

令和 6 年 6 月 14 日現在

機関番号：32665

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2023

課題番号：20H02699

研究課題名(和文) マルチ過渡吸収分光法を用いた酸化チタンにおける電荷再結合の機構解明

研究課題名(英文) Mechanism of charge recombination in TiO₂ photocatalysts studied by multi-functional transient absorption technique

研究代表者

加藤 隆二 (KATOH, Ryuzi)

日本大学・工学部・教授

研究者番号：60204509

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では酸化チタン光触媒の電荷再結合速度の信頼できる評価を行った。信頼できる計測を行うため、超高感度過渡吸収分光計を開発し、世界最高レベルの感度を達成した。これによりこれまでよりも1/100低い励起光強度での計測を実現した。また電荷再結合速度が酸素の影響を大きく受けることを見出し、表面電荷の分布の違いによる説明を行った。さらに過渡吸収と相補的な結果を得ることができる発光測定を注意深く行い、非常に低い量子収率の絶対値の見積もりに成功した。また発光スペクトルは数種類の励起子の発光の重ね合わせであることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で対象としている酸化チタンは、代表的な光触媒材料であり、現在精力的に研究が進められている多くの新材料の基本材料として認識され利用されている。酸化チタンの電荷再結合については研究者によって異なる結果が示されていることなどがあり、未解明の問題が多く残されていた。本研究では超高感度過渡吸収分光計を開発し、非常に弱い光励起下での信頼性の高い測定結果を得ることができた。また、酸素の存在によって電荷再結合速度が大きく影響を受けることを見出し、研究者間の矛盾した結果をある程度合理的に説明することができた。

また、開発した超高感度過渡吸収分光計は多くの反応系において新しい研究を展開できるツールとなる。

研究成果の概要(英文)：In this study, the charge recombination kinetics of TiO₂ photocatalysts has been studied in detail. For reliable measurements, an ultra-sensitive transient absorption spectrometer was developed and achieved the highest sensitivity in the world. This enabled measurements to be made at 1/100 lower excitation light intensity. It was also found that the charge recombination rate was significantly affected by presence of oxygen, which was explained by the difference in the surface charge distribution. In addition, measurements of a weak luminescence from TiO₂, which give results complementary to those of transient absorption, were successfully carried out and the absolute value of the quantum yield could be estimated. It was also shown that the emission spectrum is a superposition of the emission of several kind of excitons.

研究分野：光物理化学

キーワード：光触媒 酸化チタン 過渡吸収 電荷再結合速度

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

光触媒技術は環境負荷物の分解除去や、水素発生などのエネルギー生産技術として、近年非常に注目を集めている。酸化チタンは光触媒として古くから研究されてきた非常に重要な材料であり、現在、様々な材料が光触媒として応用されているが、光触媒の研究開発において標準的な材料として不動の位置を占めている。酸化チタン微粒子に紫外線を照射すると、電荷分離反応が起こり、電子と正孔が生成する。それぞれがトラップされた後、表面において酸化還元反応が誘発され、光触媒反応として機能することが知られている。物理化学的な反応解析としては、生成電荷量、トラップの電子状態、再結合速度などが光触媒反応の能力を決定する因子として詳細に調べられてきた。

酸化チタンにおいて光生成しトラップされた電荷の再結合速度については多くの研究が報告されているにもかかわらず、統一的な理解が得られていない。この電荷再結合に関するほとんどすべての研究はパルスレーザーを用いた過渡吸収分光によって行われている。過渡吸収分光計は研究者が個別に自作していることが多く、研究室ごとに性能が大きく異なっている。特に用いるレーザーの励起光強度が大きく異なるため、励起密度に大きく影響を受ける二次反応的な電荷再結合速度の評価は難しい。そのため、同じ試料において測定した場合においても、必ずしも同じ計測結果が得られるとは限らない。この状況を打破するためには研究室ごとの装置性能の比較を行うこと、そして、これまでの計測感度を大きく改善させることで、広い範囲の励起光強度依存性を評価する必要がある。

