

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.

背景、目的

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。

すなわち、光触媒のセルフクリーニング作用を利用したビルの窓ガラス、高速道路の遮音パネルの防汚や、医療現場における抗菌商品、強力な殺菌力をもつ空気清浄機、高度に汚染された土壌の浄化技術などに応用されて来ている。

光触媒の代表的物質はい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）、これらのうちブルッカイト型結晶構造は特殊な条件（高圧高温）でしか合成できないために実用的な用途には向かない。それ以外野の2種類のうちのルチル型は高い誘電率、反射率をもつため、主に電氣的、光学的分野への応用がなされている。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。

前述のように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が明確されていない。この点については、これまでの多くの文献では、アナターゼ型結晶の伝導帯の位置がルチル型に比べて高い位置にあるためであると記述されている。しかし光触媒作用には常に強い酸化力が伴っており、この説明ではその事実を全く説明できない。

アナターゼ型構造に関する上記のような基礎的な研究を行う場合に大きな障害となってきたのは、アナターゼ型結晶が低温安定相であるため（約800℃でルチル型に転移）、良質で大きなサイズのバルク単結晶が得られないという事実である。そこで我々は、PLD法を用いて適当な基板上に大面積、良質のアナターゼ型エピタキシャル単結晶を成長させることを発案した。そして、アナターゼTiO₂ (001)の良質な単結晶薄膜を、結晶構造が同じで格子定数の近いLaAlO₃ (001)上に成長させることに成功した。

我々は、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ことを痛感した。そこで時間分解光測定などにより、ルチル型構造では自由励起子による高速な発光が見られるのに対し、アナターゼ型構造では自己束縛励起子による遅い発光があることを明らかにした。このように、これまで光励起キャリアのふるまいを「時間分解発光過程」を通じて明らかにして来た。しかし、いまだ光触媒の本質に至ることはできていない。

より本質的な光触媒のメカニズムは、
①光吸収によるキャリアの生成 ②キャリアの表面への移動 ③表面における化学反応という3つの素過程を経て、物質の酸化や還元を引き起こすと考えられている。しかし、その詳細——例えば光励起された電子正孔対がどのように分離・移動するか——といったことは現在でははっきりとは分かっていない。そして、これらの素過程の詳細な研究こそが、光触媒の本質に迫る唯一の方法である。

しかし、この手の研究は今までも試みられて来ているが、それらのほとんどは、数10ナノメートルの粒子やその粒子を焼結した多結晶で行われてきた。しかし、これらの試料の場合、光励起キャリアのふるまいは結晶構造と粒子形状の両方の影響を受けてしまい、現状では精密な議論はほとんどなされてこなかった。また、光触媒としての工業的な応用にまず注目されてきたため、化学反応を促進しやすい表面構造や粒径を探索することに研究のほとんどが費やされ、前述の素過程の解明にはあまり手がつけられていない。たとえば、アナターゼ構造の二酸化チタンにおけるバンド間遷移が直接型か間接型かといったことすら、いまだに議論が続いている状況である。

そこで、今までの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することにした。

方法

- 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ファイバ基板に集光して、白色プローブパルスを発生させた。その際白色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。

結果

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すARPESスペクトルにおいては、O2pとTi3d由来のバンド構造がE_{bin} = 4-10 eVの領域で確認できる。これらのピークがH₂O等の表面吸着に敏感でないことから、観測されたピークは表面局在準位でなく、バルクTiO₂の電子状態を表わしているといえる。

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。FLAPW法によればこれらのピークは大きく3つに分類される。最も浅いバンドはO2p由来のP_πバンド、最も深いバンドがTi e_gとO 2p_zの混成によるσバンドであり、両者の間に位置するのがO2pとTi t_{2g}により形成されるπバンドである。

価電子帯のバンド分散をより明確にするため、それぞれの高対称軸についてバンドマップを作製した（図1）。これはARPESスペクトルを二微分し、その強度をOの大きさをプロットすることにより描画した。最も浅いP_πバンドがE_{bin} = 4-5 eV、最も深いσバンドがE_{bin} = 7-9 eVの領域にそれぞれOで表わされている。これらのバンドは非常に複雑なバンド分散を示すが、詳細に観察するとその周期的な分散構造が明らかになる。例えばΓ-M軸のP_πバンドはM点で極大、Γ点で極小の値をとる。同様にZ-A軸上のP_πバンドはA点で極大、Z点で極小の値をとっていることが分かる。またσバンドに関しては、Γ-X、Γ-M、Z-A軸のそれぞれで周期的な構造が確認できる。

また、より定量的なバンド構造を得るため、ガウス関数を用いてARPESスペクトルをフィッティングし、スペクトルの構成成分を分離した。その結果、前述のように、最も浅いE_{bin} = 4-5 eVのピークはO2p由来のP_πバンド、最も深いE_{bin} = 7-9 eVのバンドはTi e_gとO 2p_zの混成によるσバンドに帰属される。このように、最も浅いP_πバンドはΓ-M軸上でΓ点（E_{bin} = 4.3 eV）からM点（E_{bin} = 3.8 eV）へ右上がりの分散を示している。E_{bin} = 3.8 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る。

TiO₂の二つの結晶型において、ルチル型では脱励起過程が非常に起こりやすく、光励起により生成したキャリアは即座に再結合してしまう。一方、アナターゼ型の場合、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。

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。

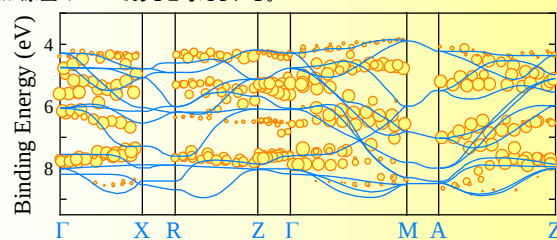


図1 アナターゼ型二酸化チタンの価電子バンドマップ

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（図2）。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ている。

アナターゼ型とルチル型においてこのような結果が得られたことは、両者による光励起キャリアダイナミクスの違いを示唆している。これらの試料で光触媒反応そのものを追跡することにより、今後、さらに光触媒反応におけるキャリアの役割が明らかになると期待できる。

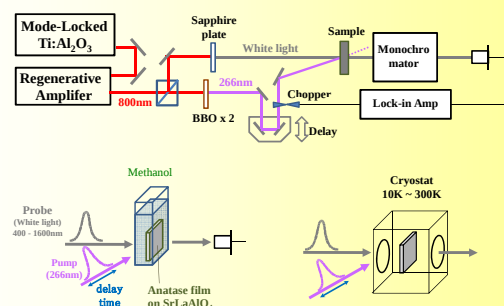


図2 紫外ポンプ・白色プローブ測定系

まとめ

光触媒のアナターゼ型二酸化チタンの高い光触媒活性の原因を調べるため、価電子バンド構造を角度分解光電子分光法（ARPES）で測定した。その結果、波数空間における価電子帯の最上点と伝導帯の最下点が一致せず、励起されたキャリアの脱励起過程が起こりにくことがわかった。また、白色ポンプ・プローブ分光法により、アナターゼ型とルチル型で光励起キャリアダイナミクスの違いがみられた。