

3B-07

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および触媒活性における助触媒効果

(京都大院・理¹、東理大・理²) ○藪田光教¹、高山大鑑²、渡邊一也¹、工藤昭彦²、杉本敏樹¹、松本吉泰¹

Effects of cocatalyst on carrier dynamics and photocatalytic activity of $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ for water splitting

(Kyoto U.¹, Tokyo U. of Science²) ○Mitsunori Yabuta¹, Tomoaki Takayama², Kazuya Watanabe¹, Akihiko Kudo², Toshiki Sugimoto¹, 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注目を集めている。この反応機構の解明に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が、過渡吸収分光法により広く研究されている[1]。

光触媒活性は、しばしば助触媒の担持により大きく増強され、この活性増強は助触媒への励起電子の移動による電荷分離の促進と電荷再結合の抑制に起因すると考えられている。紫外光応答型水分解光触媒 $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (以下 BLT) は、助触媒として NiO を担持することで活性が 1 桁以上増加し、助触媒の活性化処理を施すとさらに 1 桁以上増加する [2] (以下、助触媒なしの BLT を bare BLT、助触媒として NiO を担持したものを NiO/BLT、活性化処理を施したものを NiO_x/BLT と表記)。この活性向上には、助触媒への電子移動効率が大きく寄与していると考えられるが、この電子ダイナミクスを実験的に明らかにした例はない。また、この触媒における水の酸化還元反応が進行する特性時間も不明である。

そこで本研究では、拡散反射過渡吸収分光法により、BLT のキャリアダイナミクスの助触媒担持依存性、および触媒を取り巻く化学環境依存性を調べた。すなわち、空気中でのキャリアダイナミクスの助触媒の有無に起因する相違から、助触媒への電子移動の時間領域を割り出し、活性化による触媒活性変化の要因を推定した。また、 NiO_x/BLT の水中での測定結果を空気中と比較することで、水への電荷移動の特性時間も推定した。

【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。プローブ光として CW レーザー光(400 nm, 633 nm)、ハロゲンランプ、およびパルスレーザー光(400 nm, 645 nm, 2500 cm^{-1} , パルス幅 200 fs)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】 2500 cm^{-1} の光をプローブとした空気中の BLT 過渡吸収時間変化の助触媒担持依存性を図 1(a)に示す。NiO/BLT の時間変化は bare BLT とほぼ変わらないのに対し、 NiO_x/BLT は、500 fs 程度の時定数の減衰成分が顕著に増大した。 TiO_2 などの酸化物光触媒[3]と同様、BLT においても赤外領域の過渡吸収が主に BLT 伝導帯内の電子に帰属されると仮定すると、この減衰挙動の違いは、500 fs 程度の時定数で BLT から NiO_x へ電子が移動するのに対し、NiO へは電子

が効率的に移動しないことを示している。これは、助触媒の活性化により NiO_x が電子を蓄える役割を有効に果たし、その結果、反応効率を格段に向上させていることを示唆している。一方、図 1(b) に示すように、400 nm の光をプローブとした場合、上記の時間領域における助触媒担持依存性は見られなかった。これは、生成された電子は 400 nm に吸収を持たないことを意味する。

さらに、10 ms にわたる時間範囲での 400 nm プローブ過渡吸収時間変化の助触媒担持および環境依存性を調べたところ、図 2 のように大きな依存性が見られた。空気中における過渡吸収の減衰が助触媒担持により大幅に抑制されることは、400 nm の過渡吸収が正孔によるものであり、助触媒への電子移動により電荷再結合の効率が著しく低下したことを示している。また、 NiO_x/BLT の過渡吸収時間変化の空気中と水中との差は、水の酸化還元反応の影響である。そこで、BLT と NiO_x との間の電子移動における迅速な平衡と、電子、および正孔のトラップ状態を考慮

したキャリアの速度論モデルにより図 2 のデータをフィットした。その結果、助触媒に移動した電子による水の還元が 0.2~1 μs 程度から顕著になり、これについて正孔による水の酸化が 10 μs 程度から顕著に起き、酸化・還元反応は量論的に進行するという結論を得た。

最後に 633 nm プローブにおいては、400 nm プローブにみられた助触媒担持依存性および環境依存性はほとんど観測されなかった。これは 633 nm での過渡吸収がバルク内に局在した電荷によるものであり、表面近傍の変調の影響を受けにくいためと考えられる。

【参考文献】

- [1] A. Fujishima et al., Surf. Sci. Rep., **63**, 515 (2008).
- [2] Y. Miseki et al., Energy Environ. Sci., **2**, 306 (2009).
- [3] A. Yamakata, et al., Chem. Phys. Lett., **333**, 271 (2001).

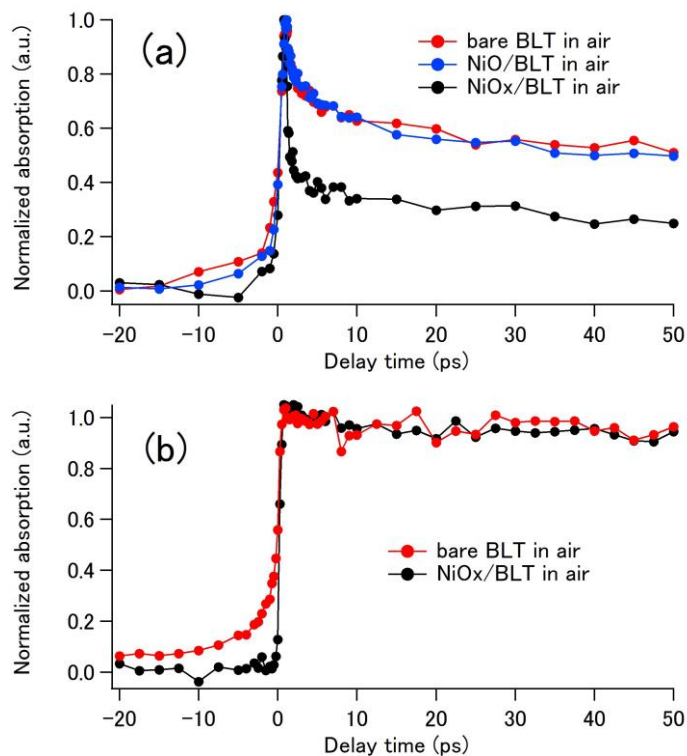


図 1 空気中の BLT 過渡吸収時間変化の助触媒担持依存性 (a) 2500cm⁻¹プローブ (b) 400 nm プローブ

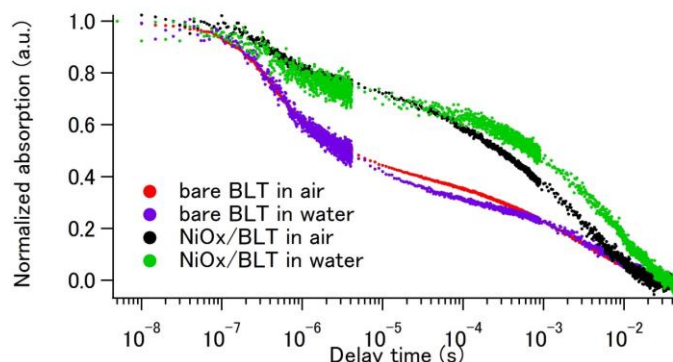


図 2 400 nm プローブ BLT 過渡吸収時間変化の助触媒担持・環境依存性