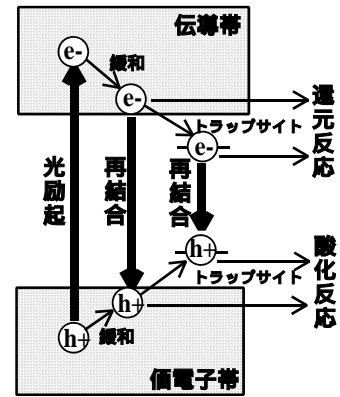


## 酸化チタンおよびBiVO<sub>4</sub>光触媒のフェムト秒拡散反射分光

(長岡技科大工) 村上 能規, Chatchai Poncho, 高橋 慎一郎, 野坂 芳雄

【序】酸化チタン光触媒の紫外光照射で生成する電子、正孔対の生成および捕捉過程は再結合過程と競合し、光触媒作用の効率を支配する重要な因子である。近年、加藤ら<sup>1)</sup>のグループは酸化チタン光触媒の光照射により生成する捕捉電子・捕捉正孔の吸収スペクトルを帰属し、捕捉電子と溶存酸素、捕捉正孔とアルコール等の反応速度を測定することに成功している。そこで本研究では、各種市販酸化チタン微粒子および可視光において酸素発生能を持つBiVO<sub>4</sub>光触媒の電子、正孔の捕捉過程についてフェムト秒拡散反射分光法を用いることで検討を行った。



【実験】図2に本実験で用いた実験装置を示す。酸化チタン粉末としてはMT150A, UV100 他、各種市販酸化チタン粉末を用いた。BiVO<sub>4</sub>についてはTokunagaらの論文<sup>2)</sup>に従い、MonoclinicおよびTetragonalの各結晶相を選択的に合成した。これらの光触媒粉末を1×1 cmのセルに入れ、基本波 778nm、出力 0.8 mJ/pulseのレーザー(CPA2001)を用い、SHG結晶により得た389nmの光をポンプ光としてサンプルに照射した。プローブ光は基本波をD<sub>2</sub>Oが入ったセルに集光して発生した白色光を用いた。光励起状態の過渡吸収スペクトルの測定には拡散反射分光法を用い、白色光強度の揺れを補正するために反射率可変ミラーでサンプル照射光と参照光に分け、それぞれを分光器で分光後、CCDでこれらと比較、過渡吸収を測定した。

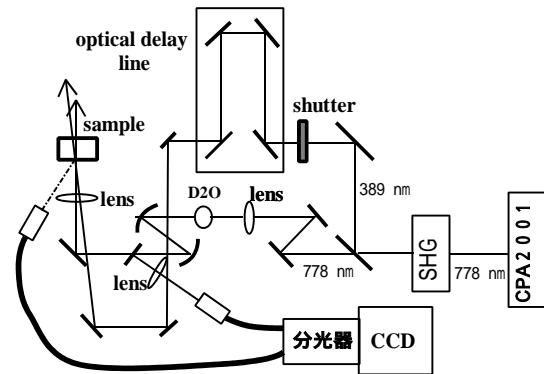


図2 フェムト秒拡散反射分光測定装置

### 【結果および考察】

図3にルチル型である酸化チタンおよびアナターゼ型酸化チタンのフェムト秒拡散反射スペクトルを示す。図3に示すように、玉井らの報告同様<sup>3)</sup>、いずれの結晶型において

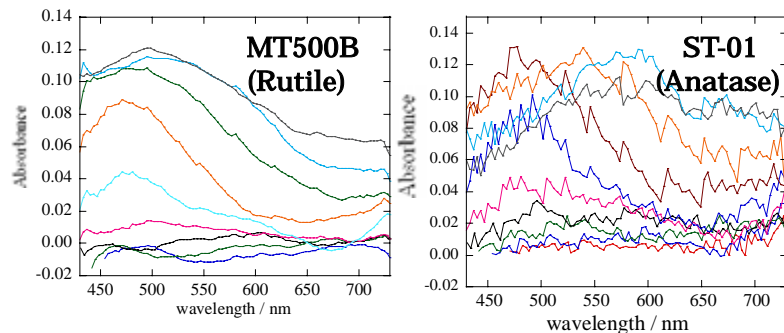


図3 ルチル型(MT500B),アナターゼ型酸化チタンのフェムト秒拡散反射スペクトル( t=200 fs)

