

金属ドーピングしたタンタル酸ナトリウム光触媒の XAFS 解析 XAFS Characterization of NaTaO₃ Photocatalysts Doped with Metal Elements

大西洋^{1,*}, 一國伸之², 安龍傑¹, 周以重¹, 佐々木拓朗²

¹神戸大学大学院理学研究科, 〒657-8501 神戸市灘区六甲台町

²千葉大学大学院工学研究科, 〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町

Hiroshi Onishi^{1,*}, Nobuyuki Ichikuni², Longjie An¹, Yizhong Zhou¹, and Takuro Sasaki²

¹Kobe University, Rokko-dai, Kobe, 657-8501, Japan

²Chiba University, Yayoi-cho, Chiba, 263-8522, Japan

1 研究の背景と目的

十分量の再生可能エネルギーを社会に供給しうる手段のひとつとして、太陽光による水素燃料製造を可能にする光触媒材料の探索がすすんでいる。エネルギー変換効率は 20 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効率化が必要である。

ペロブスカイト構造をもつタンタル酸ナトリウム (NaTaO₃) に適切な金属元素 (Sr, Ba, La など) をドーピングすると紫外光励起による水素生成速度が一桁向上して世界最高活性 (量子効率 50%超) を発現する[1, 2]。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[3]。

本研究では、金属ドーピングによる変換効率向上のメカニズム解明にむけて NaTaO₃ にドーピングした Sr²⁺, La³⁺の構造と電子状態を XAFS を用いて解析することを目的とする。変換効率を桁違いに向上させる金属カチオンの局所構造と電子状態に共通要素を見いだすことができれば、NaTaO₃ 以外のペロブスカイト型光触媒材料 (SrTiO₃ など) にも有効な変換効率向上のメカニズムと、その実現に適した金属ドーピングの方法 (固相合成法・熔融塩合成法・水熱合成法など) を提案できるだろう。光触媒開発の常套手段である金属ドーピングの学理を明らかにして、NaTaO₃ に限らず光触媒全般のイノベーションを支える知的基盤を構築することが本研究の最終目標である。

2 2016 年度におこなった測定の概要

本稿作成 (2017 年 5 月) までに BL12C (2016 年 10 月と 2017 年 4 月) と NW10A (2017 年 4 月) で計 72 時間のビームタイム配分をうけて Sr²⁺または La³⁺をドーピングした NaTaO₃ 光触媒の Sr-K 吸収端・La-K 吸収端・La-L₃ 吸収端・Ta-L₃ 吸収端の XAFS を測定した。本稿では 2016 年度に実施した La-L₃ 吸収端近傍の測定結果を報告する。

3 光触媒の調製

La³⁺をドーピングした NaTaO₃ 光触媒を熔融塩合成法 (Molten Salt Method: MSM) と固相合成法 (Solid-State Method: SSM) で調製して比較した。熔融塩合成では Na₂CO₃・Ta₂O₅・La₂O₃ の 1.05:1:0.03 混合物に NaCl を質量比 1:1 で加えて 1150 °C で 1 時間焼成した。固相合成法では Na₂CO₃・Ta₂O₅・La₂O₃ をモル比 1.05:1:0.03 で混合し大気中 900 °C で 1 時間焼成して乳鉢で砕いたのち、さらに 1150 °C で 10 時間焼成した。

3 結果および考察

熔融塩合成・固相合成いずれの方法で調製した光触媒もペロブスカイト型結晶単一相による X 線回折パターンを与えた。あたかも La³⁺全量が NaTaO₃ にドーピングされたように解釈できるが、塩酸 (濃度 12 mol/l) で洗浄前後の La 濃度 (La/Ta モル比) を蛍光 X 線分析で決定したところ、固相合成した光触媒では 1.6 (洗浄前) から 1.4 (洗浄後) mol% に減少した。仕込んだ La³⁺の一部が X 線回折をあたえない化合物として残存し、塩酸に溶解したと解釈せざるをえない。熔融塩合成した光触媒の La 濃度は 2.2 (洗浄前) と 2.2 (洗浄後) mol% で変わらなかった。

