

1P-062

過渡吸収測定による水分解光触媒 $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ のキャリアダイナミクス

(京都大院・理¹、東理大・理²) 藪田光教¹、和藤大鑑²、渡邊一也¹、工藤昭彦²、松本吉泰¹

Carrier dynamics of photocatalyst $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ for water splitting studied with transient absorption spectroscopy

(Kyoto U.¹, Tokyo U. of Science²) Mitsunori Yabuta¹, Tomoaki Wato², Kazuya Watanabe¹, Akihiko Kudo², Yoshiyasu Matsumoto¹

【序】水素ガスは地球温暖化の原因となる二酸化炭素を排出しない燃料として有用であり、それを水の光分解から生成する光触媒は多大なる注目を集めている。この反応機構においては光照射により生成したキャリアのダイナミクスの理解が重要であり、 TiO_2 やその他の光触媒のキャリアダイナミクスについて、遠赤外から可視・紫外に及ぶ幅広い範囲での過渡吸収分光法による研究結果が報告されている[1-2]。

$\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (以下 BLT) は、紫外光照射により水を分解する光触媒能があり、その活性は NiO_x を助触媒として担持することで大きく向上することが知られている[3] (以下、助触媒なしの BLT を bare BLT、助触媒を担持した BLT を NiO_x/BLT と表記する)。この活性増強は NiO_x への電子移動による電荷分離の促進に起因すると考えられているが、BLT から NiO_x への電子移動速度や、 H_2O との電荷移動速度の助触媒担持による変化などを実験的に検証した例はない。それらの検証には、実際の反応条件である水中における in situ でのキャリアダイナミクスの測定が必要不可欠である。

そこで本研究では、可視光プローブ過渡吸収法により、bare BLT および NiO_x/BLT のそれぞれにおいて、空気中と水中におけるキャリアダイナミクスを調べ比較検討した。助触媒の有無に起因するキャリアダイナミクスの相違から、 NiO_x への電子移動の時間領域を割り出した。また、水中に沈殿させたサンプルの拡散反射過渡吸収測定結果を空気中のものと比較することで、 H_2O へのキャリア移動の時間領域も推定した。

【実験】ポンプ光としてフェムト秒 Ti:Sapphire パルスレーザーの 3 倍波(266 nm)を用いた。過渡吸収測定の時間領域に応じてポンプ光の繰り返し周波数を 1000 Hz および 19 Hz とした。プローブ光として CW レーザー光(400, 633 nm)を用いた。過渡吸収スペクトル及びその時間変化は、プローブ光のサンプルからの拡散反射光強度をポンプ光からの遅延時間の関数として測定することにより得た。

【結果と考察】図 1 にさまざまな時間領域で測定した 400 nm での過渡吸収の時間変化を示す。これらの結果を複数の指数関数でフィッティングすることで、表 1 のような 4 つの減衰成分の時定数を得た。

まず、空気中の bare BLT と NiO_x/BLT の τ_1 を比較すると、 NiO_x 担持によって減衰速度が遅くなったことが分かる。空気中では水分解反応に関わるキャリアの消費が小さいことから、この相違は NiO_x への電子移動に起因すると考えられる。すなわち、ポンプ光により生成した電荷の内、電子が NiO_x へ移動することにより光触媒における電子・正孔間の再結合が阻害されるために正孔

の寿命は長くなることが予想される。したがって、400 nm の過渡吸収は主に正孔に由来し、NiO_x への電子の移動は sub μ s 以下の時間領域で起こると推定される。

水中において正孔の減衰速度に寄与する要因は二通り考えられる。すなわち、水への正孔の移動による減衰速度の増大と、水への電子移動に伴う再結合の阻害による減衰速度の低下である。水中の bare BLT を空気中と比較した場合、 τ_3 は小さく、 τ_4 は大きくなった。これは水への正孔と電子の移動が、それぞれ数十 μ s、数 ms の時間領域で起こるためと考えられる。一方、水中の NiO_x/BLT を空気中と比較すると、 $\tau_2 \sim \tau_4$ 全てが大きくなった。これは水への電子移動の活性点となる NiO_x を担持することで数 μ s \sim ms の時間領域で水への電子移動が起こり、その効果が水への正孔移動の寄与を上回るためと考えられる。

これらに対して、633 nm プローブの過渡吸収では、上記のような助触媒担持依存性や環境依存性は明確には見られなかった。したがって、633 nm の過渡吸収は、光触媒表面の変調の影響を受けないバルクに存在する過渡種の吸収と考えられる。

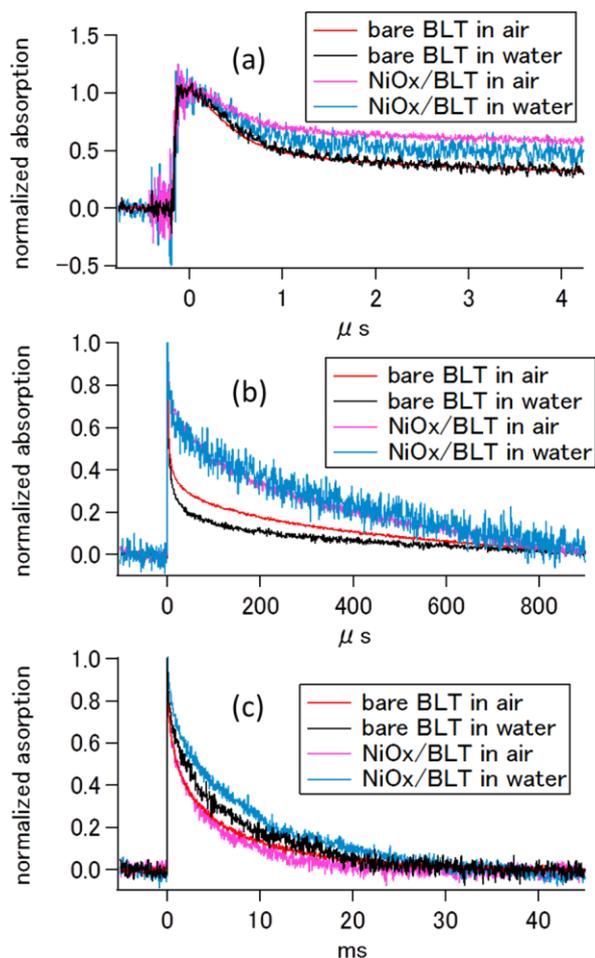


図1 400 nm プローブ過渡吸収時間変化 (a)1 μ s 領域(b)100 μ s 領域(c)10 ms 領域

表1 フィッティングより得た減衰成分の時定数 (括弧内は標準偏差)

	$\tau_1(\mu\text{s})$	$\tau_2(\mu\text{s})$	$\tau_3(\mu\text{s})$	$\tau_4(\mu\text{s})$
bare BLT in air	0.490 (0.004)	2.87 (0.06)	55 (1)	740 (20)
bare BLT in water	0.486 (0.005)	2.6 (0.1)	44 (1)	990 (80)
NiO _x /BLT in air	0.59 (0.02)	2.7 (0.3)	42 (2)	520 (40)
NiO _x /BLT in water	0.57 (0.04)	5 (1)	100 (20)	1050 (70)

【参考文献】

[1] A. Fujishima, X. Zhang, and D. A. Tryk, Surf. Sci. Rep., 63, 515 (2008).
 [2] M. A. Henderson, Surf. Sci. Rep., 66, 185 (2011)
 [3] Y. Miseki, H. Kato, and A. Kudo, Energy Environ. Sci. 2, 306 (2009)