

1D15

時間分解可視赤外分光法を用いた粉末酸化チタンのキャリアダイナミクス

(豊田工大¹・JST さきがけ²) ○山方 啓^{1,2}・Junie Jhon M. Vequizo¹, 松永 大典¹

Behavior of photogenerated charge carriers on powder TiO₂ photocatalysts studied by Time-resolved Vis-IR absorption spectroscopy

(Toyota Tech. Inst.,¹ JST/PRESTO²) Akira Yamakata,^{1,2} Junie J. M. Vequizo,¹ Hironori Matsunaga¹

【序】TiO₂にはアナターゼとルチル、ブルッカイトがあり、これらは光触媒として広く用いられている。一般にアナターゼはルチルよりも光触媒活性が高く、特に水や酸素の還元の高い活性を示すことが知られている。一方、ルチルはアナターゼより水の酸化に高い活性を有している。しかし、その理由はまだ十分に解明されていない。光触媒活性は、半導体のバンドギャップを励起して生成した光励起電子や正孔のエネルギー状態とそれらの動きに支配される。したがって、活性の違いを理解するためには、電子や正孔の動きの違いを理解する必要がある。そこで本研究では、時間分解可視近赤外中赤外分光法を用いて、TiO₂粉末のアナターゼとルチルにおける電子と正孔の挙動を調べた¹⁾。単結晶を用いた同様な研究はすでにいくつか報告があり、“アナターゼはルチルより電子と正孔の再結合速度が遅い”と結論されている。しかし、粉末には多くの欠陥が存在し、この欠陥が光励起キャリアの挙動を支配している²⁾。したがって、光触媒について理解するためには、粉末の欠陥におけるキャリアの挙動を理解する必要がある。そこで本研究では、アナターゼとルチル粉末に形成された欠陥における光励起キャリアの挙動の違いを詳しく調べた。

【実験】TiO₂粉末は、触媒学会から提供された参照触媒を用いた。アナターゼ粉末には、TIO-10(A)(粒径：15 nm、表面積：100 m² g⁻¹)と TIO-1(A)(粒径：21 nm、表面積：73 m² g⁻¹)を用いた。また、ルチル粉末には、TIO-6(R)(粒径：15 nm、表面積：100 m² g⁻¹)と TIO-3(R)(粒径：40 nm、表面積：40 m² g⁻¹)を用いた。これらの粉末はCaF₂基板上に固定し、このサンプルプレートを反応雰囲気制御できる分光セルに設置して過渡吸収測定を行った³⁾。

【結果と考察】まず、アナターゼ粉末 TIO-10(A)に 355 nm のレーザーパルス照射して測定した過渡吸収スペクトルを Fig. 1 に示す。TiO₂のバンドギャップを励起すると、25,000~1,000 cm⁻¹の全体にブロードな吸収が観測された。特に、18,000 cm⁻¹付近にピークを持ち 10,000 cm⁻¹まで続くブロードな吸収と、4,000 cm⁻¹以下には低波数になるにつれ吸収強度が大きくなる特徴的な二つの吸収バンドが観察された。4,000 cm⁻¹以下に観察される右肩上がりの吸収は、伝導帯内に生成した自由電子のバンド内遷移、あるいは、伝導帯のすぐ下に形成された浅い表面準位から伝導帯への電子遷移に帰属されている。一方、25,000~10,000 cm⁻¹に観察されるブロードな吸収は深くトラップされた電子や正孔に帰属される。この吸収の詳細な帰属は、気相に反応ガスを導入し、その減衰過程を解析することで確認することができた¹⁾。

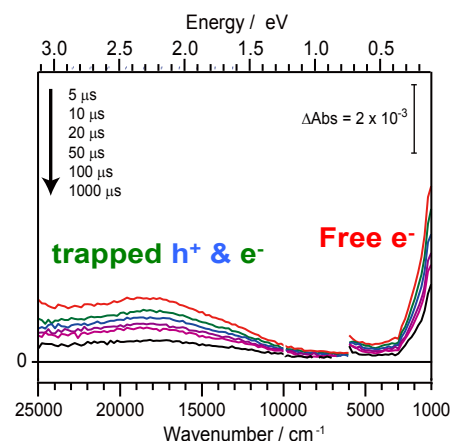


Fig. 1 Transient absorption spectra of anatase TiO₂ powder (TIO-10) irradiated by UV laser pulses (355 nm, 6-ns duration, 0.5 mJ per pulse, and 5 Hz).

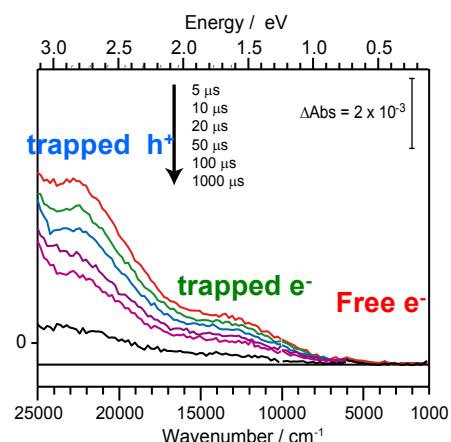


Fig. 2 Transient absorption spectra of rutile TiO₂ powder (TIO-6) irradiated by UV laser pulses (355 nm, 6-ns duration, 0.5 mJ per pulse, and 5 Hz).

