

可視光応答型光触媒 BiVO<sub>4</sub> の過渡吸収分光

(京大院理<sup>1</sup>, 東理大理<sup>2</sup>) ○相賀 則宏<sup>1</sup>, Qingxin Jia<sup>2</sup>, 渡邊 一也<sup>1</sup>,  
工藤 昭彦<sup>2</sup>, 松本 吉泰<sup>1</sup>

【序】 光触媒 BiVO<sub>4</sub>は電子捕捉剤の存在下で可視光照射により水から酸素を発生する。そのため水素発生型の光触媒と組み合わせることで可視光による水の完全分解が可能である[1]。しかし光触媒反応において重要な役割を果たすと考えられる電荷の挙動を BiVO<sub>4</sub>において調べた例はない。本研究では光触媒 BiVO<sub>4</sub>の光励起直後の電荷のダイナミクスを調べるため ps 領域における過渡吸収測定を行った。

【実験】 800 nm, 170 fs, 1 kHz のレーザーを用いて過渡吸収測定を行った。レーザー光を二つに分け、一方の第二高調波(400 nm)を励起光(強度は 0.5 mJ/cm<sup>2</sup>)とし、もう一方の光をサファイアに集光して発生させた白色光をプローブ光に用いた。BiVO<sub>4</sub>のバンドギャップは 2.4 eV であるため、本実験における励起光のエネルギー(3.1 eV)はバンド間遷移を引き起こすのに十分である。プローブ光をさらに二つに分け、一方は BiVO<sub>4</sub>サンプルを透過させ、他方は白色光強度の変動をキャンセルするためのリファレンスとして用いた。これら二つの光路を通った白色光を分光器に導き CCD で検出した。

サンプルとして石英基板上に形成した BiVO<sub>4</sub>の薄膜を用いた。大気中およびメタノール中で過渡吸収の測定を行った。

【結果と考察】 大気中およびメタノール中で測定した BiVO<sub>4</sub>の過渡吸収スペクトルを図 1 に示す。560~700 nm の領域にブロードなスペクトルが観測された。このブロードな過渡吸収は 70±10 ps および 2.1±0.2 ns という二つの時定数で減衰した。680~700 nm(以下、長波長領域と呼ぶ)と 620~640 nm(以下、短波長領域と呼ぶ)における -2 ps ~340 ps における過渡吸収の時間変化(最大値で規格化したもの)をそれぞれ図 2(A)と図 2(B)に示す。過渡吸収の時間変化には 40 ps までに立ち上がる成分が存在し、その寄与は短波長領域においては長波長領域に比べて大きく、この傾向は大気中でもメタノール中でも観測された。

メタノールは正孔捕捉剤としてはたらくため、観測された過渡吸収が正孔由来であればメタノール中での減衰速度は大気中より速くなると考えられる。しかし図 2 の過渡吸収の減衰挙動に大気中とメタノール中で大きな違いが見られなかったことから図 1 の過渡吸収は主に電子に起因していると考えられる。

波長による過渡吸収の立ち上がり速度の違いは励起光で生成した電荷がトラップされる過程を反映していると考えられる。電子による吸収は伝導帯の自由電子とトラップサイトにトラップされた電子に分けて考えることができ、励起光により生成した自由電子

がトラップされるに従ってトラップされた電子の過渡吸収が立ち上がると考えられる。長波長領域と比較して遅い立ち上がり成分の寄与が大きい短波長領域では、トラップされた電子による吸収の寄与が大きいと考えられる。これらのことから、光生成した電子は約 40 ps でトラップサイトにトラップされると考えられる。なお BiVO<sub>4</sub> と同じ酸化物半導体の光触媒 TiO<sub>2</sub> の過渡吸収測定によると TiO<sub>2</sub> における電子のトラップは 1 ps 以内に起こると考えられており[2]、今回観測された約 40 ps での電子のトラップは BiVO<sub>4</sub> に特有の現象である。

【参考文献】

- [1] Y. Sasaki, H. Nemoto, K. Saito, and A. Kudo, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 17536 (2009)  
 [2] Y. Tamaki, K. Hara, R. Katoh, M. Tachiya, and A. Furube, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 11741 (2009)

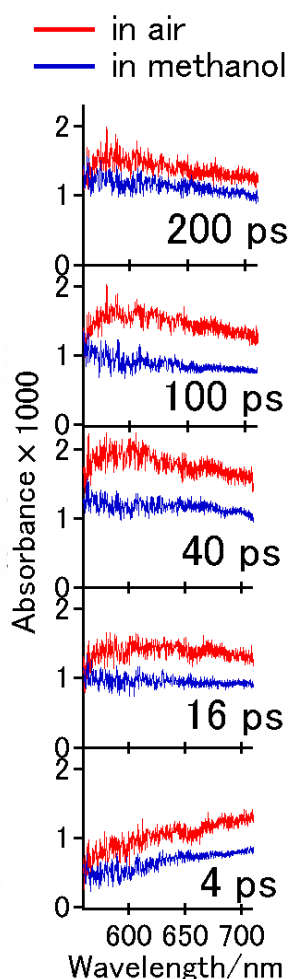


図 1 赤は大気中、青はメタノール中の BiVO<sub>4</sub> の過渡吸収スペクトル。両条件下での測定においてサンプルの実効的な厚みが異なるため、縦軸の絶対値は比較できない。

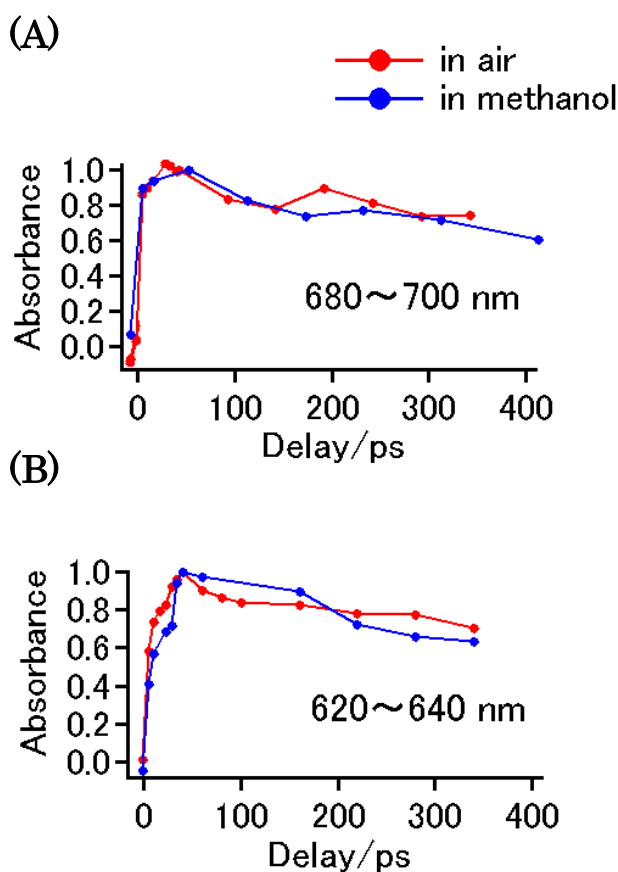


図 2 (A)680~700 nm、(B)620~640 nm で平均した過渡吸収(最大値で規格化)の時間変化。赤は大気中、青はメタノール中での結果である。