

光照射による BiVO_4 単結晶と $\text{Ru/SrTiO}_3\text{:Rh}$ 粒子の会合体形成と 励起キャリア寿命への影響

(京大院・理¹, 東京理科大・理²) ○武田惇弘¹, 則岡慎平¹, 杉本敏樹¹, 渡邊一也¹,
工藤昭彦², 松本吉泰¹

Aggregation of BiVO_4 single crystal with $\text{Ru/SrTiO}_3\text{:Rh}$ particles by light irradiation and its effect on carrier dynamics

(¹Graduate School of Science, Kyoto University. ²Faculty of Science, Tokyo University of
Science.) ○Atsuhiko Takeda¹, Shinpei Norioka¹, Toshiki Sugimoto¹,
Kazuya Watanabe¹, Akihiko Kudo², Yoshiyasu Matumoto¹

【序】 BiVO_4 は可視光照射により水を分解して酸素を発生できる光触媒で、水素発生能のある光触媒と組み合わせて Z-スキーム (図 1) を構築することにより可視光照射で水の完全分解が可能である。通常の Z-スキームでは酸化・還元反応に直接関与しないキャリアを、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ などを媒介させて消費しながら全体の触媒反応を進行させる必要がある。一方、 BiVO_4 は水素発生能のある $\text{Ru/SrTiO}_3\text{:Rh}$ 粒子と単純な物理接触をさせることにより水の完全分解を起こせることが報告されており[1]、人類の夢である「人工光合成」を実現できる系として注目を集めている[2]。しかし、 BiVO_4 と $\text{Ru/SrTiO}_3\text{:Rh}$ 粒子は純水中で共に表面が負に帯電しているため、pH 調整[1]や焼成[3]などにより会合体を形成する工夫が必要とされていた。

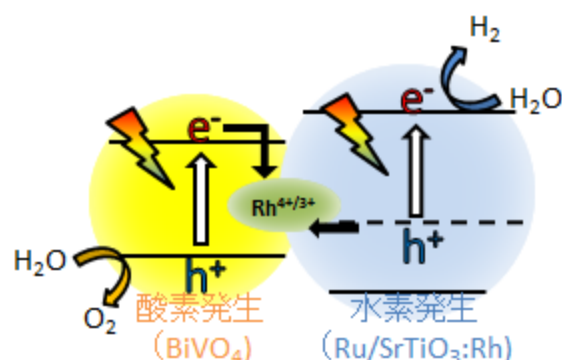


図 1: BiVO_4 と $\text{Ru/SrTiO}_3\text{:Rh}$ による Z-スキーム系のエネルギーダイアグラム

また、 BiVO_4 単結晶における反応性には面方位依存性があることが知られており、(010) 面で還元、(110) 面で酸化反応が起きると考えられている[4]。この面方位依存性は逆反応を防ぐうえで極めて重要であり、粒子内に電子と正孔を空間的に分離する機構が内在していることが予想される。しかし、このような微視的機構の解明は従来の粉末試料全体を対象とした研究では困難であり、触媒単一粒子に注目した高い空間分解能を有した測定が有効である。

そこで、本研究では純水中において pH 調整なしでも光照射により BiVO_4 と $\text{Ru/SrTiO}_3\text{:Rh}$ の会合体を形成できることを示すとともに、その会合体に対して顕微過渡吸収測定を行うことで、 BiVO_4 単結晶内におけるキャリア寿命の面方位依存性と会合体形成がこれに及ぼす影響を明らかにした。

【実験】 $\text{Ru/SrTiO}_3\text{:Rh}$ あるいはシリカ粒子を懸濁させた水中で空間的に固定された BiVO_4 に 400 nm CW レーザーを照射し、粒子の凝集、および会合挙動を光学顕微鏡により観察した。また、水に浸漬した BiVO_4 単結晶、及びこれと $\text{Ru/SrTiO}_3\text{:Rh}$ の会合体について 532 nm のナノ秒パルス

スレーザーをポンプ光、633 nm の定常光をプローブ光として顕微過渡吸収測定を行った。633 nm の過渡吸収は正孔の吸収に帰属されている[5]。注目する BiVO_4 単粒子に励起光をほぼ均一に照射し、プローブ光を 100 倍対物レンズで絞ることで $1 \mu\text{m}^2$ 程度の分解能で局所的な正孔密度減衰過程を観測した。ステージ操作でサンプルを移動することによって BiVO_4 単粒子全体にわたる過渡吸収マッピングを行った。

【結果と考察】(1) 光誘起会合： $\text{Ru/SrTiO}_3\text{:Rh}$ 粒子は照射により BiVO_4 と会合体を形成したが、シリカ粒子は BiVO_4 周辺に集まるだけで会合現象は観測されなかった (図 2)。また、粒子の会合は BiVO_4 単結晶の(110) 面でのみ観測された。このことから、長距離的な凝集はレーザー照射

