

令和 2 年 4 月 15 日現在

機関番号：17104

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06019

研究課題名(和文)二重励起赤外光音響分光法による酸化チタン光触媒微粒子の欠陥準位の解析

研究課題名(英文) Analysis of defect energy level of titanium(IV) oxide particles by double-beam infrared photoacoustic spectroscopy

研究代表者

村上 直也 (Murakami, Naoya)

九州工業大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：10452822

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：半導体微粒子中の欠陥に由来するエネルギー準位は、キャリアの捕獲確率や表面における反応特性を決定するため、光触媒の反応特性を左右する因子の一つである。本研究では、捕獲キャリアの励起に由来する赤外吸収を、光音響分光を用いて計測することにより、きわめて簡便にかつ光触媒反応場に近い条件下で、欠陥のエネルギー準位の解析を行った。様々な酸化チタン(IV) (TiO<sub>2</sub>) 粒子について測定を行ったところ、トラップ電子のエネルギー分布はTiO<sub>2</sub>の種類によって変わり、特に結晶構造(アナターズ型、ルチル型、ブルッカイト型)に大きな影響を受けることが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来、粒子の赤外分光によく用いられる全反射測定法では、観測領域や測定できる粒子サイズなどの制限があり、多様な試料・条件で測定を行うには限界があった。一方で、本研究の赤外光音響分光法は試料の制限が少なく、幅広い試料に対応することができ、粒子内部のバルクの情報も抽出できるため、新たな知見が得られるとともに系統的な解析が可能である。光触媒の研究においてはこれまで半導体粒子中の欠陥の量のみが評価・議論されてきたが、本研究によりエネルギー準位の分布も解析可能になることで、水分解による水素製造や二酸化炭素の資源化を可能にするようなエネルギー変換型の光触媒材料の設計にも役立つと考えられる。

研究成果の概要(英文)：Energy level of trapped electrons in titanium(IV) oxide particles were studied by photoacoustic (PA) Fourier transform near- and mid-infrared spectroscopy. PA measurements enabled in situ observation of the energy levels of electron trapping sites in wide energy levels (0.18-1.9 eV) below the bottom of the conduction band. During ultraviolet (UV) irradiation, PA intensity increased depending on the wavenumber, and changes in the PA spectra were observed as a result of electrons accumulated at trapping sites. Moreover, the PA spectral shape during UV irradiation was different between the crystal structures, and it greatly depended on the crystal structure rather than other properties. The results for various samples suggest that the main energy level of the trapping sites is deep in the order of brookite > rutile > anatase. Thus, the present PA technique is an effective method for measurements of energy levels of electron trapping sites in semiconductor photocatalysts.

研究分野：光触媒

キーワード：光音響 酸化チタン(IV) 半導体粒子

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

半導体光触媒は、環境浄化やエネルギー変換のための反応をクリーンに進行させる材料として注目を集めている。光触媒反応は、光吸収によって生じた電子と正孔が、表面に吸着した化学物質と反応することによって進行する。そのため、光触媒の活性は粒子の物理化学的特性に大きく左右される。一般的に、反応物の吸着量を支配する比表面積の大きい粒子が高い活性を示すという認識が強いが、反応の量子収率を見積もると、多くの反応では生成した電子と正孔の大部分は反応に寄与することなく再結合している。この再結合の速度は、半導体中の欠陥の量やエネルギー準位によって支配されることから、これらの欠陥の特性こそが光触媒反応の活性に大きな影響を及ぼす因子である。しかし、半導体微粒子の欠陥のエネルギー準位を解析する手法は確立しておらず、定量的な評価が行われないうために、「欠陥という物理化学的特性」は曖昧に取り扱われることがほとんどであった。

