

光触媒に担持した助触媒への電子移動と正孔移動

(豊田工大¹・JST さきがけ²・東大³) ○山方 啓^{1,2}・久保田純³・堂免一成³

Electron- and hole-transfer to the cocatalysts on photocatalysts

(Toyota Tech. Inst.,¹ JST/PRESTO,² Univ. Tokyo³) Akira Yamakata,^{1,2} Jun Kubota,³ Kazunari Domen³

【序】エネルギー問題や環境問題を解決するために太陽光を用いて水を分解して水素を製造できる光触媒が注目されている。この光触媒の活性を向上させるのに有効な方法の一つは助触媒を担持することである。Pt や NiO は水素発生を促進し、IrO₂ や CoO_x は酸素発生を促進することが知られている。これらの助触媒はそれぞれ光励起電子と正孔を捕捉し、水素発生と酸素発生 of 過電圧を下げる役割をすると考えられている。しかし、助触媒を担持した際の光励起キャリアーの動きはまだよく分かっていない。そこで、本研究では光励起電子や正孔の動きを調べることができる時間分解分光測定 [1-3] をもちいて、触媒担体から助触媒への電荷移動過程を調べた。ここでは、可視光を用いて約 30% の量子効率で水を酸化できる LaTiO₂N [4] に Pt や CoO_x を担持して、光励起キャリアーの減衰過程を調べた。

【実験】LaTiO₂N は La₂Ti₂O₇ を NH₃ 気流下、1223 K で 15 h 加熱することで調製した。また、助触媒の Pt と CoO_x はそれぞれ H₂PtCl₆ と Co(NO₃)₂ を含浸法で担持させた後に、還元・酸化処理を行うことで調製した。時間分解分光測定は LaTiO₂N に 355 nm のレーザーパルス (6 ns, 0.1 Hz) を照射し、光励起電子や正孔による可視域から赤外域 (25000~1000 cm⁻¹, 400~10000 nm) に及ぶ過渡吸収を自作の装置 [1-3] を用いて測定した。また、フェムト秒時間分解装置を用いて電子移動・正孔移動の初期過程も観察した。

【結果と考察】何も担持しない LaTiO₂N に 355 nm のレーザーパルスを照射すると、図 1A に示すように 17000 cm⁻¹ と 6000 cm⁻¹ にブロードな過渡吸収が観測された。これらはそれぞれ正孔とトラップ電子に帰属される。この触媒に水素発生助触媒の Pt と酸素発生助触媒の CoO_x を担持して測定したスペクトルが図 1B と C である。Pt を担持すると、正孔の数がわずかに増加しトラップ電子の数がわずかに減少することがわかった。一方、CoO_x を担持すると、正孔の数が著しく減り、トラップ電子の数は著しく増加することが分かった。

次に、光励起電子と正孔の減衰過程を詳細に調べた結果を図 2 と 3 に示す。自由電子の動きは 20000 cm⁻¹ の吸収変化から追跡した。その結果、Pt を 0.5wt% 担持すると、正孔 (17000 cm⁻¹) の減衰がわずかに遅くなるが、担持量を増やすとわずかに減少する傾向が観察された。また、自由電子の減衰速度は Pt を担持することで著し

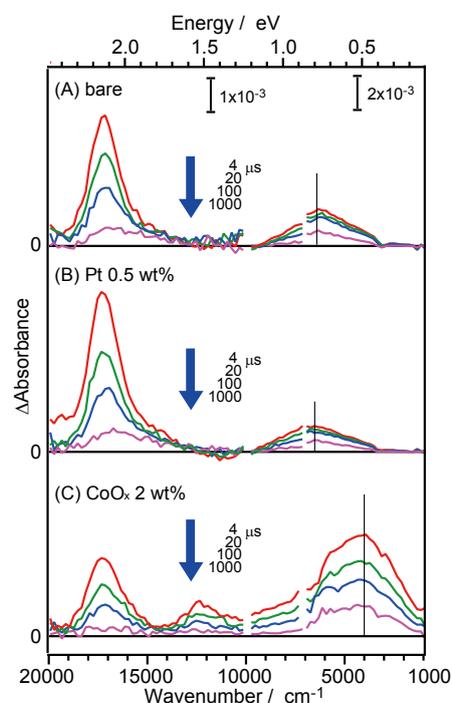


図 1. LaTiO₂N のバンドギャップを励起して測定した過渡吸収スペクトル

く加速されることが分かった。この結果は、光励起電子が LaTiO_2N から Pt に移動し、再結合が抑制されることを示している。

次に、 CoO_x を担持して調べた結果を図 3 に示す。 CoO_x を担持すると、正孔の減衰が促進され、電子の寿命が著しく長くなることが分かった。これは、正孔が CoO_x に捕捉されることで電子と正孔が空間的に分離され、再結合が抑制されたことを示している。ここで図 2C のスペクトルを見ると、 CoO_x の担持によって、 13000 cm^{-1} に新しいピークが出現することがわかる。Co が二価から三価に酸化されると、この付近の吸収が増加することが分かっている。したがって、スペクトル形状の変化からも CoO_x に正孔が移動することが確認できた。