も 470 nm近傍の捕捉正孔の吸収が先に立ち上がり、その後、600nm近傍の捕捉電子の吸収が観測される。470nmの捕捉正孔の寿命はルチル型が100 ps以上と長いに対し、アナターゼ型は約2psと非常に短い。表

表 1 各種酸化チタン粉末における吸光度および寿命測定

Sample	anatase/%	primary particle size / nm	absorbance at 470nm	absorbance at 470nm/ps	absorbance at 600nm
AMT100	100	6.0	0.11	1.50	0.13
AMT601	100	22.6	0.07	1.65	0.06
ST-01	100	7.0	0.12	1.33	0.12
ST-41	100	50.0	0.12	2.50	0.15
UV100	100	10.0	0.14	2.16	0.11
Kojyundo	0	54.0	0.14	>100	0.23
MT150A	0	14.6	0.07	>100	0.08
MT150W	0	15.0	0.10	>100	0.09
MT500B	0	22.7	0.07	>100	0.08
MT600B	0	27.3	0.11	>100	0.10

1に 470nm の吸収の寿命とともに、捕捉正孔 470nm および捕捉電子 600nm の pump レーザ照射直後の吸光度の値を示した。図 4 に捕捉電子量に相当する 600nm の吸光度と一次粒子径の関係を示す。図 4 に示すように一次粒子径が 20nm 以下においては粒子径が小さくなるとともに、600nm の吸光度、つまり、捕捉電子の量が増大していることがわかる。これは一次粒子径が小さくなることで微粒子体積に対する表面積の割合が増大し、電子が微粒子表面上で捕捉されやすくなったからだと思われる。一方、一次粒子径が 40 nm より大きくなると捕捉電子量が顕著に増大する。これは、自由電子の寿命が延びて、自由電子吸収の影響が出てくるためだと考えている。

アナターゼ型、ルチル型酸化チタンにおいて電子、正孔の捕捉過程の違いが拡散反射スペクトルとして観測された。そこで、可視光において酸素発生能を持つ Monoclinic型  $\text{BiVO}_4$  と活性を持たない Tetragonal 型  $\text{BiVO}_4$  の電子、正孔捕捉過程の測定を行った。右図に示すように酸化チタンと異なり、電子および生孔の捕捉過程に大きな差異は観測されなかった。酸化チタンにおいてアナターゼ型、ルチル型酸化チタンの光触媒活性の差異の原因に関する議論に比べ、 $\text{BiVO}_4$  の結晶相の違いによる光触媒活性の差異の原因に関する議論は少ない。今後、その検討を進めていく予定である。

【参考文献】

- 1) Yoshihara et al. *J. Phys. Chem. B* 108,3817(2004) :
- 2) Tokunaga et al., *Chem.Mater.* 13 , 4624(2001)
- 3) Yang and Tamai, *Phys.Chem.Chem.Phys.*3, 3393 (2001)

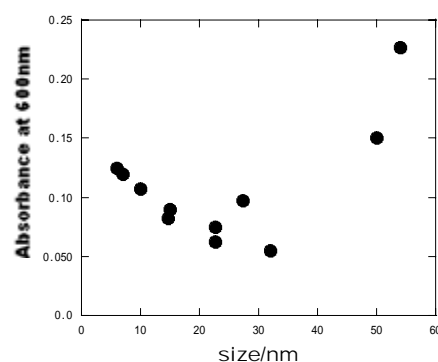


図 4 微粒子の一次粒子径と 600 nm の吸光度の関係

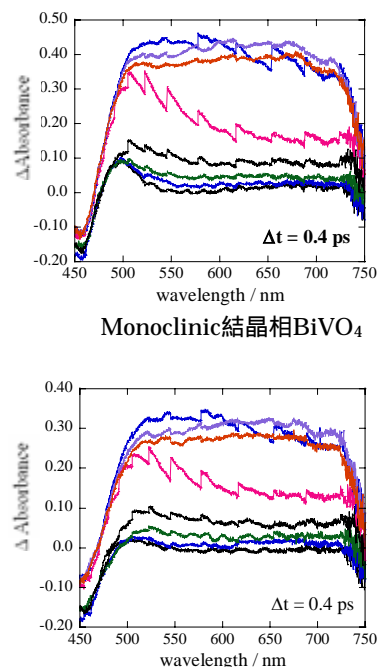


図 5 Monoclinic 相 (上図) および Tetragonal 相 (下図)  $\text{BiVO}_4$  の拡散反射スペクトル