光触媒の代表例である酸化チタン(IV) ( $\text{TiO}_2$ ) では、酸素欠陥によって生じた不飽和のチタン原子に電子が捕獲された状態である三価のチタンイオン ( $\text{Ti}^{3+}$ ) が代表的な欠陥であり、これらが電子のトラップサイトや再結合中心として働くと考えられている<sup>1)</sup>。これまで我々は、微粒子の分光評価法として有効な光音響分光法 (PAS) を改良した二重励起紫外可視光音響分光法 (以下 UV/VIS-DB-PAS) を用いることにより、反応場における  $\text{Ti}^{3+}$  を検出することに成功している<sup>2)</sup>。さらに UV/VIS-DB-PAS を用いて  $\text{Ti}^{3+}$  の挙動を解析することにより、欠陥量の評価や電子移動の観測を行い、これによって光触媒の反応機構の解明を行ってきた<sup>3,4)</sup>。本研究では、再結合やトラップを決定する欠陥のエネルギー準位解析を定量的に行うことによって、欠陥の特性が光触媒反応にどのように影響するのかを明らかにする。

### 2. 研究の目的

PAS を用いてトラップサイトに由来する赤外吸収を計測することにより、簡便かつ光触媒反応場に近い条件下で、酸化物半導体微粒子中の欠陥のエネルギー準位の解析が可能なシステムを構築するために、本研究では以下の①~③に注力し研究を行った。

① UV/VIS-DB-PAS を赤外領域に拡張し、中赤外のフーリエ変換赤外分光光度計 (FTIR) 装置と組み合わせることにより、伝導帯下端より 0.1~0.7 eV の浅いエネルギー準位の欠陥を解析可能な二重励起赤外光音響分光法 (IR-DB-PAS) を構築する。アクセプター・ドナーの有無等の条件をはじめとする検討により、測定結果としても妥当性の検証と、評価法としての確立を目指す。

② ①で構築されたシステムをもとに、再結合を支配するより深いエネルギー準位の欠陥を検出可能にするために、ミラー速度が遅く、近赤外領域に対応した近赤外の FTIR を利用し、伝導帯下端より ~1.8 eV までの深いエネルギー準位の欠陥を解析可能な IR-DB-PAS を構築する。①と同様の検討に加え、様々な種類の  $\text{TiO}_2$  について検討を行う。

③ IR-DB-PAS による評価の汎用性を示すために、光触媒材料として利用可能な市販の金属酸化物半導体粒子 (チタン酸ストロンチウム、酸化タングステン(VI)、酸化ニオブ(V)、バナジン酸ビスマスなど) に加えて、Z スキーム型水分解光触媒系として注目されているロジウム (Rh) ドープチタン酸ストロンチウム ( $\text{Rh}:\text{SrTiO}_3$ )<sup>5)</sup> に対しても欠陥のエネルギー準位の解析を行う。

### 3. 研究の方法

IR-DB-PAS 用に作成した測定セルを図 1 に示す。光触媒粉末試料はセル内の試料台に詰めた後、セル内に密封し、照射は測定セル上面に取り付けられたフッ化カルシウム ( $\text{CaF}_2$ ) 窓を通じて行った。また、このセルは雰囲気制御するバルブを有しており、ガスフローにより雰囲気制御可能である。測定は閉鎖系 (主に、エタノール蒸気を含む不活性気体雰囲気)、室温で行った。このセルを中赤外 FTIR (Nicolet iS10, ミラー速度:  $0.3165 \text{ cm s}^{-1}$ ) および近赤外 FTIR (PerkinElmer Frontier NIR, ミラー速度:  $0.1 \text{ cm s}^{-1}$ ) にセットし、セル内で生じた信号をデジタルマイクロフォンによって収集した。得られた信号はデジタル-アナログ変換することでインターフェログラムを取得し、これを高速フーリエ変換することでスペクトルに変換した。このスペクトルを、カーボンブラックのスペクトルで光強度の補正し、FTIR-PAS スペクトルを得た。また、発光ダイオード (日亜, NCSU033B, 波長: 365 nm, 光強度:  $8.8 \text{ mW cm}^{-2}$ ) を用いて紫外光照射下による測定も行った。

