

1P048

赤外吸収スペクトルによる酸化チタン光触媒の研究

(神戸大院理) 水谷天勇、古橋幸嗣、大西洋

Infrared Absorption Study of TiO₂ Photocatalysts

(Kobe University) Takao Mizutani, Koji Furuhashi, Hiroshi Onishi

【研究の背景】 酸化チタン TiO₂は3 eVのバンドギャップをもつ半導体であり光触媒として広く用いられている。バンドギャップより大きいエネルギーの光を吸収して励起した伝導帯電子と価電子帯正孔が結晶中を拡散して表面に到達し、吸着分子に付着して酸化還元反応をおこす。光励起した電子と正孔はバンドギャップ内準位への捕獲と脱離を繰り返しながら拡散する(図1)と考えられており、捕獲準位のエネルギー位置と量を知ることは光触媒の反応メカニズムを明らかにするために不可欠である。

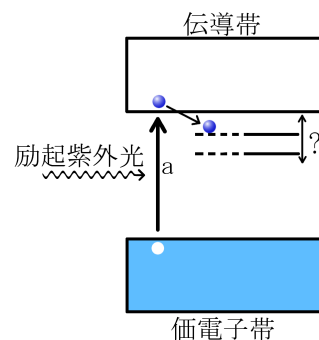


図1. 酸化チタンの光励起.

山方ら¹⁾はさまざまな光触媒中の励起電子が中赤外光を吸収することを見いだして、光励起電子の消長を時間分解的に追跡する量的指標として活用してきた。Warrenら²⁾は酸化チタン光触媒(商標P25)の励起電子による赤外吸収スペクトルを遠赤外域まで測定し、880 cm⁻¹より低波数の吸光度が急減することを見いだして、バンドギャップ内の捕獲準位から伝導帯への電子遷移が赤外光を吸収すると主張した。Warrenらの帰属に従えば、880 cm⁻¹から低波数側に存在する吸収端は伝導帯下端から0.1 eVの位置にある捕獲準位に励起電子が収容されたことを意味する。本研究では、製法の異なる9種類の酸化チタン光触媒をバンドギャップ励起し、励起電子による赤外吸収スペクトルを4000-500 cm⁻¹の範囲で測定した。低波数吸収端の波数から電子捕獲準位の位置を推定することを当初目的としたが、Warrenらによる帰属を再考せざるを得ない結果を得た。

【実験】 触媒学会より配布された9種類の酸化チタン参照光触媒粉末(TIO-1~9)を水に懸濁してGe板に塗布乾燥し、塗膜中の有機物を除くため大気中300°Cで3時間加熱したのち、真空セルに挿入してフーリエ変換赤外分光器(日本分光FT/IR 610)で透過吸収スペクトルを測定した。水銀灯光源(SAN-EI, UVF-203S)による定常紫外光(強度4.0 W cm⁻²)を石英窓から入射して、照射下と暗中の差スペクトルを計測して励起電子による吸収スペクトルを求めた。

【結果と考察】

図2に9種類の光触媒の励起電子による赤外吸収スペクトルを示す。4000 cm⁻¹から低波数へむかってなめらかに吸光度が増大し、900 cm⁻¹付近で吸光度0まで減衰するスペクトルを得た。結晶型(ルチルまたはアナターゼ)・粒径・不純物濃度が異なる9種類の光触媒は、WarrenらによるP25光触媒の測定結果と同様の低波数吸収端を与えた。光触媒ごとに赤外吸収の絶対強度が大

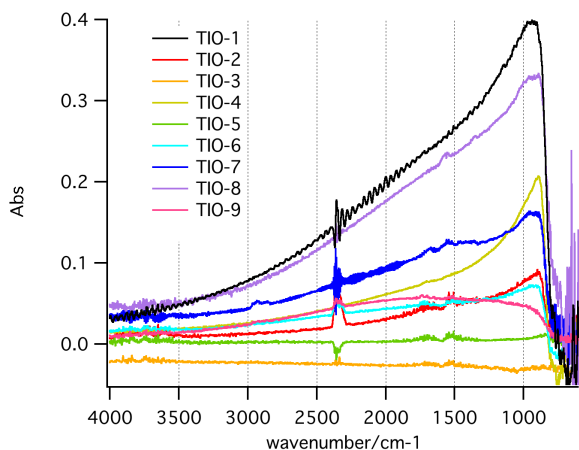


図 2. 9 種類の酸化チタン光触媒の励起電子による赤外吸収スペクトル.