2. 研究の目的

本研究では、酸化チタンの電荷再結合について、いくつかの異なる観測波長域の過渡吸収分光計を用いて総合的に検討することから明らかにすることを目的とする。そのためまず、過渡吸収分光において世界最高クラスの感度の達成を目指す。その超高感度過渡吸収分光計を用いて、励起光強度依存性、試料環境の影響について検討する。また、自作した装置の性能について他の研究室が開発した同等の装置との比較を行う。さらに過渡吸収分光と相補的な結果を与える発光現象についても併せて解析を行う。

3. 研究の方法

(1) 過渡吸収実験結果の研究室間比較

マイクロ波・テラヘルツ領域の過渡吸収分光について、いくつかの研究室で同じ試料について測定をすることで、装置感度や時間応答性について相互比較を行う。

(2) 超高感度過渡吸収分光計の開発

ナノからマイクロ秒領域の酸化チタンの過渡吸収分光において、計測可能な最小吸光度変化は 10^{-5} 程度であった。この感度を 100 倍以上改善することを目指す。

(3) 再結合速度の励起光強度依存性

酸化チタンにおける電荷再結合は励起光強度に大きく依存することが知られている。(2)で開発した装置を用いて、これまで計測されていない微弱光励起条件での計測を行う。

(4) 再結合速度に及ぼす試料環境の影響

測定者によって再結合速度が異なる理由として、試料が置かれている環境の影響に注目する。具体的には真空環境や、酸素の有無などを検討する。

(5) 発光現象の機構解明

酸化チタンは微弱ながら発光を示すことが知られている。発光は電荷再結合について過渡吸収と相補的な情報を与えることが期待されており、発光収率やスペクトルの時間変化に注目した。

4. 研究成果

(1) 過渡吸収実験結果の研究室間比較

過渡吸収の装置は各研究室で自作する 경우가ほとんどであり、そのため同じ試料を測定した場合に同じ結果が得られない可能性があるが、これまであまり注意が払われていなかった。特にマイクロ波やテラヘルツ領域での過渡吸収分光法は新しい技術であることに加え、光学系・検出系が複雑であり、性能の差が研究を妨げる可能性が高い。そこでドイツのヘルムホルツ研究センターの研究者が中心となり、我々を含む 15 の研究機関 (日本、ドイツ、アメリカ、オランダ、チェコ等) で同じ試料を測定し、その結果をまとめて報告した (Adv. Energy Mater. 12 (2022) 2102776.)。お互いの計測結果は悪くない整合性を示した。

(2) 超高感度過渡吸収分光計の開発

開発した超高感度過渡吸収分光計の概略図を図 1 に示す。励起光源としてパルス幅 400 ps、繰り返し発振周波数 1 kHz の YAG レーザーを用いた。観測光源は安定化した電源を使った定常動作のキセノンランプを用いた。励起した試料の透過光は、分光スペクトルを計測する場合は分光器を、超高感度で減衰信号を計測する場合は光学フィルターを通してフォトダイオードで検出した。AC 信号のみを増幅できる低ノイズアンプを通して過渡吸収による信号の変化分のみを

