

La と Fe を共ドーピングした NaTaO₃ 光触媒のエクス線吸収分光計測 X-Ray Absorption of NaTaO₃ Photocatalysts Co-Doped with La and Fe Cations

Sudrajat Hanggara¹, 一國伸之², 大西洋^{1*}

¹神戸大学理学研究科, 〒657-8501 神戸市灘区六甲台町

²千葉大学工学研究院, 〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町

Hanggara SUDRAJAT¹, Nobuyuki ICHIKUNI² and Hiroshi ONISHI^{1*}

¹School of Science, Kobe University, Rokko-dai, Nada, Kobe, 657-8501, Japan

²School of Engineering, Chiba University, Yayoi-machi, Inage, Chiba, 263-8522, Japan

1 研究の背景と目標

持続可能社会の実現に向けて太陽光による水素燃料製造を可能とする光触媒の探索が進んでいる。光触媒のエネルギー変換効率は、本田-藤嶋効果が発見された50年前とは比較できないほど高くなっているが実用化にはまだ十分でない。変換効率を決定する要因を明らかにして、人工光合成光触媒のエンジニアリングを支えるサイエンスを作っていく必要がある。

タンタル酸ナトリウム(NaTaO₃: NTO)に Sr²⁺, La³⁺などの金属カチオンをドーピングすると水素生成速度が飛躍的に向上し、量子効率 50%を超える高い活性が発現することが知られている[1]。一方でドーピングしたカチオンは宿主結晶にとって不純物であり、励起電子と正孔の再結合を促進させる懸念がある。我々は 2016G057 課題において、Sr²⁺をドーピングした NaTaO₃ 光触媒の Sr K-edge XAFS を測定解析して、二つの Sr-O シェル(結合長 0.20 と 0.26 nm) が共存することを見だし、Sr²⁺が B サイト(Ta⁵⁺置換)と A サイト(Na置換)を占有して生じた SrO₂ 八面体と SrO₆ 立方八面体にそれぞれ帰属した[2]。

本課題(2018G078)初年次には、半充填した 3d 軌道をもつ Fe³⁺を、La³⁺と等モルドーピングした NaTaO₃ 光触媒の局所構造をエクス線吸収分光によって解析した。3 価の遷移金属カチオンと La³⁺の共ドーピングが NaTaO₃ 光触媒に可視光応答性を付与することが知られている[3]。ドーピングしたカチオンの占有サイトを決定して可視光応答性の起源を探ることが目標である。

2 実験

Na₂CO₃, Ta₂O₅, La₂O₃ および Fe₂O₃ の混合物をアルミナるつぼ中で大気中焼成する固相法で光触媒を調製した。La+Fe のドーピング濃度を NaTaO₃ に対して 1+1, 2+2, 4+4, 20+20 mol% とした。Fe K-edge と La L₃-edge XAFS を PF BL-12C で、La K-edge XAFS を PF AR NW10A で大気中室温で測定した。ドーピングした元素の濃度に応じて透過法または 19 素子 SSD を用いた蛍光法で測定し Demeter を用いて解析した。

3 La K-edge の測定結果

La³⁺と Fe³⁺を共ドーピングした NaTaO₃ 光触媒の La K-edge の $k^3 \chi(k)$ 吸収スペクトルと動径分布関数を Fig. 1 (A) と (B) に示す。共ドーピング濃度を 4+4 mol% から 20+20 mol% まで増やしても EXAFS 振動の形状に変化は見られなかった。La³⁺の局所構造はこの濃度範囲で変化しないことがわかる。また、共ドーピング光触媒(a-c)の EXAFS 振動は 3-9 Å⁻¹ の領域で LaFeO₃ と同形であった。

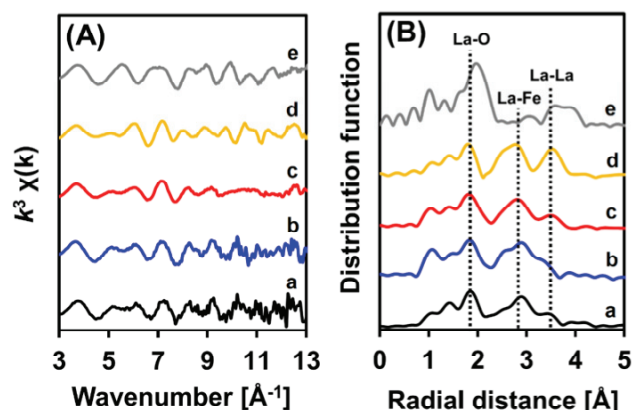


Fig. 1. (A) k^3 -weighted La K-edge EXAFS oscillations and (B) FT of (A); a: LaFe-NTO (4+4), b: LaFe-NTO (8+8), c: LaFe-NTO (20+20), d: LaFeO₃, e: La₂O₃.

4 Fe K-edge の測定結果

Fe K-edge の $k^3 \chi(k)$ スペクトルと動径分布関数もドーピング濃度にかかわらず同一形状であった (Fig. 2)。一方で、Fe K-edge の XANES はドーピング濃度を上げるとともに LaFeO₃ のスペクトル形に漸近した (Fig. 3)。

以上の EXAFS および XANES の測定結果にもとづいて、固相合成法で La³⁺と Fe³⁺を共ドーピングした NaTaO₃ 光触媒は LaFeO₃-NaTaO₃ 固溶体を形成していると推定できる。

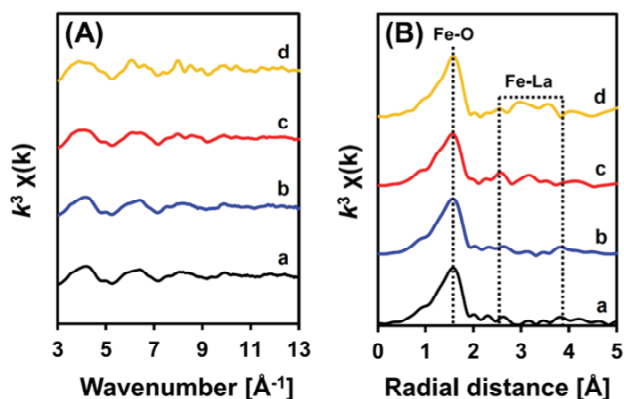


Fig. 2. (A) k -weighted Fe K-edge EXAFS oscillations and (B) FT of (A); a: LaFe-NTO (4+4), b: LaFe-NTO (8+8), c: LaFe-NTO (20+20), d: LaFeO₃.

