

3P036

Rh と Sb を共ドーピングした SrTiO₃ 光触媒の時間分解赤外分光

(神戸大院・理¹, 東京理大院・理²) ○古橋幸嗣¹, Jia Qingxin², 工藤昭彦², 大西洋¹

【序】近年、太陽光を用いて水から水素燃料を取り出す光触媒が注目されている。太陽光により効率よく反応を行うためには、光触媒を可視光に応答させることが必要であり、その手段として遷移金属をドーピングすることが研究されている。ドーピングされた金属はバンドギャップ間に準位を形成し、バンドギャップが小さくなることで可視光に応答するようになる。その一方で、この準位は励起電子と正孔が再結合する場(=再結合中心)ともなるので光触媒活性が減少するという問題があった。しかし、工藤らによって、Rh と Sb を共ドーピングした SrTiO₃ 光触媒は可視光照射下において高い水素および酸素生成活性を持つことが報告されている⁽¹⁾。本研究では時間分解赤外分光法により励起電子-正孔の再結合速度を測定することで遷移金属の共ドーピングが光触媒に与える影響を調べることを目的とした。

【実験】様々な比率で Rh と Sb を共ドーピングした SrTiO₃ 光触媒(Rh 0~2 mol%, Sb 0~3 mol%)を水に懸濁後、CaF₂ 板に滴下し自然乾燥させることで固定した。光触媒を固定した CaF₂ 板に真空中で紫外光を照射し、赤外透過率の時間変化を測定することで励起電子が正孔と再結合する過程を観察した。励起光源には YAG レーザーの三倍波(355 nm)を用い、パルス幅は 50ns であり、照射エネルギーは 1 mJ/pulse とした。

【結果と考察】図 1(a)は無ドーピングの SrTiO₃ の励起状態での赤外吸収スペクトルを表している。波数が小さくなるにつれて吸光度が単調増加していることより、この吸収は伝導帯の励起電子のバンド内遷移によるものであると分かる^{(2),(3)}。また励起パルスが照射されてから時間が経つにつれ、励起電子と正孔が再結合することにより吸光度が減少している。図 1(b)は Rh を 2 mol% でドーピングした場合の赤外吸収スペクトルを表しており、吸光度は小さいものの無ドーピングの場合と同じ形のスペクトルが観測されたので同様に伝導帯の励起電子のバンド内遷移による吸収と考えられる。図 1(c)は Rh 2mol%, Sb 2mol% で共ドーピングした場合

の赤外吸収スペクトルを表しており、無ドーパの場合に観測された吸収に加え、 $3000\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ に幅広いピークを持つ吸収が観測された。このことから共ドーパによって SrTiO_3 のバンド構造が変化したことが分かる。

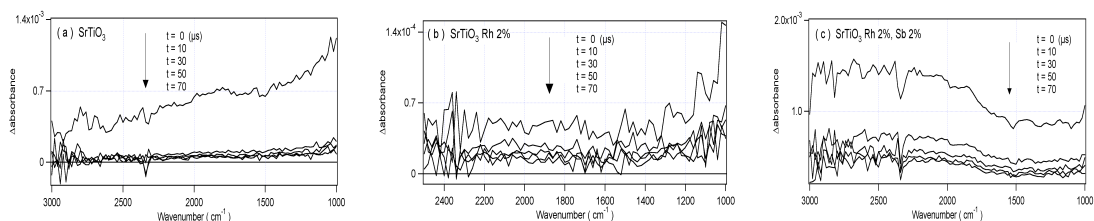


図 1 (a)無ドーパ、(b)Rh 2mol% ドーパ、(c)Rh 2mol%, Sb 2mol% 共ドーパの SrTiO_3 光触媒の過渡赤外吸収スペクトル。 $t = 0$ で励起光パルス照射した。

図 2 は 2000 cm^{-1} における吸光度の減衰をパルス光を照射してからの遅延時間の関数として表したものである。図 2(a)は無ドーパと共ドーパした SrTiO_3 を比較したもので、励起パルスが照射された直後の吸光度は共ドーパした SrTiO_3 の方が大きかった。この結果より、共ドーパすることで検出器の時間分解能($0.1\text{ }\mu\text{s}$)より早い時間領域での再結合が抑制されることが分かった。図 2(b)は励起パルスが照射された直後の吸光度が等しくなるよう規格化した場合の無ドーパと共ドーパした SrTiO_3 の比較であり、 $0\sim 100\text{ }\mu\text{s}$ においても共ドーパすることで再結合が抑制されることが分かった。また図 1 の結果から Rh のみをドーパした場合、再結合が起りやすくなることが分かるので、Sb を共ドーパすることによって再結合が抑制されていることが分かった。

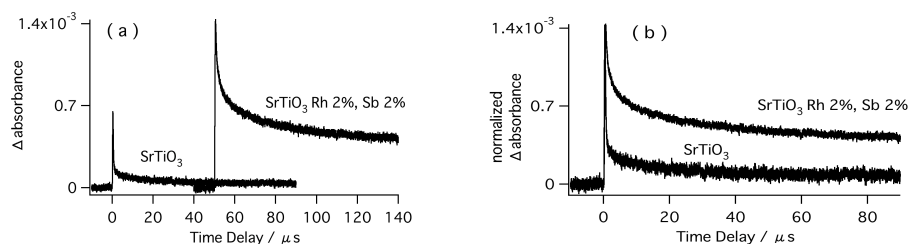


図 2 SrTiO_3 光触媒の過渡赤外吸収強度。 2000 cm^{-1} の吸光度を(a)に、それを遅延時間 0 で規格化した強度を(b)に示す。

【参考文献】

- (1) R. Niishiro et al., to be submitted.
- (2) A. Yamakata, T.-a. Ishibashi, K. Takeshita, H. Onishi, Topics in Catal. 35 (2005) 211-216.
- (3) A. Yamakata, T.-a. Ishibashi, H. Onishi, J. Mol. Cat. A 199 (2003) 85-94.