

## NaTaO<sub>3</sub>光触媒の構造と励起ダイナミクス： Sr<sup>2+</sup>ドーピングによる電子-正孔再結合の抑制

<sup>1</sup>神戸大院理, <sup>2</sup>千葉大院工  
安龍杰<sup>1</sup>, 佐々木拓朗<sup>2</sup>, 一國伸之<sup>2</sup>, ○大西洋<sup>1</sup>

### NaTaO<sub>3</sub> photocatalysts: electron-hole recombination restricted by Sr<sup>2+</sup> doping

Longjie An<sup>1</sup>, Takuro Sasaki<sup>2</sup>, Nobuyuki Ichikuni<sup>2</sup>, ○Hiroshi Onishi<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>Graduate School of Science, Kobe University, Japan  
<sup>2</sup>Graduate School of Engineering, Chiba University, Japan

**【Abstract】** Recombination of electrons and holes photoexcited in NaTaO<sub>3</sub> is restricted by doping alkaline-earth metal cations. Possible mechanisms behind restricted recombination are examined in the present study. By preparing in NaCl flux, Sr concentration gradient was controlled in sub-micrometer sized NaTaO<sub>3</sub> particles with the particle-averaged concentration fixed at 2 mol%. Electron-hole recombination rate was deduced from infrared light absorption by bandgap-excited electrons not yet recombined with holes. Large (small) infrared absorbance was observed in particles with large (small) gradient. In addition, local environment of Sr<sup>2+</sup> in NaTaO<sub>3</sub> lattice was characterized using X-ray absorption fine structures.

**【研究の背景と目的】** 光触媒を用いた人工光合成の量子収率を上げるためには、バンドギャップ励起によって生じる電子と正孔の再結合を抑制しなければならない。日本におけるこれまでの研究によって、ランタノイド[1]またはアルカリ土類金属[2]をドーピングした NaTaO<sub>3</sub>、亜鉛またはアルカリ土類金属をドーピングした Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [3]、アルカリ金属をドーピングした SrTiO<sub>3</sub> [4]が非常に高い（10%超）量子効率で水を全分解することが明らかとなっている。これらの優れた成果は金属酸化物半導体への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。ところが一方で、金属ドーピングによって光触媒が失活する事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、不純物が電子-正孔再結合を促進するためである。選ばれた金属元素のドーピングが再結合を抑制するメカニズムの解明は、より活性の高い光触媒を開発する知的基盤として疑いなく重要である。本講演では、解明にむけたアプローチの一つとして Sr<sup>2+</sup>をドーピングした NaTaO<sub>3</sub> をとりあげて電子-正孔再結合を抑制するメカニズムを考察する。

**【Sr<sup>2+</sup>による B サイト置換の必要性】** NaTaO<sub>3</sub> 光触媒を真空中で Hg-Xe ランプ光でバンドギャップ励起すると 4000 cm<sup>-1</sup> から 1000 cm<sup>-1</sup> にむけて吸光度が単調増大する赤外吸収があらわれる。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。固相合成法で Sr<sup>2+</sup>を 2 mol%ドーピングすると赤外吸光度が 180 倍増大したことによって、ドーピングによる再結合抑制を確認した[5]。この固相合成体は 860 cm<sup>-1</sup> にラマンバンドをあたえた。このバンドは B サイトを異種金属で置換したペロブスカイト型酸化物 (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る。ドーピングした Sr<sup>2+</sup>が A サイトと

B サイトの両方を置換することをエックス線吸収分光 (EXAFS) によって検証した。水熱合成法で同濃度の  $\text{Sr}^{2+}$  をドーピングしても再結合は抑制されず、 $860\text{ cm}^{-1}$  のラマンバンドはあらわれなかった。これらの実験結果にもとづいて、 $\text{Sr}^{2+}$  が結晶中に存在しても B サイトを置換しない限り再結合を抑制できないと結論する。

