

3B06

光触媒 BiVO_4 の表面ホールトラップサイトが関わる 電荷および格子ダイナミクス

(京大院理¹, 東理大理²) 相賀 則宏¹, ジア チンシン², 渡邊 一也¹,
工藤 昭彦², 松本 吉泰¹

Charge and Lattice Dynamics of Photocatalyst BiVO_4 Related to Hole Trapping Sites at Surface

(Graduate School of Science, Kyoto Univ.¹, Faculty of Science, Tokyo Univ. of Science²)
Norihiko Aiga¹, Jia Qingxin², Kazuya Watanabe¹, Akihiko Kudo², Yoshiyasu Matsumoto¹

【序】 BiVO_4 は Fe^{3+} など犠牲試薬の存在下で水から酸素を生成する可視光応答型の光触媒である[1]。この反応機構を理解するためにはまず光触媒における電子・正孔対の分離の電荷ダイナミクスを明らかにする必要がある。特に表面の反応サイトへの電荷移動、また表面付近に電荷が生じることによる格子歪みなどのダイナミクスは反応性との観点からも興味深い。これらは未だ調べられていない。そこで本研究では、 BiVO_4 における電荷トラップ状態に関わる電荷や格子の挙動を解明することを目的として過渡吸収分光を行った。

【実験】尿素法で合成された BiVO_4 薄膜(石英基板上)を試料として、波長 400 nm 励起(パルス幅 170 fs)によって誘起される過渡吸収を測定した。プローブ波長には 800 nm のフェムト秒レーザーを水に集光して発生する白色光を用いた。測定は大気、メタノールまたは水(正孔捕捉剤)、 Fe^{3+} (電子捕捉剤)水溶液中の三種類の環境で行い過渡吸収の帰属を行った。

【結果と考察】大気中で測定した波長 600~700 nm における過渡吸収スペクトルを図 1 に示す。励起後 4 ps でのスペクトルは長波長部において過渡吸収量が多いのに対し 40 ps 後のスペクトルでは短波長部の方が過渡吸収量が多いというスペクトル形状の変化が観測された。代表的な波長における BiVO_4 の過渡吸収の時間変化を図 2 に示す。測定した遅延時間 800 ps 以内ではどの波長においても過渡吸収の時間挙動に環境依存性は観測されなかった。一方、過渡吸収の立ち上がり部分には波長依存性が存在した。すなわち 700 nm より長波長側では立ち上がりの時定数が 0.18 ps の一成分だったのに対し、700 nm より短波長側ではそれに加えて 10~20 ps の立ち上がり成分も観測された。この遅い立ち上がり成分はプローブ波長が短くなるほどその寄与が大きくなり、またその時定数も長くなった。これらのことから、短波長側でのみ見られた遅い吸収立ち上がりは電荷トラップ準位への電荷輸送を反映していると考えられる。

観測された電荷の帰属を行うためマイクロ秒の時間領域で大気中、水(正孔捕捉剤)中、 Fe^{3+} (電子捕捉剤)水溶液中測定した過渡吸収の時間変化を図 3 に示す。電子捕捉剤である Fe^{3+} の存在下では反応に

