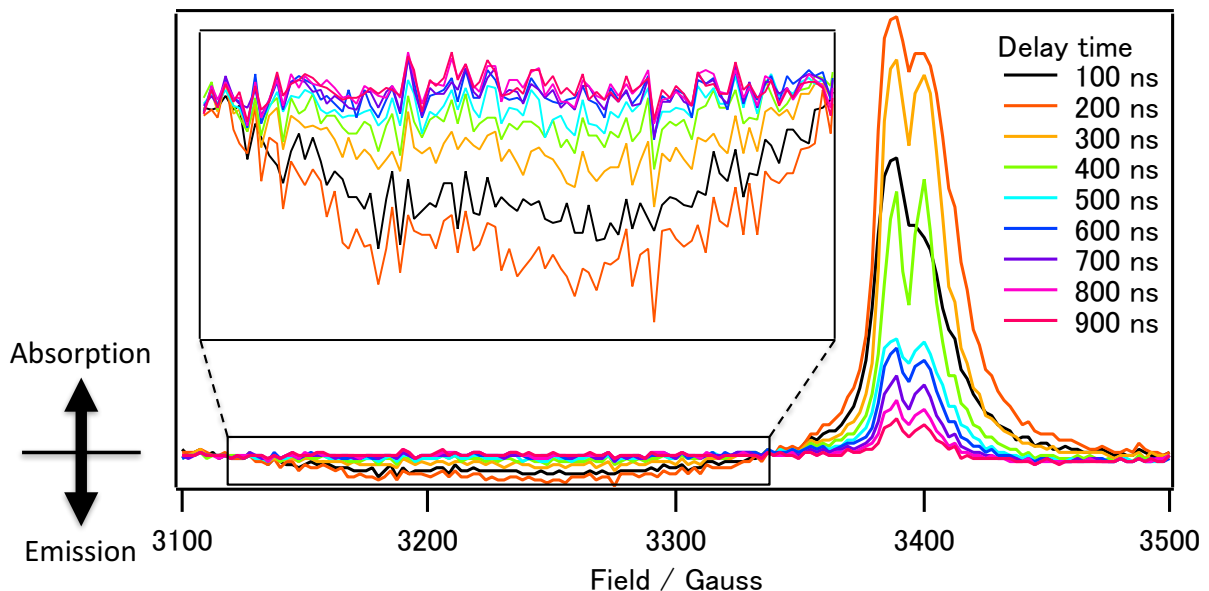
水分解光触媒を実用化するためには、可視光を吸収し、同時に高い量子効率で反応をおこす材料の開発が求められている。NaTaO<sub>3</sub> と同じペロブスカイト構造をもつ SrTiO<sub>3</sub> に Rh<sup>3+</sup>などをドーピングして、可視光励起による水素生成反応 (メタノール水溶液からの水素生成) が達成されたが[2], その量子効率は 5%にとどまっている。

金属ドーピングによって NaTaO<sub>3</sub> 光触媒の量子効率が向上するメカニズムを解明すれば、エネルギー問題を解決する光触媒開発の指針となる。本研究では、La<sup>3+</sup>に匹敵する量子効率をもたらす Sr<sup>2+</sup>を NaTaO<sub>3</sub> にドーピングして、バンドギャップ励起によって生じる不対電子を電子スピン共鳴 (ESR) で時間分解観測する。電荷分離状態の空間構造や励起電子 (正孔) の寿命について情報を得て、高効率光触媒の鍵となる電子励起状態の研究を進めることが目的である。

**【実験方法】**  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SrCO}_3$  をモル比で  $\text{Na}:\text{Ta}:\text{Sr}=1.05:1:0.05$  となるように量り取り、乳鉢で 30 分間混ぜ、アルミナるつぼに入れて電気炉で  $1100^\circ\text{C}$ , 3 時間加熱することで  $\text{Sr}^{2+}$  をドーピングした  $\text{NaTaO}_3$  を合成した. 合成した光触媒の組成と構造を蛍光エックス線とエックス線回折で確認した. この光触媒を石英ガラス製試料管に真空封入し,  $77\text{ K}$  に冷却して  $266\text{ nm}$  のパルスレーザー光を照射しながら時間分解 ESR スペクトルを測定した.

**【結果・考察】** 光励起によって  $3000\text{-}3500\text{ Gauss}$  にマイクロ波放出 (emission) とマイクロ波吸収 (absorption) があらわれた (Fig. 1). このうち,  $g=2.09$  ( $3230\text{ Gauss}$ ) 付近の E シグナルは, 酸素中心に不対電子密度を持った正孔に起因するラジカル種に同定される. 一方, 高磁場側の A シグナルは  $g=1.99$  ( $3400\text{ Gauss}$ ) 付近の小さな  $g$  因子を持つことから, Ta 核に不対電子を持った電子によるものと考えられる. 全体として E/A パターンを示す spin 分極は, 生成したラジカル対の一重項-三重項変換で生じるラジカル対機構で説明することができる. このため, 光照射で生成した電子-正孔対は拡散運動を伴った解離を起こしていると考えられる. また, これら二つのシグナルはともに遅延時間  $200\text{-}900\text{ ns}$  のあいだ単一指数関数 (時定数  $0.25\text{ }\mu\text{s}$ ) にしたがって減衰した.

A シグナルの線幅が狭く (半値全幅  $30\text{ Gauss}$ ), しかも  $^{181}\text{ Ta}$  (天然存在比  $100\%$ ) の核スピン  $+7/2$  に起因する超微細分裂が認められなかったことから, 光励起された不対電子は  $77\text{ K}$  で  $\text{NaTaO}_3$  結晶格子中を熱運動し, ESR 信号が平均化されていると推定している. ポスター発表では, 密度行列演算子を用いた確率 Liouville 方程式にもとづいて, 測定したスペクトルを再現するフィッティングをおこなって  $g$  因子の異方性や緩和時間について検討した結果も報告したい.



**Fig. 1.** Time resolved electron spin resonance spectra of the Sr-doped  $\text{NaTaO}_3$  photocatalyst.

The wavenumber, intensity, frequency of the excitation light were  $266\text{ nm}$ ,  $2.5\text{ mJ/pulse}$ ,  $10\text{ Hz}$ .

Microwave frequency :  $9.47\text{ GHz}$ .

**【参考文献】**

- [1] H. Kato, K. Asakura, A. Kudo. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 3082 (2003)
- [2] R. Konta, T. Ishii, H. Kato, A. Kudo, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 8992 (2004)