**【 $\text{Sr}^{2+}$  濃度傾斜の必要性】** 固相合成法で  $\text{Sr}^{2+}$  を 5 mol% ドーピングした光触媒を、フッ化水素酸でエッチングすると蛍光エックス線分析で求めた Sr 濃度が減少した。これは光触媒微粒子 (一次粒子径  $1\text{ }\mu\text{m}$  以下) の表面から中心にむかう  $\text{Sr}^{2+}$  濃度傾斜 (表面で高濃度) が存在することを示している。赤外吸光度のもとづいて評価した光励起電子量が、エッチングの進行に伴って減少したことから、 $\text{Sr}^{2+}$  濃度傾斜が再結合抑制に寄与する可能性を指摘した[6]。

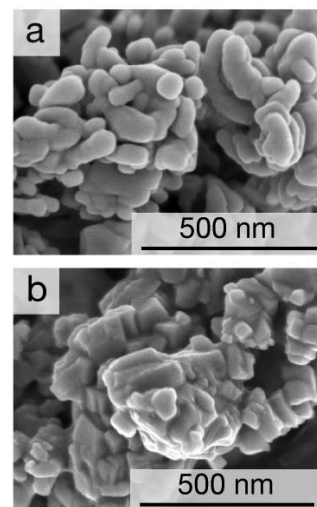
濃度傾斜の役割をより明確に示すために、 $\text{Sr}^{2+}$  濃度を 2 mol% に保ちながら濃度傾斜を意図的に変えた光触媒を熔融塩合成法で調製した。まず NaCl 熔融塩 ( $1423\text{ K}$ ) を用いて合成した光触媒では  $\text{Sr}^{2+}$  が B サイト置換することをラマン分光で確認した。原料混合物を熔融塩中で加熱する時間を 1 時間に短縮することで濃度傾斜の大きい光触媒を、60 時間まで延長することで濃度傾斜の小さい光触媒を得た。一次粒子径

は  $0.1\text{ }\mu\text{m}$  で加熱時間によって変化しなかった (Fig. 1)。これらの光触媒を紫外光励起して測定した赤外吸光度は、加熱時間を 1 時間から 60 時間へ延長することによって減衰した。これらの実験結果にもとづいて、B サイト置換した  $\text{Sr}^{2+}$  の濃度傾斜が再結合を抑制する要因であることを提案する。

**【 $\text{Sr}^{2+}$  濃度傾斜が電子-正孔再結合を抑制するメカニズム】** 純粋な  $\text{NaTaO}_3$  のバンドギャップは  $4.0\text{ eV}$  であり、吸収端は  $\text{Sr}^{2+}$  ドーピングによってわずかに短波長側へシフトする。シフトの原因は  $\text{Ta}^{5+}$  の規則配列を B サイト置換した  $\text{Sr}^{2+}$  が分断することによって  $\text{Ta}5d$  軌道の重なりが障害され、伝導帯のエネルギー幅が縮小することによってバンドギャップが広がるためであろう。 $\text{NaTaO}_3$  微粒子の内部に  $\text{Sr}^{2+}$  濃度傾斜が存在するならば、伝導帯下端のエネルギーは動径方向に傾きをもつ。バンドギャップ励起した電子は傾いた伝導帯下端に沿って粒子中心方向へ運動しようとする。この運動によって、励起直後の電子と正孔は引き離されるから両者が再結合する確率は減少してよい。

## 【参考文献】

- [1] A. Kudo, H. Kato, *Chem. Phys. Lett.*, **331**, 373 (2000)
- [2] A. Iwase, H. Kato, H. Okutomi, A. Kudo, *Chem. Lett.*, **33**, 1260 (2004)
- [3] Y. Sakata, Y. Matsuda, T. Yanagida, K. Hirata, H. Imamura, K. Teramura, *Catal. Lett.*, **125**, 22 (2008)
- [4] Y. Sakata, Y. Miyoshi, T. Maeda, K. Ishikiriyama, Y. Yamazaki, H. Imamura, Y. Ham, T. Hisatomi, J. Kubota, A. Yamakata, K. Domen, *Appl. Catal. A*, **521**, 227 (2016)
- [5] L. An, H. Onishi, *ACS Catal.*, **5**, 3196 (2015)
- [6] L. An, Y. Park, Y. Sohn, H. Onishi, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 28440 (2015) (2015)



**Fig. 1.** Sr-doped  $\text{NaTaO}_3$  photocatalysts prepared in NaCl flux for a: 1 and 60 h.