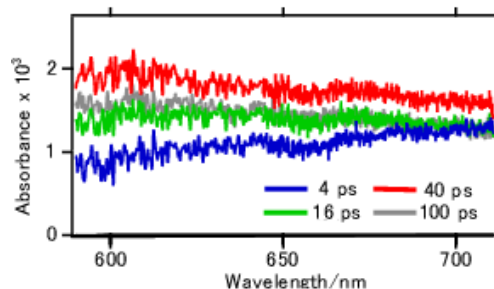


図 1. 大気中で測定した BiVO_4 の過渡吸収スペクトル

よって粒子表面付近の電子が消費されるため、再結合による正孔の減少速度が遅くなると考えられる。プローブ波長 633 nm においては Fe^{3+} が存在する場合にのみ過渡吸収の減衰が遅くなっているため 633 nm では正孔を観測していると考えられる。そこで 633 nm で観測した正孔が表面、あるいはバルクのどちらに由来するかが問題となる。プローブ波長 850 nm において同様の測定を行ったところ環境依存性は見られなかった。このことから 850 nm では表面に比べ環境による影響を受けにくいバルクに存在する電荷を観測していると考えられる。633 nm で観測した正孔がバルク由来だと仮定すると 850 nm 同様に環境依存性が見られないと考えられるため、633 nm において観測したのは粒子表面付近にトラップされた正孔であると考えられる。以上から 700 nm 以下のプローブ波長で観測された電荷トラップは粒子表面への正孔の移動過程であると考えられる。

さらに大気中で測定した励起後 3 ps 以内の過渡吸収の時間変化を図 4 に示す。表面正孔トラップ準位が関与する遷移のある波長領域においては図に示す通り、励起直後の過渡吸収の立ち上がり部分に振動成分が重畳していた。これは励起パルスによる電子遷移によって BiVO_4 表面のフォノンがコヒーレントに励起され、正孔の表面への移動に伴ってそこに局在したフォノンが観測されたものと考えられる。観測されたフォノンの振動数を BiVO_4 のバルクフォノンの振動数と比較すると、振動数 60 cm^{-1} 付近の主成分は Bi^{3+} と VO_4^{3-} の外部振動モードと帰属される。さらに低波数側にはバルクフォノンにない振動数成分も観測され、これは表面の正孔トラップサイト特有の格子振動由来であると考えられる。

【参考文献】

[1] H. Kato et al., *Chem. Lett.*, **33**, 1348 (2004)

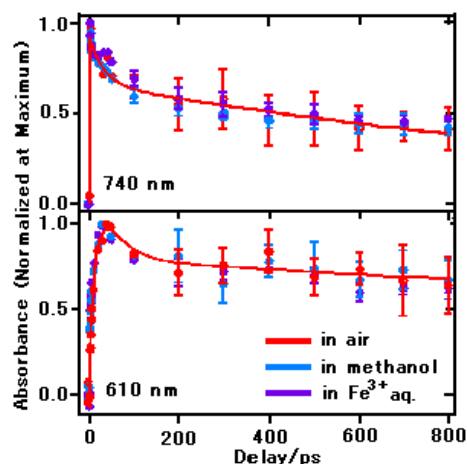


図 2. 740 nm(上)と 610 nm(下)における 800 ps までの過渡吸収

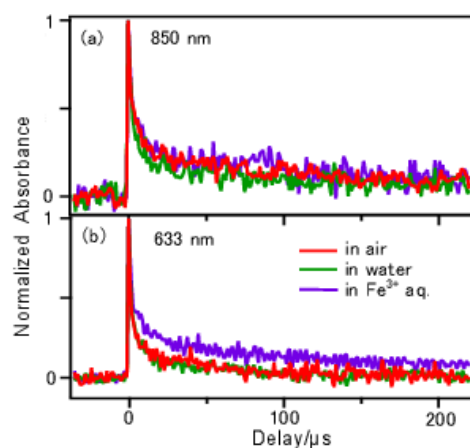


図 3. 850 nm(上)と 633 nm(下)におけるマイクロ秒領域の過渡吸収

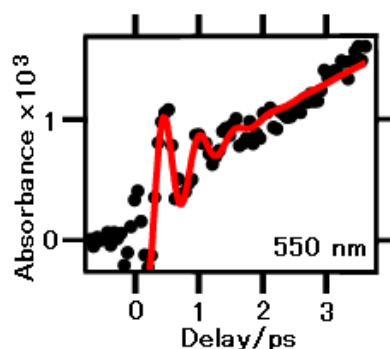


図 4. 550 nm における大気中で測定した励起光入射後 3 ps 以内の過渡吸収