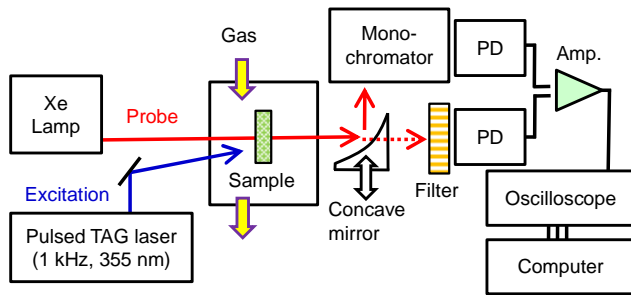


図1 超高感度過渡吸収分光計の概略

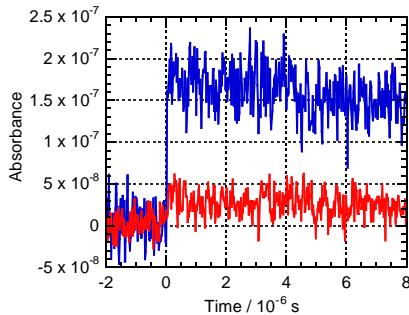


図2 高感度過渡吸収分光の実例

0.02 mJcm^{-2} の励起光強度を境に励起光強度依存性が変化することを見出した。微弱光強度での励起は太陽光などの比較的弱い光強度での現象を考えるうえで重要となる。高い励起光強度では二次反応として理解できる挙動であったが、 0.02 mJcm^{-2} 以下の強度においては再結合速度が飽和する傾向を示した。このことは生成電荷がもともと酸化チタン内に存在している残存電荷と再結合していることを示唆している。このように微弱光励起での計測を可能にする超高感度過渡吸収分光計は光触媒の反応機構解明に非常に強力なツールであることを示すことができた (J. Phys. Chem. C 127 (2023) 14797)。

(4)再結合速度に及ぼす試料環境の影響

上述のように酸化チタンの電荷再結合速度の報告は研究者ごとに異なっていることも多く、このことは試料の取り扱いや計測条件の違いに起因する部分も多いと考えてきた。そこで空気中での測定に加え、真空中、アルゴン気流下での電荷再結合速度の評価を行った。驚くべきことに電荷再結合速度が環境で大きく変化し、酸素の存在によって再結合速度が遅くなることを見出した (図3)。この現象について、酸素の表面吸着によって表面電荷が大きく変化することで説明するモデルを提案した (J. Phys. Chem. C 127 (2023) 14797)。このように電荷再結合速度の評価には測定環境の効果が重要であり、制御された条件での計測が必須であることを示すことができた。

増幅して検出した。その信号をオシロスコープで観測し、高速転送モードを用いてほとんどすべてのイベントをコンピュータに転送した。レーザー入射のオンオフなどはコンピュータでシャッター制御を行い、すべてを自動化計測できるようにした。すべての部材の最適化を行い、感度の向上を目指した。

この装置を用いて酸化チタン薄膜の過渡吸収を非常に弱い励起光条件で計測した (図2)。 25 nJcm^{-2} の微弱光励起下で6時間程度の積算時間において、 3×10^{-8} 程度の信号の検出に成功した。時間分解能は約 20 ns であった。この付近の時間領域における過渡吸収分光において、世界最高感度を達成したと思われる。また、上記の光学系以外にも拡散反射型の光学系も構築しており、粉状試料の計測にも対応する装置とすることに成功した。

(3)再結合速度の励起光強度依存性

開発した超高感度過渡吸収分光計を用いて、酸化チタンナノ微粒子膜 (直径 20 nm 程度の粒子を緩く焼結して作成したナノ多孔質膜) を試料として過渡吸収分光計測を行った。通常空気環境下での測定において、 0.02

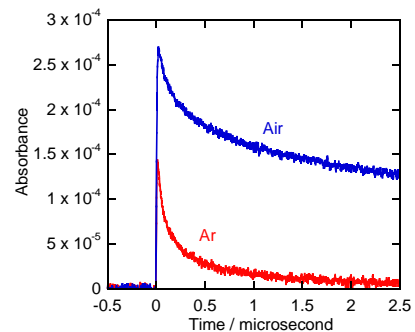


図3 電荷再結合速度に及ぼす酸素の効果

(5)発光現象の機構解明

酸化チタンを紫外線励起すると、微弱ながら発光が生じることがこれまで報告されてきた。ところが報告結果には必ずしも整合性がなく、かなり弱い発光であるために迷光の除去など実験的な困難があることが理由として考えられる。上記の過渡吸収計測時にもしばしば発光が観測されてきたことから、発光現象が過渡吸収で得られる電荷再結合速度の評価に相補的な情報を与える可能性を考えた。