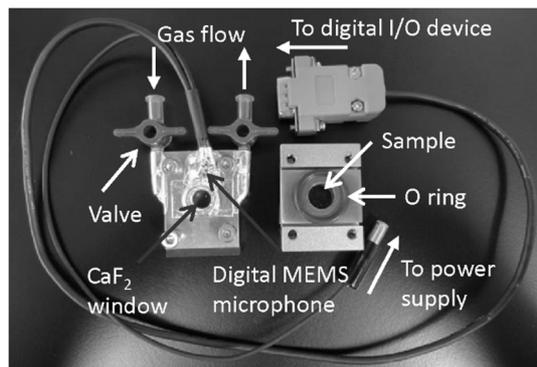


図 1 本研究で用いた PAS セル

#### 4. 研究成果

##### ① 中赤外 FTIR を用いた TiO<sub>2</sub> 粒子の評価

FTIR-PAS (中赤外) を用いることによって得られたアナターズ型 TiO<sub>2</sub> 粒子 (テイカ, AMT-600) の FTIR-PAS スペクトルを図 2a に示す. TiO<sub>2</sub> の励起光となる波長 365 nm の紫外光を照射することにより, ベースラインの変化が観測され, この変化量は 1287 cm<sup>-1</sup> 付近で最大値を示した. また, この変化量は光照射に伴い増加するが飽和量を有すること, アクセプタ存在下, 還元助触媒存在下, 正孔捕捉剤非存在下では小さくなることなどの実験結果より, このスペクトル変化は酸素欠陥によって生じた不飽和のチタン原子に電子が捕獲された状態である Ti<sup>3+</sup>の生成を反映していると考えられる. 同様の測定によって得られたルチル型 TiO<sub>2</sub> 粒子 (テイカ, MT-150) の FTIR-PAS スペクトルを図 2b に示す. ルチル型試料においても, アナターズ型試料とほぼ同様の挙動が得られたが, 変化量の最大値は 0.1~0.7eV の範囲では確認できなかった. また, ブルッカイト型 TiO<sub>2</sub> 粒子もルチル型 TiO<sub>2</sub> と同様の結果を示した.

