

## 光触媒粒子における電子のトラップ過程と蓄積過程

<sup>1</sup>豊田工大院工

○山方 啓<sup>1</sup>, Junie Jhon M. Vequizo<sup>1</sup>, 岡村 翔<sup>1</sup>, 白木 恭平<sup>1</sup>

### Trapping and Accumulating Processes of Photogenerated Electrons in Powder Photocatalysts

○Akira Yamakata<sup>1</sup>, Junie Jhon M. Vequizo<sup>1</sup>, Shou Okamura<sup>2</sup>, Kyohei Shiraki<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Graduate School of Engineering, Toyota Institute of Technology, Japan

#### 【Abstract】

The behavior of photogenerated charge carriers on anatase and rutile TiO<sub>2</sub> powders were investigated by time-resolved absorption spectroscopy. In the case of anatase TiO<sub>2</sub> powders, free electrons survive longer than ms, and cw-light irradiation causes accumulation of free electrons in a few seconds. However, in the case of rutile TiO<sub>2</sub>, most of the electrons are deeply trapped at the mid-gap states within a few ps. Cw-light irradiation rapidly increases the deeply trapped electrons but it takes hundreds of seconds for the accumulation of free electrons in rutile TiO<sub>2</sub> powders. The difference of accumulation processes of free electrons are caused by the difference in the depth of the mid-gap states between anatase and rutile.

#### 【序】

TiO<sub>2</sub>は光触媒として最も良く用いられている材料である。TiO<sub>2</sub>にはアナターゼとルチルがあり、一般にアナターゼは高い還元活性を有するが、ルチルは逆に高い酸化活性を示すことが知られている。我々は、これまでにフェムト秒からミリ秒領域で電子の減衰過程を調べたところ、バンドギャップを励起して伝導帯に励起した自由電子は、アナターゼの場合ミリ秒以上の長い寿命を有しているが、ルチルの場合、数 ps で深くトラップされることを見いだした[1]。自由電子はトラップ電子より高い反応活性を示すため、アナターゼは高い還元活性をしめすが、電子が深くトラップされると再結合速度が低下し、正孔の寿命が長くなるのでルチルは高い酸化活性を示すことを明らかにした[2]。つまり、ルチルとアナターゼとでは、電子トラップ準位が異なるので光触媒活性が異なることを明らかにした。しかし、露光時間が非常に短いレーザーパルス照射して生成した光励起キャリアの挙動と、連続光照射して定常的に励起される光励起キャリアの挙動は必ずしも同じではない。欠陥準位には電子が蓄積していくことが予想される。そこで今回は、可視域から中赤外域まで測定が可能な FT-IR を用いて、定常光照射しながら電子や正孔の減衰過程と蓄積過程を観察した。

#### 【実験方法】

実験には、触媒学会から提供されたアナターゼ型 TiO<sub>2</sub> 粉末 (TIO1, TIO10) とルチル型 TiO<sub>2</sub> 粉末 (TIO3, TIO6) を用いた。これらの粉末を CaF<sub>2</sub> 基板に固定し、分光セルに設置して時間分解分光測定を行った。フェムト秒からナノ秒領域の分光測定にはチタンサファイヤ再生増幅器 (Spectra Physics Solstice & TOPAS-Prime) をベースに用いたシステムを使い、マイクロ秒からミリ秒領域の測定にはナノ秒レーザー (Continuum, Surelite-II) をベースに用いたシステムを利用した。さらに、秒から時間領域の分光測定には FT-IR (Bruker, Vertex80) を用いた。いずれの装置も可視から中

赤外の時間分解分光測定を行うことができる。

### 【結果・考察】

アナターゼ型とルチル型  $\text{TiO}_2$  粉末に紫外光レーザーパルス (355 nm, 6 ns) を照射しマイクロ秒領域で測定した時間分解吸収スペクトルを Fig. 1 に示す。アナターゼの場合、 $3000\text{ cm}^{-1}$  以下に伝導帯に励起された自由電子のバンド内遷移に帰属される強い吸収が観察される[1]。しかし、ルチルの場合、 $3000\text{ cm}^{-1}$  以下の吸収は非常に弱く、代わりにトラップ電子による吸収とトラップ正孔に帰属される強い吸収がそれぞれ  $15000\sim 6000\text{ cm}^{-1}$  と  $15000\text{ cm}^{-1}$  以下に観察されている。この結果は、ルチルの場合、光励起電子の大部分は深いトラップ準位に束縛されることを示している[1,2]。