次に、Pt や CoO_x への電子移動と正孔移動の初期過程をフェムト秒時間分解分光装置を用いて調べた(図 4)。Pt を 0.5 ~ 2wt% 担持しても、正孔と電子の減衰速度は 0~1000 ps においていずれも変化しないことがわかった。この結果は、図 2 で明らかにしたように、Pt への電子移動速度は非常に遅いことを支持している。一方、 CoO_x を担持すると、0 ps における電子と正孔の生成量は同じであるが、数ピコ秒以内に正孔の減衰速度が速くなり、電子の減衰速度は逆に遅くなることわかった。これらの結果は、 CoO_x への正孔移動は数ピコ秒以内に起こっていることを示している。 LaTiO_2N に Pt を担持しても水素生成活性はそれほど向上しないが CoO_x を担持すると酸素生成活性は著しく向上する。助触媒への電子移動・正孔移動の速さと効率が定常反応活性と良い相関があることがわかった。

References

- [1] A. Yamakata, T. Ishibashi, H. Onishi, *J. Phys. Chem. B* **105**, 7258 (2001).
- [2] A. Yamakata, M. Yoshida, J. Kubota, M. Osawa, K. Domen, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 11351 (2011).
- [3] A. Yamakata, E. Soeta, T. Ishiyama, M. Osawa, A. Morita, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 15033 (2013).
- [4] F. Zhang, A. Yamakata, K. Maeda, Y. Moriya, T. Takata, J. Kubota, K. Teshima, S. Oishi, K. Domen, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 8348 (2012).

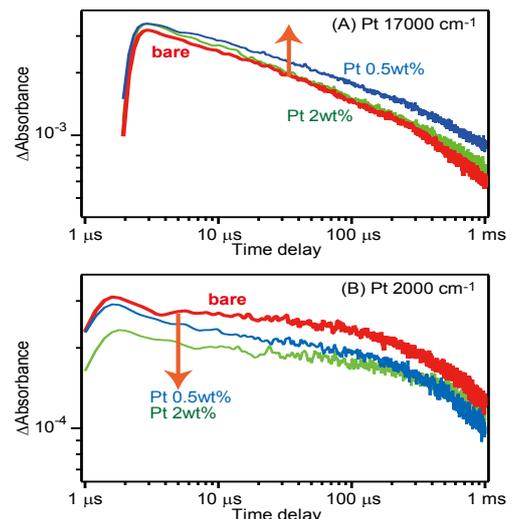


図 2. Pt を担持した LaTiO_2N の正孔と電子の減衰過程

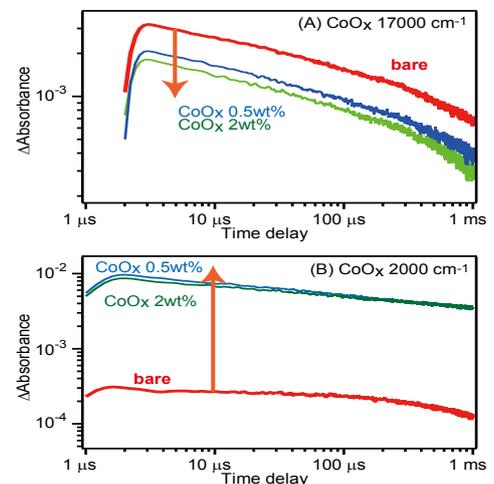


図 3. CoO_x を担持した LaTiO_2N の正孔と電子の減衰過程

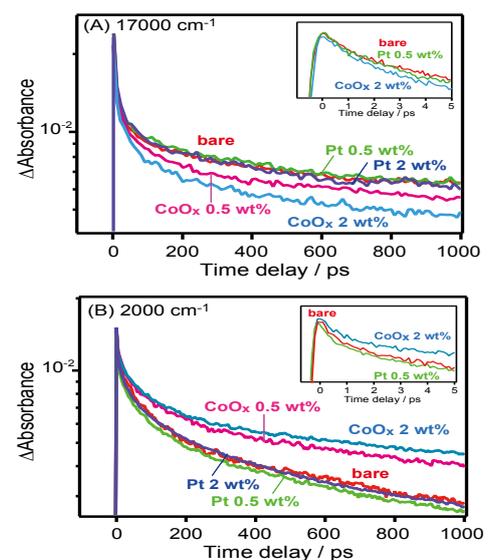


図 4. Pt あるいは CoO_x を担持した LaTiO_2N のピコ秒領域における正孔と電子の減衰過程