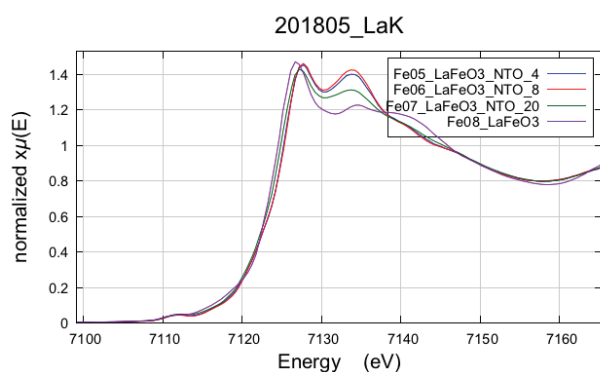


Fig. 3. Fe K-edge XANES for LaFe-NTO photocatalysts and LaFeO₃.

謝辞

本研究は科学研究費基盤研究 (A) 16H02250・国際共同研究強化 (B) 18KK0161・特別研究員奨励費 18F18029 のもとで実施中である。

参考文献

- [1] A. Kudo and H. Kato, *Chem. Phys. Lett.* **331**, 373 (2000).
- [2] L. An, T. Sasaki, P. Weidler, C. Wöll, N. Ichikuni, H. Onishi, *ACS Catal.* **8**, 880 (2018).
- [3] P. Kanhere, J. Nisar, Y. Tang, B. Pathak, R. Ahuja, J. Zheng, Z. Chen, *J. Phys. Chem. C* **116**, 116 (2012).

成果

1. 大西洋, NaTaO₃ 光触媒による人工光合成: どうしてそんなに活性が高いのか (招待講演), 界面分子変換研究会ワークショップ, 2019年7月.
2. Sudrajat, H.; Sasaki, T.; Ichikuni, N.; Onishi, H., Enhancing the Population of Photoexcited Electrons in NaTaO₃ Via Codoping with Lanthanum and Manganese, 第123回触媒討論会, 2019年3月.
3. Sudrajat, H.; Dhakal, D.; Sasaki, T.; Ozawa, A.; Babel, S.; Yoshida, T.; Ichikuni, N.; Onishi, H., Electron Population and Hydrogen Evolution Rate Controlled by Concentration Gradient of Strontium Cations Doped in KTaO₃ Photocatalysts, Gordon

Research Conference on Chemical Reactions at Surfaces, Instructive Surfaces: From Guiding Chemical Reactions to Controlling Protein Adhesion, 2019年2月.

4. Onishi, H., Atom-Scale and Nano-Scale Architectures of NaTaO₃ Photocatalysts Doped with Guest Metal Cations (招待講演), Gordon Research Conference on Chemical Reactions at Surfaces, Instructive Surfaces: From Guiding Chemical Reactions to Controlling Protein Adhesion, 2019年2月.
5. 大西洋, NaTaO₃ 光触媒による人工光合成: どうしてそんなに活性が高いのか (招待講演), 千葉大学工学研究院サブ領域勉強会: 先端計測に学ぶ材料開発の指針, 2019年1月.
6. 大西洋, NaTaO₃ 光触媒による人工光合成: どうしてそんなに活性が高いのか (招待講演), 日本大学工学部講演会, 2018年12月.
7. 大西洋, NaTaO₃ 光触媒の構造と光励起: 金属ドープによる電子-正孔再結合の抑制 (招待講演), 東北大学講演会, 2018年10月.
8. Sudrajat, H.; Sasaki, T.; Ichikuni, N.; Onishi, H., Double Doping of NaTaO₃ Photocatalyst with La and Fe for Visible Light Sensitization, 第122回触媒討論会, 2018年9月.
9. 一國伸之; Sudrajat, H.; 佐々木拓朗; 大西洋, La と Fe をドープした NaTaO₃ 光触媒のドープサイトに関する研究, 第21回 XAFS 討論会, 2018年9月.
10. Sudrajat, H.; Zhou, Y.; Sasaki, T.; Ichikuni, N.; Onishi, H., Unravelling Structural Properties of NaTaO₃-LaCrO₃ Solid Solution Photocatalysts, 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT8), 2018年8月.
11. Onishi, H., Atom-Scale and Nano-Scale Architecture of NaTaO₃ Photocatalysts for Artificial Photosynthesis (招待講演), IUVESTA-86-ASEVA-28 Workshop, Nanoscale Oxides Systems in Physics and Chemistry, 2018年7月.
12. Onishi, H., Atom-Scale and Nano-Scale Architectures of Metal-Doped NaTaO₃ Photocatalysts for Artificial Photosynthesis (招待講演), Seminar in Karlsruhe Institute of Technology, 2018年6月.
13. 大西洋, 日本表面真空学会第23回学会賞「金属酸化物単結晶表面の原子レベル観察とその触媒作用に関するパイオニア研究」2019年5月.

* oni@kobe-u.ac.jp