次に  $\text{TiO}_2$  粉末に LED ランプ (340 nm) からの定常光を照射しながら FT-IR スペクトルを測定した。アナターゼ型の場合、トラップ電子が吸収を与える  $15000\text{ cm}^{-1}$  の強度と自由電子が吸収を与える  $1000\text{ cm}^{-1}$  の強度は共に光照射後約 100 秒以内に急激に増加する。この結果は、アナターゼの場合欠陥準位に電子が貯まると同時に伝導帯にもすぐに電子が蓄積されることを意味している。一方、ルチル型の場合、 $15000\text{ cm}^{-1}$  に吸収を与える深いトラップ電子の吸収強度は約 10 秒以内に最大になる。しかし、 $1000\text{ cm}^{-1}$  に吸収を与える自由電子の場合、400 秒以上かけてゆっくりと増加することが分かった。この結果は、ルチルの場合、最初に励起された電子はまず欠陥準位にトラップされるが、その後も連続的に励起されると、欠陥準位から伝導帯まで電子が徐々に蓄積されることを意味している。

### 【結論】

本研究では、アナターゼとルチル型  $\text{TiO}_2$  粉末に定常光を照射して電子が蓄積されるプロセスを明らかにした。光を照射すると、まず深くトラップ準位から電子が蓄積され、その後ゆっくりと自由電子の数が増加することが分かった。特に深い電子トラップ準位を有するルチル  $\text{TiO}_2$  粉末では、自由電子の蓄積には数百秒という長い時間がかかることがわかった。

### 【参考文献】

- [1] A. Yamakata, J. J. M. Vequizo, and H. Matsunaga, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 24538.  
 [2] J. J. M. Vequizo, H. Matsunaga, T. Ishiku, S. Kamimura, T. Ohno, A. Yamakata, *ACS Catal.*, 7 (2017) 2644.

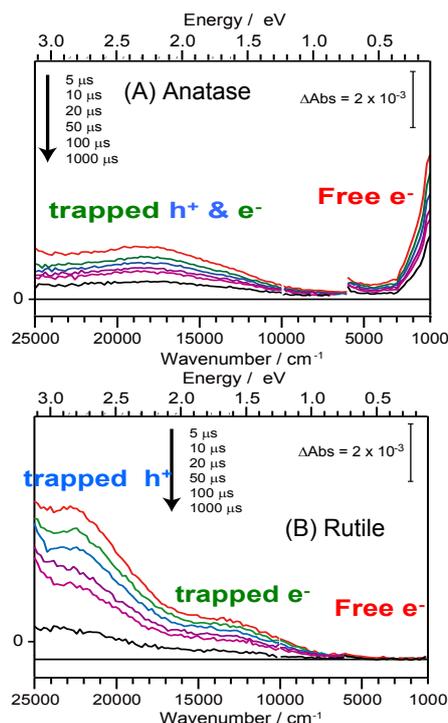


Fig. 1 Transient absorption spectra of anatase (A) and rutile (B)  $\text{TiO}_2$  powders photocatalysts excited by 355 nm (6 ns) laser pulses.

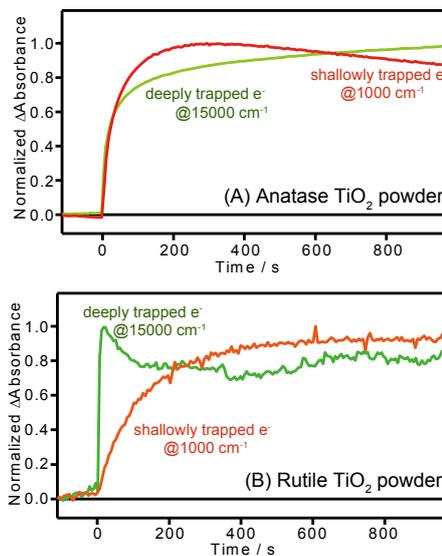


Fig. 2 Decay curves of transient absorption at  $15000$  and  $1000\text{ cm}^{-1}$  of anatase (A) and rutile (B)  $\text{TiO}_2$  powders irradiated by 340 nm cw-LED light.