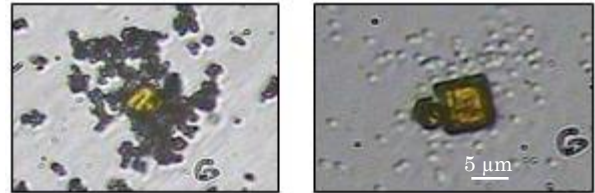


図 2：(左) BiVO_4 と $\text{Ru/SrTiO}_3\text{:Rh}$ 粒子 (右) BiVO_4 とシリカ粒子の凝集・会合

により BiVO_4 が温められて発生した水の対流によるものであり、 $\text{Ru/SrTiO}_3\text{:Rh}$ との会合は光励起により帯電した BiVO_4 と $\text{Ru/SrTiO}_3\text{:Rh}$ 粒子間の静電力に起因するものと考えられる。すなわち、還元面である(010) 面には電子が蓄積しているために表面が負に帯電している $\text{Ru/SrTiO}_3\text{:Rh}$ との反発が起こる一方、(110) 面には正孔が蓄積しており $\text{Ru/SrTiO}_3\text{:Rh}$ との間に引力が働くためだと考えられる。

(2) 顕微過渡吸収：会合体形成前後において顕微過渡吸収測定により正孔寿命のマッピングを行った結果を図 3 に示す。会合体形成の前後どちらにおいても(010) 面よりも(110) 面で正孔寿命が長いという結果が得られた。これは正孔のトラップサイトが(010) 面よりも(110) 面により多く存在していることを示唆しており、先行研究[4, 6]の結果と一致する。また、会合体形成により粒子全体にわたって正孔の長寿命化が観測された。これは会合体形成によって BiVO_4 内で生成された電子が $\text{Ru/SrTiO}_3\text{:Rh}$ に移動し、 BiVO_4 内における励起キャリアの再結合速度の低下が起きたためだと考えられる。

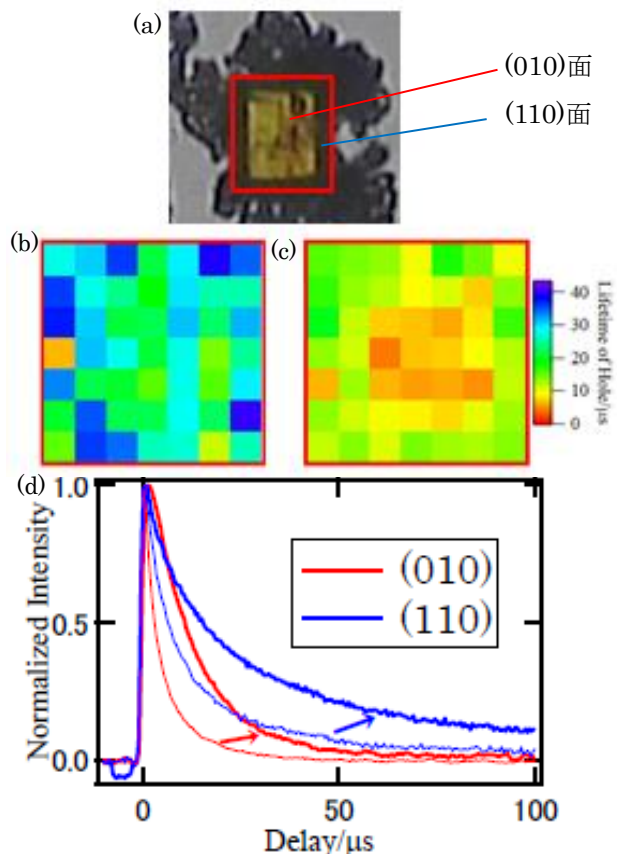


図 3：(a) BiVO_4 と $\text{Ru/SrTiO}_3\text{:Rh}$ の会合体 (b) 会合体の正孔寿命マッピング (c) BiVO_4 単粒子の正孔寿命マッピング (d) 代表的な点での過渡吸収測定結果。細線は単粒子、太線は会合体における測定結果を示す。

【参考文献】[1]Y. Sasaki et al., *J. Phys.*

Chem. C, **113**, 17536 (2009), [2]A. Kudo and Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 253

(2009), [3]Q. Jia et al., *Chem. Sci.*, **5**,

1513 (2014), [4]R. Li et al., *Nat Commun*, **4**, 1432 (2013), [5]N. Aiga et al., *J. Phys. Chem. C*,

117, 9881 (2013), [6]T. Tachikawa et al., *ACS Catal.*, **6**, 2250 (2016).