の低波数吸収端は、暗中の格子振動バンドとちょうど同じ波数にあらわれている。Warren らによる帰属が正しいならば、吸収端と格子振動バンドが偶然一致したことになる。このような偶然の一致を受容しないとすれば (1) 紫外光吸収による温度上昇、(2) 電子基底状態の占有数減少による格子振動バンドの減衰、または (3) 格子振動バンドが存在する波数域の反射率の光励起による減少を考えなければならない。ポスター発表では、これらの可能性を含めて、紫外光照射によってあらわれる低波数吸収端の帰属を議論したい。

大きく異なることは、いったん光励起した電子と正孔が再結合する反応速度が異なることをあらわしている。

これらの酸化チタン光触媒および粒径 100nm 以下の酸化亜鉛粉末 (Sigma-Aldrich) に対して暗中で計測した赤外吸収スペクトルを、励起電子による吸収スペクトル (=紫外光照射下と暗中の差スペクトル) と図 3 に重ね描きした。暗中のスペクトル (灰色線) に現れた吸光度 1 程度の吸収は格子振動バンドである。励起電子の吸収スペクトル (黒色線)

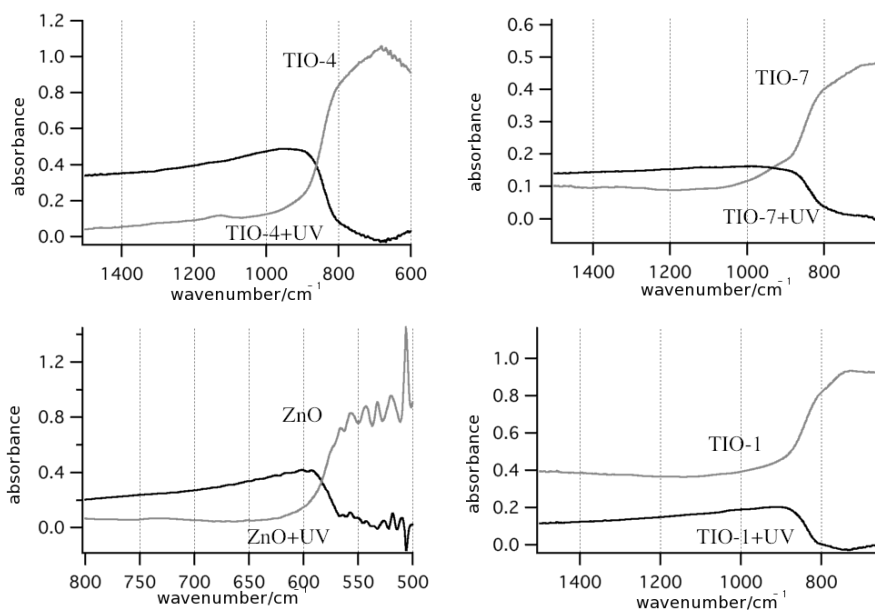


図 3. 3 種類の酸化チタン光触媒 (TIO-1, 4, 7) と酸化亜鉛粉末の暗中における赤外吸収スペクトル (灰色線) と、紫外光照射によってあらわれた差スペクトル (黒色線) .

【参考文献】 1) A. Yamakata, T. Ishibashi, K. Takeshita, H. Onishi, Topics in Catalysis 35 (2005) 211 and references therein. 2) D. S. Warren, A. J. McQuillan, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 19373.