定性的に微弱な発光とされていたものの、発光量子収率について十分な評価はなされていなかった。そこで冷却 CCD 検出器を用いた高感度発光分光計を構築し、粉状試料における相対法による発光量子収率の見積もりを行った。実際には検出感度が足りないことよりも、光学フィルターや光学窓、レンズ等のオプティクスからの発光が計測を邪魔することが問題となり、試料ホルダー等の最適化によって、信頼できる結果を得ることができた。図4に粒径 (d) の異なる3つのアナターゼ型酸化チタンの発光スペクトルを示す。スペクトル形状 (青線) は、これまで報告されてきたように緑と赤の二つのスペクトル成分に分離することができた。スペクトル形状が報告によって若干ばらついているのは、この二つの成分の相対比率が試料によって異なるためであると考えられる。また発光量子収率は非常に低く、実際には非発光性材料に分類され

るレベルであった。そして発光量子収率は粒径が小さくなると小さくなっており、このことからこの発光は粒子のバルクから生じており、表面は発光消光中心として作用していることが結論された。この結果を論文として発表したところ (J. Phys. Chem. C 126 (2022) 20954.)、アメリカ化学会の Editors Choice (注目論文として毎日一つが選ばれる) に選定された。

また、発光寿命を計測したところ、数百ピコ秒で減衰する速い成分に加え、マイクロ秒まで続く遅い成分が観測された(図5)。この遅い成分は試料によって大きく減衰挙動が異なっており、試料の作成方法に敏感であることがわかった。これにより酸化チタン材料の評価に発光減衰測定を適用する可能性を示すことができた (J. Chem. Phys. 160, (2024) 174704.)。

