

竹下 寛、佐々木 豊 ((株)三菱化学科学技術研究センター)  
山方 啓、石橋孝章、大西 洋 ((財)神奈川科学技術アカデミー)

【序】酸化チタンの酸素サイトを N,C,S などの元素で置換することにより、可視光応答性をもつ光触媒が作成できることがわかり注目を浴びている。<sup>1)</sup> ドーピングにより、バンドギャップ内に不純物準位が形成され、可視光の吸収が誘発されるが、その一方で不純物準位はキャリアの再結合中心としても働いてしまい、これは光触媒能にはマイナスとなる。このような光触媒中の励起キャリアを直接観測することは、単に科学的興味にとどまらず、光触媒の開発・改良を行っていく上で、たいへん重要である。光励起キャリアの動的挙動を直接捕らえるのに適した方法の一つとして赤外光領域の過渡吸収分光法がある。私達のグループでは 50ns から 1s にわたる広い時間域で、 $10^{-6}$  までの微小吸光度変化を検出できる高感度な時間分解赤外分光器を製作し、光触媒を含む様々な系に応用してきている。<sup>2)</sup> 本研究においては、このシステムで S,C 置換型酸化チタン中の光励起キャリアの挙動を観察することを試みた。

【実験】TiS<sub>2</sub>, TiC を空気中で適当な温度でアニールすることにより、S,C 置換型酸化チタンが得られることが知られている。<sup>3)</sup> 本研究では、TiS<sub>2</sub>, TiC ((株)高純度化学研究所製)を純水中に分散させ、CaF<sub>2</sub> プレート上に展開し、これを電気炉中で 300-700 °C で焼成することにより測定用サンプルを得た。赤外過渡吸収測定は、励起源に Nd:YAG レーザー (10 ns pulse) の 2 倍波 (532 nm) または 3 倍波 (355 nm) を用い、既報の装置<sup>4)</sup>にて行った。

【結果と考察】TiS<sub>2</sub> 粉末を空気中で加熱処理すると徐々に O 元素が S 元素に取って代わるが、このとき処理温度・時間をコントロールして、適度に S 元素がドーピングされた TiO<sub>2</sub> を作製することができる。図 1 は TiS<sub>2</sub> をそれぞれ、300 °C で 30 分、500 °C で 30 分、600 °C で 2 時間焼成したときの UV-VIS 吸収スペクトルである。300 °C 焼成品では、まだかなりの部分が TiS の状態であり、逆に 600 °C 焼成品では、ほぼ完全に TiO<sub>2</sub> まで変わっていると判断される。500 °C 焼成品はこの中間状態であり、可視域にも若干の吸収を持つことから、可視光で光触媒能を持つと期待される。<sup>3)</sup>

図 2 は TiS<sub>2</sub> 500 °C 焼成品 (以下 S500 と表記) と 600 °C 焼成品 (以下 S600 と表記) を 355nm で励起したときの中赤外領域の過渡吸収スペクトルである。測定全領域にわたって構造のない過渡吸収が観測されるが、これは主として「伝導帯およびこれと熱平衡にあるトラップ準位に存在する電子の吸収」に帰属されることがわかっている。<sup>2)</sup>

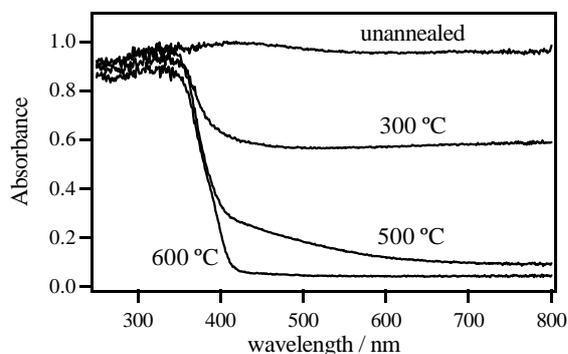


図 1 S ドープ TiO<sub>2</sub> の UV-VIS スペクトル

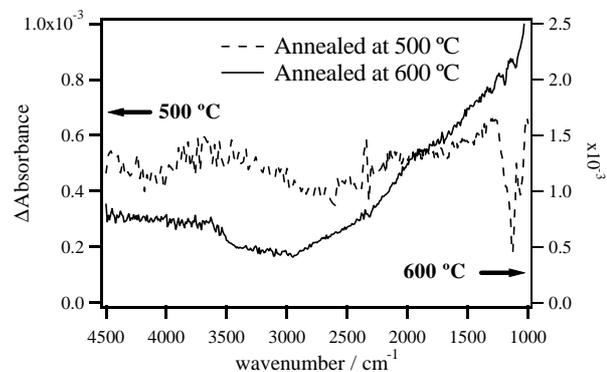


図 2 S ドープ TiO<sub>2</sub> の赤外過渡吸収スペクトル  
(紫外光励起)