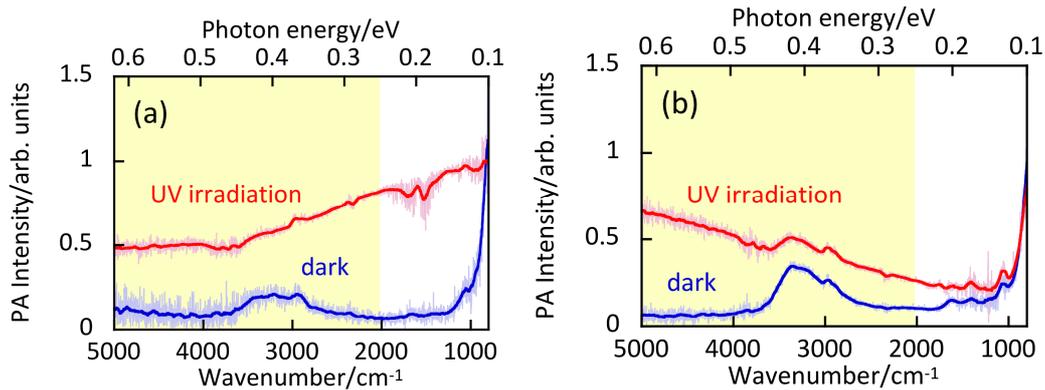


図 2 (a) アナターズ型 TiO<sub>2</sub>, (b) ルチル型 TiO<sub>2</sub> の FTIR-PAS (中赤外) スペクトル

##### ② 近赤外 FTIR を用いた TiO<sub>2</sub> 粒子の評価

FTIR-PAS (近赤外) を用いることによって得られたアナターズ型 TiO<sub>2</sub> 粒子 (テイカ, AMT-600) の FTIR-PAS スペクトルを図 3a に, ルチル型 TiO<sub>2</sub> 粒子 (テイカ, MT-150) の FTIR-PAS スペクトルを図 3b に示す. 近赤外 FTIR を用いた場合においても, 紫外光を照射による挙動は同様であったが, 幅広いエネルギー領域でのスペクトル取得が可能となり, ルチル型試料では伝導体下端から約 0.97 eV 付近に電子のトラップ準位が存在していることを確認できた. 様々な TiO<sub>2</sub> 粒子について測定を行ったところ, トラップ電子のエネルギー分布は TiO<sub>2</sub> の種類によって変わり, 特に結晶構造に大きな影響を受け, ブルッカイト型 > ルチル型 > アナターズ型の順に, 伝導帯電位から深い準位に電子トラップサイトが存在することが明らかになった.

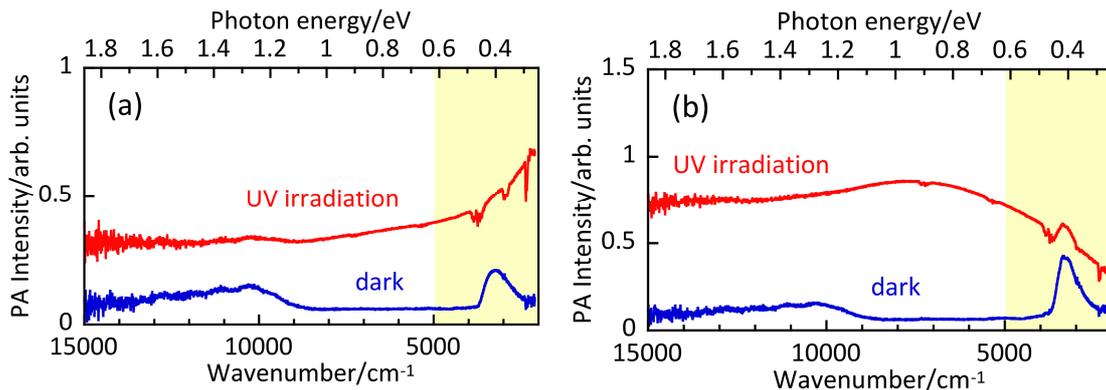


図 3 (a) アナターズ型 TiO<sub>2</sub>, (b) ルチル型 TiO<sub>2</sub> の FTIR-PAS (近赤外) スペクトル

##### ③ TiO<sub>2</sub> 以外の光触媒粉末の測定結果

FTIR-PAS による評価の汎用性を示すために, TiO<sub>2</sub> 以外にも光触媒材料として利用可能な市販の金属酸化物半導体粒子 (チタン酸ストロンチウム, 酸化タングステン(VI), 酸化ニオブ(V), バナジウム酸ビスマズなど) に本手法を適用したところ, 種類に応じて電子トラップのエネルギー準位が異なることが明らかになった. また, Z スキーム型水分解光触媒系として注目されている Rh:SrTiO<sub>3</sub> に対しても欠陥のエネルギー準位の解析を行った. 試料は, 東京理科大学・工藤昭彦教授から提供されたものを用いた. 15000~8000 cm<sup>-1</sup> に価電子帯から Rh<sup>4+</sup>への電子遷移および Rh<sup>3+</sup>と Rh<sup>4+</sup>の間の d-d 遷移に帰属されるブロードな吸収が観測された. Rh<sup>4+</sup>由来の吸収は紫外~可視光照射を行うことにより, その照射時間に伴い減少した. これは, Rh<sup>4+</sup>が還元され Rh<sup>3+</sup>が生成したためと考えられる. この Rh<sup>4+</sup>の消失 (Rh<sup>3+</sup>の生成) 挙動と, Rh:SrTiO<sub>3</sub> の水素生成活性は