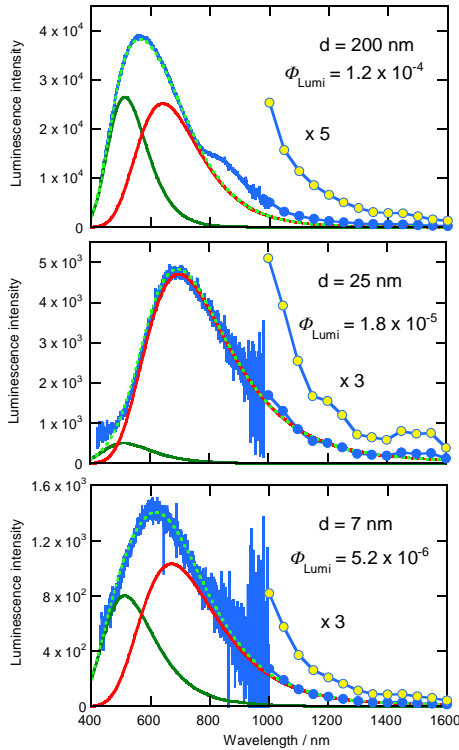


図4 アナターゼ型酸化チタンの発光スペクトルと量子収率

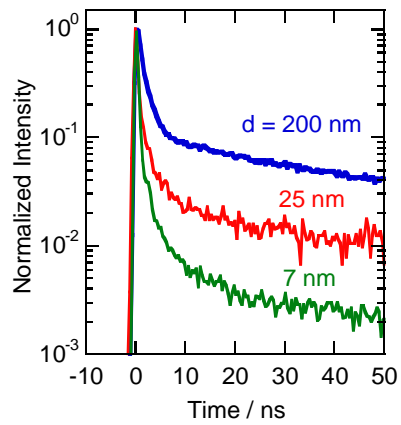


図5 アナターゼ型酸化チタンの発光減衰

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Ryuzi Katoh, Kazunari Takahashi, Kosuke Sugawa	4. 巻 126
2. 論文標題 Quantum Yields of Photoluminescence of TiO ₂ Photocatalysts	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. C	6. 最初と最後の頁 20954-20959
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.2c06761	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 H. Hempel, T. J. Savenjie, M. Stolterfoht, J. Neu, M. Failla, V. C. Paingad, P. Kuzel, E. J. Heilweil, J. A. Spies, M. Schleuning, J. Zhao, D. Friedrich, K. Schwarzburg, L. D.A. Siebbeles, P. Dorflinger, V. Dyakonov, R. Katoh, et al.	4. 巻 12
2. 論文標題 Predicting Solar Cell Performance from Terahertz and Microwave Spectroscopy	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Adv. Energy Mater.	6. 最初と最後の頁 2102776
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/aenm.202102776	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する
1. 著者名 Rio Konno, Shingo Maruyama, Takumu Kosaka, Ryuzi Katoh, Ryota Takahashi, Hiroshi Kumigashira, Nobuyuki Ichikuni, Hiroshi Onishi, Yuji Matsumoto	4. 巻 33
2. 論文標題 Artificially Designed Compositionally Graded Sr-Doped NaTaO ₃ Single-Crystalline Thin Films and the Dynamics of Their Photoexcited Electron - Hole Pairs	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chem. Mater.	6. 最初と最後の頁 226-233
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.chemmater.0c03487	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 Yuuya Shibasaki, Tomoyoshi Suenobu, Tatsuo Nakagawa, Ryuzi Katoh	4. 巻 125
2. 論文標題 Effect of Deuteration on Relaxation Dynamics of the Perylene Excimer Studied by Subnanosecond Transient Absorption Spectroscopy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. A	6. 最初と最後の頁 1359-1366
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpca.0c10683	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 Kato Ryuzi, Seki Kazuhiko	4. 巻 160
2. 論文標題 Photoluminescence study of anatase TiO ₂ photocatalysts at the pico- and nanosecond timescales	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 174704-1-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0203925	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 2件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 加藤 隆二
2. 発表標題 酸化チタンナノ微粒子膜の電荷再結合過程に及ぼす表面吸着酸素の効果
3. 学会等名 光化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 加藤 隆二、中川 達央
2. 発表標題 高感度過渡吸収分光装置の開発とそれを用いた酸化チタンにおける電荷再結合反応の追跡
3. 学会等名 光化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高橋 壱成、加藤 隆二
2. 発表標題 光触媒酸化チタン粉体の発光量子収率の評価
3. 学会等名 光化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高橋 志成、加藤 隆二
2. 発表標題 アナターゼ型酸化チタン光触媒の発光量子収率の見積り
3. 学会等名 日本化学会東北支部 化学系学協会東北大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 加藤 隆二
2. 発表標題 Charge Recombination Processes in TiO ₂ Photocatalysts Studied by Highly Sensitive Transient Absorption Spectroscopy
3. 学会等名 アジア光化学会議(APC2020) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 加藤 隆二
2. 発表標題 過渡吸収分光を駆使した界面電荷分離反応の計測
3. 学会等名 レーザー学会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hiroki Wakui, Ryuzi Katoh
2. 発表標題 Recombination processes of photogenerated charge carriers in dye-sensitized films based on anatase, brookite and rutile TiO ₂
3. 学会等名 化学系学協会東北大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Hiroki Wakui, Ryuzi Katoh
2. 発表標題 Electron injection and recombination processes in dye-sensitized films based on anatase, brookite and rutile TiO ₂
3. 学会等名 光化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 加藤 隆二
2. 発表標題 アナターゼ型酸化チタンにおける微弱発光の挙動
3. 学会等名 第42回固体・表面光化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 富塚 由貴, 齊藤 壮, 加藤 隆二
2. 発表標題 アナターゼ型酸化チタン光触媒の発光におけるアルコール添加効果
3. 学会等名 令和5年度化学系学協会東北大会 および日本化学会東北支部80周年記念国際会議
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 齊藤 壮, 富塚 由貴, 加藤 隆二
2. 発表標題 ルチル型酸化チタン光触媒の発光におけるアルコール添加効果
3. 学会等名 令和5年度化学系学協会東北大会 および日本化学会東北支部80周年記念国際会議
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

日本大学工学部 生命応用化学科 光エネルギー変換研究室
<http://ch.ce.nihon-u.ac.jp/~kato/index.html>

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
研究分担者	四方 潤一 (Shikata Jun-ichi) (50302237)	日本大学・工学部・教授 (32665)	
研究分担者	関 和彦 (Seki Kazuhiko) (60344115)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・上級主任研究員 (82626)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
ドイツ	ヘルムホルツ研究センター			
オーストラリア	メルボルン大学			