次に、ルチル粉末 TIO-6(R)を用いて同様な実験を行った。まず、TIO-6(R)に 355 nm の紫外光レーザーパルスを照射して測定した過渡吸収スペクトルを Fig. 2 に示す。この図を見て分かるように、過渡吸収スペクトルの形状は、アナターゼ粉末とは全く異なる。22000 cm^{-1} (455 nm) と 13000 cm^{-1} (769 nm) 付近のブロードな吸収はそれぞれ正孔とトラップ電子に帰属された¹⁾。そして、最も大きな違いはアナターゼ粉末で強く現れた 4000 cm^{-1} 以下の自由電子に帰属される吸収がほとんど観察されないことである。この結果は、ルチル粉末の場合、マイクロ秒領域に残存する自由電子の数はアナターゼ粉末と比べて極端に少ないことを意味している。

次にアナターゼ粉末とルチル粉末における自由電子とトラップ電子、正孔の減衰過程を比較するためにフェムト秒領域におけるこれらの減衰過程を調べた。2000、14300、22000 cm^{-1} における減衰曲線を 0 ps で規格化した結果を Fig. 3 に示す。その結果、アナターゼ粉末の場合には、TIO-1(A)と TIO-10(A)は、いずれにおいてもこの三つの曲線はほぼ重なっており、自由電子とトラップ電子、正孔はほぼ同じような速度で減衰することがわかる。しかし、ルチル粉末の場合(TIO-3(R)と TIO-6(R))には、トラップ電子と正孔の減衰速度はほぼ同じであるのに対して自由電子が極端に速く減衰する。つまり、ルチル粉末において自由電子の減衰速度が速い原因は再結合速度が速いのではなく、自由電子が深い欠陥準位にトラップされる速度が速いことを意味している。

アナターゼ粉末とルチル粉末の光触媒活性の違いは、Fig. 4 に示すように欠陥準位の深さの違いで説明することができる¹⁾。アナターゼの場合、欠陥準位の深さは Fig. 1 の吸収端 (< 1000 cm^{-1} , ~0.1 eV) より伝導帯下端から 0.1 eV 以下と求められた。一方、ルチルの場合には Fig. 2 の吸収端 (>7000 nm , ~0.9 eV) より 0.9 eV 以上もあることがわかる。つまり、アナターゼの自由電子とトラップ電子は熱平衡にあり、その寿命は 1 ms 以上あるのに対し、ルチル粉末の場合、自由電子は数 ps 以内に大部分が深くトラップされマイクロ秒領域ではほとんど残存していない。自由電子は、深くトラップされた電子より高い反応活性を有するのでアナターゼ粉末はルチル粉末より高い還元活性を有していると説明することができる。

一方、電子が深くトラップされると再結合が抑制される。その結果、Fig. 1 と 2 を比べて見て分かるようにマイクロ秒領域における正孔の残存数はアナターゼ粉末よりルチル粉末の方が多い。水の 4 電子酸化反応のような多電子酸化反応では、正孔の残存数が活性を支配する。そのため、正孔の残存数が多いルチル粉末がアナターゼ粉末より、高い水の酸化活性を有していると考えられる。つまり、粉末粒子表面に存在する欠陥準位の違いが、アナターゼ粉末とルチル粉末の還元活性と酸化活性の違いを支配していることが分かった。

- 1) A. Yamakata, J. J. M. Vequizo and H. Matsunaga, *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119**, 24538.
- 2) A. Yamakata, J. J. M. Vequizo and M. Kawaguchi, *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119**, 1880.
- 3) A. Yamakata, M. Kawaguchi, N. Nishimura, T. Minegishi, J. Kubota and K. Domen, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 23897.

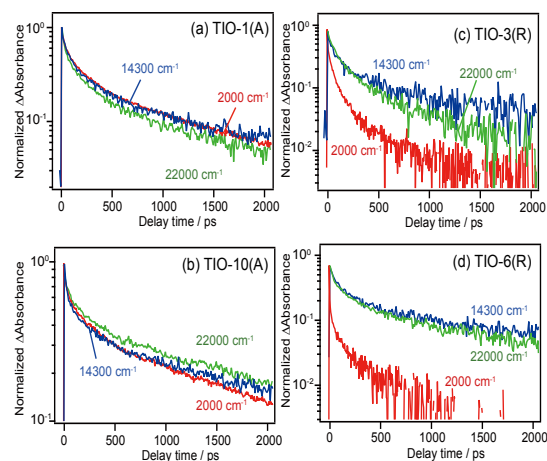


Fig. 3 Normalized transient decays of electrons and holes in TIO-1(A), TIO-10(A), TIO-3(R), and TIO-6(R), measured in vacuum and probed at 2000, 14300, and 22000 cm^{-1} .

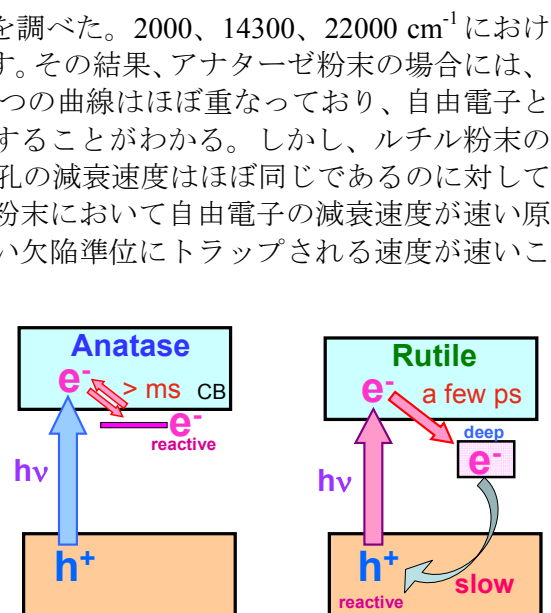


Fig. 4 Difference of the depth of the electron-traps causes curious behaviors of photogenerated electrons and holes on anatase and rutile TiO_2 powders.