図3はS500とS600で、励起光に532nmパルスを用いたときの $2000\text{ cm}^{-1}$ における過渡吸収の強度を比較したものである。S500ではS600に比べ、10分の1の励起光強度にも関わらず10倍程度の強度を持つ過渡吸収信号が観測された。これはS500ではS600に比べて、532nmの光を吸収して、電子が過渡吸収を与える伝導帯またはトラップ準位に励起される量のはるかに多い(約100倍)ことを示している。

次にこの過渡吸収を与える電子の挙動を調べるために、真空中および気体存在下で過渡吸収信号の減衰を調べた。図4は真空中、10Torr酸素存在下および10Torr水蒸気存在下で、S500を355nmのパルスで励起したときの過渡吸収信号の時間変化である。酸素導入により電子の減衰速度が速くなり、逆に水蒸気の導入により電子の減衰が遅くなっていることがわかる。TiO<sub>2</sub>の場合から類推すると、酸素導入による減衰速度の増加は、酸素分子による電子の消費、また水蒸気導入による減衰速度の減少は水分子(水酸基)によるホールの消費に起因すると考えられる。<sup>2b)</sup> 一方、図5は図4と同様の実験を532nm励起で行ったときの結果である。水蒸気導入のときに、非常に遅い領域でわずかに電子の減衰が遅くなっていることを除くと、気体を導入しても電子の減衰はほとんど変化していない。これは気体への電子・ホールの移動があまり起こっていないことを意味する。図4,5の実験結果は、S500は532nm励起では355nm励起時に比べ、生じる光励起キャリアの触媒活性がかなり低下することを示している。このような励起波長によるキャリアの挙動の違いと光触媒能を結びつけることのために、色素の分解によるS500の光触媒特性の波長依存性を現在測定中であり、討論会で報告する予定である。またTiCから作製した、Cドーピングした酸化チタンの実験結果についても合わせて報告する。

- 【文献】 1. 例えば R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, *Science* **293**, 269 (2001).  
 2. 例えば (a) A. Yamakata, T. Ishibashi, H. Onishi, *Chem. Phys. Lett.* **333**, 271 (2001). (b) A. Yamakata, T. Ishibashi, H. Onishi, *J. Phys. Chem. B* **105**, 7258 (2001). (c) K. Takeshita et al. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 4156 (2003).  
 3. T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh, K. Asai, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 454 (2002).  
 4. K. Iwata, H. Hamaguchi, *Appl. Spectrosc.* **44**, 1431 (1990).

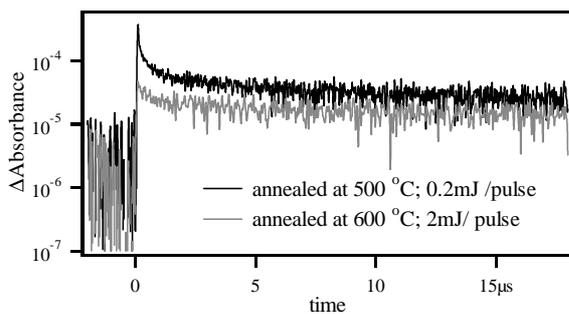


図3 可視光応答性比較

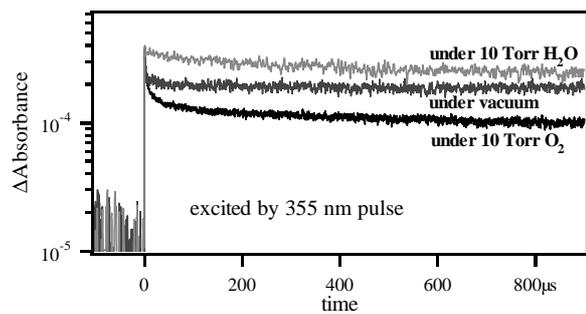


図4 真空・気体存在下での decay 比較 (紫外光励起)

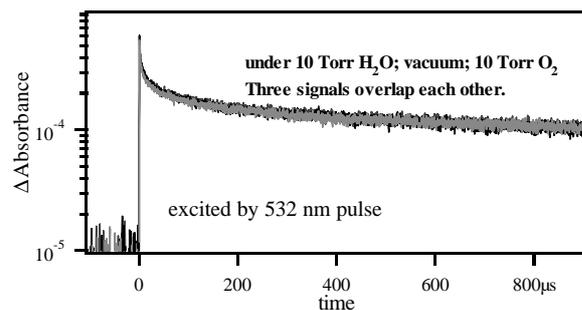


図5A 真空・気体存在下での decay 比較 (可視光励起)

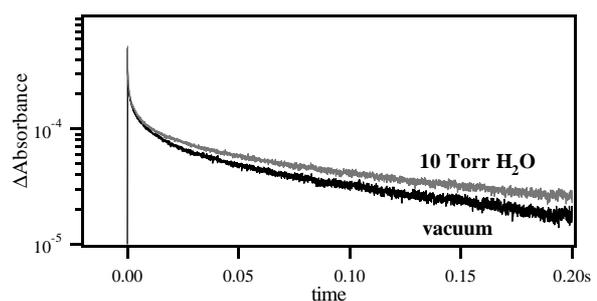


図5B 5Aを長い時間スケールまで拡張