熔融塩合成法と固相合成法で調製した光触媒のラマンスペクトルを Figure 1 に示す。熔融塩合成法で La³⁺をドーピングした光触媒では 860 cm⁻¹ に新たな振動バンドが現れた。このラマンバンドは Sr²⁺をドーピングした NaTaO₃ 光触媒でも観測され[4]、B サイトを部分置換したペロブスカイト型結晶格子 A(B_{1-x}B'_x)O₃ の A_{1g} 対称振動に帰属できる。ゆえに、熔融塩合成法でドーピングした La³⁺の少なくとも一部はホスト結晶の B サイトを置換したと解釈する。固相合成法で La³⁺をドーピングした光触媒が 860 cm⁻¹ バンドを与えるかどうかを Figure 1 のスペクトルから判断することは難しい。La 濃度がより高い光触媒を合成して確認中である。

BL12C で 19 素子半導体検出器を用いて蛍光法により測定した La-L₃ 吸収端近傍の XAFS を Figure 2 に示す。熔融塩合成法でドーピングした光触媒は、固相合成法でドーピングした光触媒に比べて幅広い吸収スペクトルを与えた。2017 年度に NW10A で測

定した La-K 吸収端の広域微細構造による局所構造解析と、紫外光照射下で測定した赤外吸収スペクトルによる励起電子量の分析結果を加えて、 La^{3+} の置換サイトと光触媒機能の関係を考察中である。

2. Laドーピング NaTaO_3 光触媒の固相合成・水熱合成・熔融塩合成による調製, XAFS夏の学校2016, 2016年9月, 周以重, 安龍杰, 大西洋.

* oni@kobe-u.ac.jp

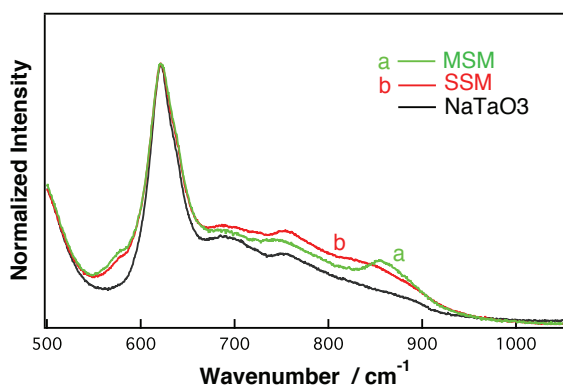


Figure 1: Raman spectra of La-doped NaTaO_3 prepared thru (a) MSM and (b) SSM and then washed with the HCl solution. The spectrum of undoped, SSM-prepared NaTaO_3 is depicted for reference. Excitation wavelength: 532 nm. Excitation light intensity: 6 mW.

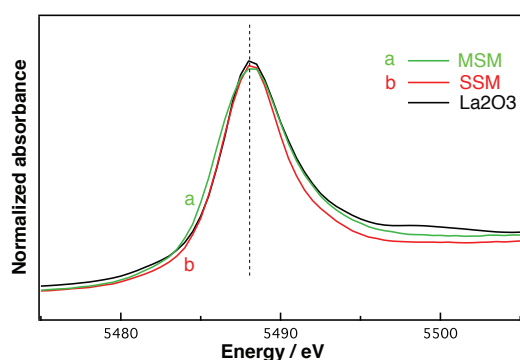


Figure 2: La L_3 -edge x-ray absorption spectra of La-doped NaTaO_3 prepared thru (a) MSM and (b) SSM and then washed with the HCl solution. The spectrum of La_2O_3 is depicted for reference.

参考文献

- [1] A. Kudo and H. Kato, *Chem. Phys. Lett.*, **331**, 373 (2000).
- [2] A. Iwase et. al., *Chem. Lett.*, **33**, 1260 (2004).
- [3] 大谷文章, *光触媒標準研究法*, p. 381, 東京図書 (2005).
- [4] L. An and H. Onishi, *ACS Catal.*, **5**, 3196 (2015).

2016年度の成果発表

1. NaTaO_3 光触媒のLaドーピング: 熔融塩合成・固相合成・水熱合成の比較, 第119回触媒討論会, 2017年3月, 周以重, 安龍杰, 佐々木拓朗, 一國伸之, 大西洋.