

識別番号 P 7 2012 年度完了学内共同研究
研究課題 光触媒のメカニズムの探求—光励起キャリアダイナミクスを通じた研究—
研究代表者 坂間弘（理工学部機能創造理工学科）
共同研究者 樺田英之（理工学部機能創造理工学科）
Summary The nature of photocatalysis was investigated by angle-resolved photoelectron spectroscopy and pump-probe time-resolved transient absorption measurement using white light. The high photocatalytic activity of anatase crystal was due to the specific valence band structures and dynamics of electrons and holes.

1. 研究の目的及び背景

光触媒は本多—藤嶋効果の発見を源としており、日本発の画期的科学技術として脚光を浴びてきた。地球環境あるいは地域環境を考える上で、有害化学汚染物質の分解・除去法を確立することは極めて重要な課題であるが、光触媒は関連技術の中でも最も有望な方法の 1 つとして認知され、その方面ですでに多くの実績を挙げてきた。

光触媒の代表的物質はいうまでもなく二酸化チタンである。二酸化チタンには 3 種類の結晶構造があることが知られているが（ルチル型、アナターゼ型、ブルッカイト型）、これらのうち光触媒として用いられているのはアナターゼ型の結晶である。

アナターゼ型結晶を用いた光触媒の応用研究は順調に進展している反面、光触媒のメカニズム解明などの基礎的な研究はそれに比べて大きく立ち遅れている。たとえば、アナターゼ型がルチル型に比べて光触媒活性が高い理由ですら解明されていない。

研究代表者は、これまで光触媒の研究を行ってきた過程で光触媒の本質を理解するには光学的測定が不可欠であるとの認識を持ってきた。そこで、光学的測定を使った研究をさらに格段に進展させるために、紫外ポンプ光で励起された電子・正孔対が時間とともにエネルギーを失っていく様子を幅広いスペクトルをもつプローブパルスで観測する実験（白色ポンプ・プローブ分光実験）を行うシステムを構築した。

2. 研究の方法・内容

- ① 光学的測定が可能な良質のアナターゼ型二酸化チタンの単結晶薄膜を得るため、パルスレーザー堆積法（PLD 法）にて、LSAO 基板上に化学両論的なエピタキシャル薄膜を成長した。すでに、STO や LAO 基板上への成長には成功しているが、これらは白色ポンプ・プローブ分光法の測定には適さないため、LSAO 基板上に成長させなければならない。基板が変わると成長の最適条件が変わるため、もう一度良質なエピタキシャル薄膜を得るための条件探索をやり直した。
- ② アナターゼ型二酸化チタンの単結晶薄膜の価電子バンド構造を角度分解光電子分光法（ARPES）で測定し、バンド構造の観点から光触媒のメカニズムに迫った。
- ③ 白色ポンプ・プローブ分光法の測定系を構築した。アナターゼ型二酸化チタンのバンドギャップは 385nm 近辺にあり、ポンプ光でバンド間励起を行うにはそれよりも短波長の光パルスを用意する必要がある。そこで、超短光パルス再生増幅器の出力光（波長 800nm）を二つにわけ、片方の光を音響光学変調器（AOM）に通したあと、非線形光学結晶（BBO）によって第二高調波（400nm）を発生させ、さらに非線形光学結晶（BBO）によって元の光との和周波混合を行って、267nm のポンプパルスを生成した。

また、超短光パルス再生増幅器のもう一つの出力光をサファイヤ基板に集光して、白色プローブパルスを発生させた。その際プローブ光のわずかな変化を幅広いスペクトル全体にわたって測定する必要がある。そのためこれまで共同研究者が単色や二色のポンプ・プローブ分光で行ってきた、フォトダイオードとロックインアンプの組み合わせによる測定は使えない。そこで、冷却CCD付き分光器を用い、試料に入射するポンプ光を音響光学変調器(AOM)でON/OFFしたときのCCDの画像の差分を測定した。分光器およびCCDの制御プログラムは共同研究者が作製した。

- ④ 作製した光学系を用いてルチル型単結晶およびアナターゼ型単結晶薄膜の紫外／白色ポンプ・プローブ測定を行った。特に可視領域での過渡スペクトルを、空気中とメタノール中で比較し、正孔と電子の信号を分離してそれぞれについてポンプ・プローブ測定を行った。同様の測定を近赤外領域でも行った。

3. 研究の成果

I. アナターゼ型二酸化チタンの価電子バンド構造

アナターゼ型二酸化チタンの価電子バンド構造を角度分解光電子分光法(ARPES)で求めた。高対称軸上の電子構造を表わすARPESスペクトルにおいては、02pとTi3d由来のバンド構造が $E_{\text{bin}} = 4\text{--}10\text{ eV}$ の領域で確認できる。

得られたARPESスペクトルによれば、アナターゼTiO₂の価電子バンドは2つの大きなピークと、その周辺にあるいくつかのピークで構成されている。これらのピークは大きく3つに分類され、最も浅いバンドは02p由来のP π バンド、最も深いバンドがTi e_gと02p_oの混成による σ バンドであり、両者の間に位置するのが02pとTi t_{2g}により形成される π バンドであることがわかった。このうち最も浅いP π バンドは Γ -M軸上で Γ 点($E_{\text{bin}} = 4.3\text{ eV}$)からM点($E_{\text{bin}} = 3.8\text{ eV}$)へ右上がりの分散を示している。 $E_{\text{bin}} = 3.8\text{ eV}$ より浅い位置にはどんな準位も観測されなかったことから、価電子帯の最大値はM点であることがわかった。この場合、電子と正孔の再結合にはエネルギーのやり取りに加えて運動量の変化が必要になるため、脱励起過程が起こりにくいと考えられる。光励起により生成された電子と正孔の寿命は、光触媒活性と密接な関係がある。光触媒活性におけるアナターゼTiO₂の優位性は、アナターゼTiO₂で脱励起過程が起こりにくいことが原因の一つであると考えられる。

II. ポンプ・プローブ法による光励起キャリアダイナミクスの研究

アナターゼ二酸化チタン薄膜およびルチル単結晶を用いた紫外ポンプ・白色プローブ測定を行った。PLD法により、アナターゼ試料はエピタキシャル成長したものをを用いている。粉末、あるいはその焼結膜での過渡吸収測定から、表面トラップ正孔、電子、およびバルク内自由キャリアをスペクトル的に分離できることが知られており、それにより光生成後のそれぞれのキャリアが反応に寄与する過程を追跡した。

本研究では、紫外ポンプ光による、可視領域の過渡スペクトルを空気中とメタノール中で比較し、表面トラップ正孔とトラップ電子それぞれに由来する信号を分離した。アナターゼ型とルチル型でトラップ電子の振る舞いに違いはみられていないが、表面トラップ正孔については信号強度が大きく異なっている。また、近赤外領域での過渡吸収スペクトルは結晶内部の自由キャリアに由来すると考えられているが、こちらは二つの結晶構造で温度依存性に差が見られた。