良い対応関係を示しており、このことから、還元生成した  $\text{Rh}^{3+}$  が活性向上のカギとなっていることを明らかにした。

<引用文献>

- 1) S. Ikeda, N. Sugiyama, S. Murakami, H. Kominami, Y. Kera, H. Noguchi, K. Uosaki, T. Torimoto, B. Ohtani, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5 (2003) 778–783.
- 2) N. Murakami, O.O.P. Mahaney, R. Abe, T. Torimoto, B. Ohtani, *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 11927–11935.
- 3) N. Murakami, T. Chiyoya, T. Tsubota, T. Ohno, *Appl. Catal. A: Gen.*, 348 (2008) 148–152.
- 4) R. Abe, H. Takami, N. Murakami, B. Ohtani, *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (2008) 7780–7781.
- 5) R. Kondo, T. Ishii, H. Kato, and A. Kudo, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 8992–8995.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Shinoda Tatsuki、Murakami Naoya	4. 巻 123
2. 論文標題 Photoacoustic Fourier Transform Near- and Mid-Infrared Spectroscopy for Measurement of Energy Levels of Electron Trapping Sites in Titanium(IV) Oxide Photocatalyst Powders	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 12169 ~ 12175
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.9b02876	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Murakami Naoya、Shinoda Tatsuki	4. 巻 123
2. 論文標題 Operando Analysis of Electron Accumulation in Titanium(IV) Oxide Particles in an Aqueous Suspension Using a Photoacoustic Spectroscopic Method	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 222 ~ 226
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.8b10566	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Murakami Naoya、Shinoda Tatsuki	4. 巻 20
2. 論文標題 Mid-infrared absorption of trapped electrons in titanium(iv) oxide particles using a photoacoustic FTIR technique	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 24519 ~ 24522
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/c8cp04885a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 0件／うち国際学会 1件）

1. 発表者名 篠田樹，村上直也，渡邊健太，工藤昭彦
2. 発表標題 ロジウムドーブチタン酸ストロンチウム光触媒の欠陥準位の光音響解析
3. 学会等名 第38回光がかかわる触媒化学シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 篠田樹, 村上直也, 渡邊健太, 工藤昭彦
2. 発表標題 光音響分光法による遷移金属ドーブSrTiO <sub>3</sub> 光触媒の欠陥準位と電子挙動の解析
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 村上直也, 篠田樹
2. 発表標題 懸濁系反応場における酸化チタン(IV)中の電子蓄積・放出挙動の光音響解析
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tatsuki Shinoda, Naoya Murakami, Kenta Watanabe, Akihiko Kudo
2. 発表標題 Photoacoustic Spectroscopic Analysis of In-Gap States of Rhodium-Doped Strontium Titanate Treated by Ball Milling
3. 学会等名 The 3rd International Solar Fuels Conference (ISF-3) / International Conference on Artificial Photosynthesis-2019 (ICARP2019), Hiroshima Convention Hall, Hiroshima (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 篠田樹, 村上直也, 渡邊健太, 山口友一, 工藤昭彦
2. 発表標題 ボールミル処理した酸化チタン(IV)光触媒粉末における欠陥生成の光音響分光解析
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会(2020)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 奥園啓太, 村上直也
2. 発表標題 光音響効果を利用した多孔質酸化タングステン(VI)光電極の「真の」量子効率測定
3. 学会等名 第122回触媒討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 篠田樹, 村上直也
2. 発表標題 酸化チタン(IV)光触媒粉末における欠陥分布の結晶構造依存性
3. 学会等名 第122回触媒討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 渡部亮, 村上直也
2. 発表標題 光触媒半導体電極の光吸収と光電流の同時測定法の開発
3. 学会等名 第122回触媒討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 篠田樹, 村上直也
2. 発表標題 二酸化チタン粉末の欠陥準位に由来する赤外吸収の光音響解析
3. 学会等名 第55回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 渡部亮, 村上直也
2. 発表標題 半導体光電極の光吸収と光電流の同時測定法の開発
3. 学会等名 第55回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 篠田樹、村上直也
2. 発表標題 二重励起赤外光音響分光法による二酸化チタンの欠陥準位の解析
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会(2018)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	篠田 樹  (Shinoda Tatsuki)		