

## 電子スピン共鳴によるSrドーピングNaTaO<sub>3</sub>光触媒の電子励起状態の研究

神戸大院理

○佐藤孝賢, 小堀康博, 大西洋

### Electron spin resonance study on excited states of Sr-doped NaTaO<sub>3</sub> photocatalysts

○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 absorption and emission appeared by 266-nm light pulse irradiation at 77 K. The shape of these spectra means that electrons and holes generated by irradiation of the excitation light are separated. The narrow absorption peaks suggest the mobility of the excited electrons in the NaTaO<sub>3</sub> lattice at 77 K. The observed time-resolved spectra were analyzed using stochastic Liouville equations to evaluate the mobility of the unpaired electrons.

**【序】** 水素は化石燃料に代わる新たなエネルギーとして用いられている。しかし水素は工業的に天然ガスから取り出されているため、生成量が天然ガスの埋蔵量に依存し、生成の過程でCO<sub>2</sub>などの有害な物質を発生させるなどの問題が残っている。これを解決する物質として水分解光触媒が注目されている。なぜなら水分解光触媒は半永久的にクリーンな方法で水から水素を生成するためである。したがって水分解光触媒は水素社会を形成するための重要な役割を担うと考えられている。

加藤ら[1]はLa<sup>3+</sup>を数mol%ドーピング（少量添加）し、微量の助触媒を表面につけたNaTaO<sub>3</sub>に紫外光を照射すると、高い量子効率（50%超）で水分解することを報告した。このとき金属元素のドーピングと助触媒は水分解活性を飛躍的に向上させたが、そのメカニズムは解明されていない。

本研究では金属元素のドーピングに注目し、La<sup>3+</sup>に匹敵する水分解効率をもたらすSr<sup>2+</sup>をNaTaO<sub>3</sub>にドーピングして、光照射によって生じる励起電子や正孔を電子スピン共鳴（ESR）で時間分解観測する。励起電子と正孔が分離した後の空間構造などの情報を得て、高効率光触媒の鍵となる電子励起状態の研究を進める。

**【方法 (実験・理論)】** Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SrCO<sub>3</sub>をモル比でNa:Ta:Sr=1.05:1:0.05となるように量り取り、乳鉢で30分間混ぜた。アルミナるつぼに入れて900°Cで1時間加熱した後、1150°Cで10時間加熱して、Sr<sup>2+</sup>をドーピングしたNaTaO<sub>3</sub>を合成した。次にNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を乳鉢で30分混ぜ、アルミナるつぼに入れて1100°Cで3時間加熱し、ドーピングしていないNaTaO<sub>3</sub>を合成した。合成した光触媒の組成と構造を蛍光エッ

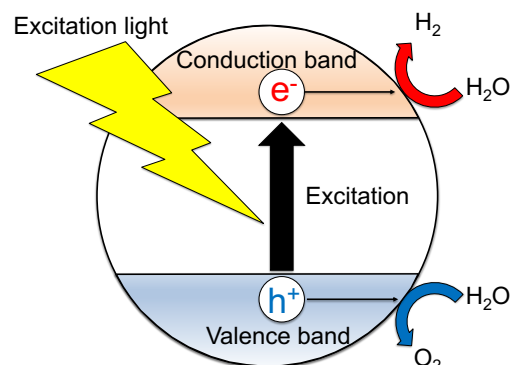
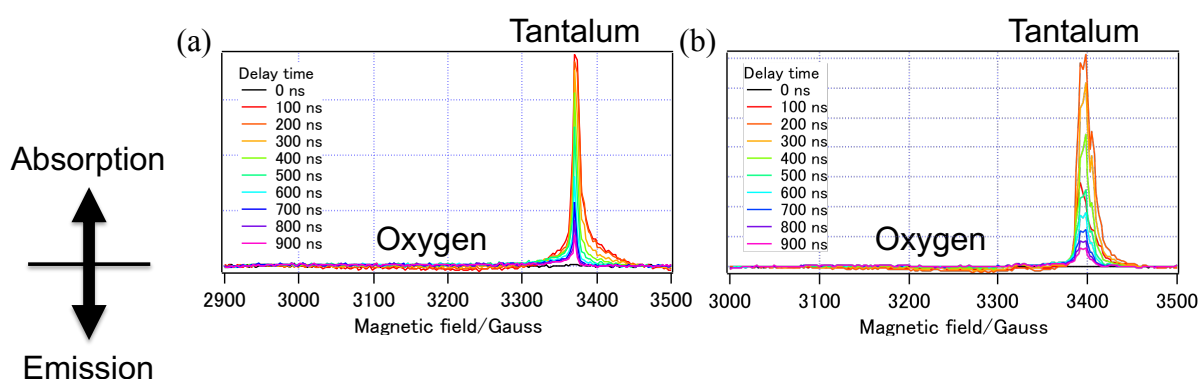


Figure 1: Water splitting photocatalyst.

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 K に冷却して波長 266 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】** パルスレーザー光を照射 (0 ns と定義) すると Sr ドーピングの有無に関わらず, 高磁場側にマイクロ波の吸収信号 (A 信号) が, 低磁場側にマイクロ波の放出信号 (E 信号) が遅延時間に依存して現れた (Fig. 2). 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. このことから, 光照射により生成した電子-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, A 信号と E 信号の  $g$  因子を Laguta ら[2, 3]が得た  $\text{KTaO}_3$  単結晶の  $g$  因子と比較すると, A 信号は Ta に存在する励起電子が与える信号であり, E 信号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と同定される.



**Figure 2:** Time resolved electron spin resonance spectra of (a) Sr-doped  $\text{NaTaO}_3$ , (b) Undoped  $\text{NaTaO}_3$ . The temperature was 77 K. The wavenumber, frequency of the excitation light were 266 nm, 10 Hz. The intensity of the excitation light was (a) 0.57 mJ/pulse, (b) 1.0 mJ/pulse.

Fig. 2 に示される A 信号は  $^{181}\text{Ta}$  (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ず, その半値全幅は(a)9 Gauss, (b)20 Gauss である. Laguta ら[3]が得た 4.5 K における  $\text{KTaO}_3$  単結晶の  $g$  因子を元に,  $\text{KTaO}_3$  微粒子の Ta が与える ESR 信号を計算すると, その半値全幅は約 500 Gauss であった. この結果と比較すると, 本実験で得られた A 信号は半値全幅が小さい. これは光励起された不対電子が  $\text{NaTaO}_3$  結晶格子中を熱運動することで ESR 信号が平均化されたためと推測される. 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不対電子の運動性について検討した結果も報告したい.

#### 【参考文献】

- [1] H. Kato, K. Asakura, A. Kudo. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 3082 (2003)
- [2] V. V. Laguta, M. D. Glinchuk, I. P. Bykov, J. Rosa, L. Jastrabik, R. S. Klein, G. E. Kugel, *Physical Review B*, **52**, 7102 (1995)
- [3] V. V. Laguta, M. I. Zaritskii, M. D. Glinchuk, I. P. Bykov, *Physical Review B*, **58**, 156 (1998)