

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 19 日現在

機関番号：93901

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K17921

研究課題名(和文) 可視応答光触媒のフェムト秒拡散反射分光：キャリア挙動追跡による反応機構の解明

研究課題名(英文) Charge-Carrier Dynamics in Visible-Light-Active Photocatalysts Studied by Femtosecond Diffuse Reflectance Spectroscopy

研究代表者

山中 健一 (YAMANAKA, Ken-ichi)

株式会社豊田中央研究所・稲垣特別研究室・-

研究者番号：40418455

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：粉末のまま過渡吸収を測定するフェムト秒拡散反射分光法を、可視光応答光触媒である窒素ドープ酸化タンタルおよび窒化タンタルに適用し、光励起キャリアの初期過程を調べた。窒素ドープ酸化タンタルの場合、数百ピコ秒の間に酸素欠陥へのトラップで過渡吸収信号が減衰すること、より長波長の光で励起するほど信号減衰が大きいことが分かった。窒化タンタルの場合、数十ピコ秒の間にキャリア再結合で過渡吸収信号が減衰すること、より長波長の光で励起するほど信号減衰が緩やかになることが分かった。これらの結果は、光触媒設計における指針になり得ると期待される。

研究成果の概要(英文)：Charge-carrier dynamics of nitrogen-doped tantalum oxide powder and tantalum nitride powder was studied by femtosecond time-resolved diffuse reflectance spectroscopy. In the case of nitrogen-doped tantalum oxide, it was revealed that the transient absorption signal decreased by trapping of oxygen vacancies in several hundreds of picoseconds, and the decay was higher by using the excitation light with longer wavelength. For tantalum nitride, it was revealed that the transient absorption signal decreased by carrier recombination in several tens of picoseconds, and the decay was slower by using the excitation light with longer wavelength.

研究分野：光化学

キーワード：光触媒 酸化タンタル 窒化 フェムト秒 過渡吸収 拡散反射

1. 研究開始当初の背景

酸化チタンによる水の分解が発見されて以来[1]、半導体光触媒の研究が盛んである。最近ではエネルギー・環境問題の観点から水素エネルギーが注目されており、光触媒を用いた水の分解による水素製造の研究が世界中で行われている[2]。

太陽光利用効率を向上させることは光触媒の高活性化につながるため、より長波長の光を吸収する光触媒の開発がすすめられてきた。その方法のひとつが、高い活性を示すが紫外光しか吸収しない光触媒を後処理する方法である。酸化タンタル(Ta_2O_5)をアンモニア雰囲気中で高温処理してオキシナイトライド($TaON$)および窒化物(Ta_3N_5)を合成し、価電子帯上端が上昇してバンドギャップが狭まることにより可視光を吸収すること、犠牲試薬存在下での水素発生、酸素発生が可能であることが報告された[3]。また、これらを光電極とした可視光水分解も報告され[4]、大変注目を集めた。さらに、価電子帯の上に N 原子による不純物準位を形成させた N ドープ Ta_2O_5 ($N-Ta_2O_5$)も合成された[5]。

2. 研究の目的

上記いずれの可視光応答化手法においても、光触媒活性の発現には、光励起された電子・正孔(キャリア)がトラップや再結合などの失活過程との競争に打ち勝って表面に拡散し、酸化還元反応に使われることが必要である。しかし、窒化処理でトラップや再結合中心となる欠陥サイトが導入されるため、可視光を吸収しても必ずしも高い触媒活性を示すとは限らない。すなわち、このトレードオフの中で最適化することが必要となる。この際、窒化処理によって生じる欠陥サイトが光励起キャリアの初期過程に及ぼす影響を知ることができれば、制御して最適化するための指針が得られるのではないかと考えた。

そこで本研究では、粉末の過渡吸収を測定するフェムト秒拡散反射分光法を $N-Ta_2O_5$ および Ta_3N_5 に適用し、可視光応答化のための窒化処理が光励起キャリア初期過程に与える影響を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

(1)試料の合成

試料は豊田中央研究所の森川健志博士、鈴木登美子博士、佐伯周博士から提供を受けた。 $N-Ta_2O_5$ は Ta_2O_5 粉末を NH_3 とArの混合ガス雰囲気中で加熱処理(550)することにより合成した。N ドープ量はXPS から9 atom%と見積もられた。 Ta_3N_5 は Ta_2O_5 粉末を NH_3 とArの混合ガス雰囲気中で2度焼成することにより合成した(1回目は800 で5時間、2回目は820 で3時間)。得られた粉末が Ta_3N_5 の単一結晶相からなることをX線回折で確認した。

(2)フェムト秒過渡吸収の測定

粉末を石英セルに詰め、拡散反射型の光学配置で測定した(室温、大気中)。信号は数千パルス積算して取得し、 $\%Absorption = 100 \times (1 - R_{ex} / R_0)$ で解析した。ここで、 R_{ex} および R_0 はそれぞれ、励起光照射時、未照射時の拡散反射光強度である。

励起光には光パラメトリック増幅器から得たフェムト秒パルスの高調波を用いた。励起光強度は、キャリアが高密度に生成して二次の再結合が起きないように、過渡吸収の減衰速度が励起光強度に依存しなくなることを確認して決定した。

4. 研究成果

(1) $N-Ta_2O_5$ の光励起キャリア初期過程

図1(a)に $N-Ta_2O_5$ の過渡吸収スペクトルを示す。励起波長は295 nmであり、バンド間遷移に対応する。光励起して1 ps 後では、420-780 nm のブロードな吸収帯が、820-1000 nm に長波長ほど強度が高くなる吸収帯が観測された。 Ta_2O_5 (N ドープなし)とスペクトル形状がほぼ一致したことから(図1(b))、いずれの吸収帯も Ta_2O_5 中に生じたキャリア(電子および正孔)に由来すると考えられる。 $N-Ta_2O_5$ の場合、信号強度は時間と共に減衰し、1 ns 後の信号強度は1 ps の約2/3となった。一方、 Ta_2O_5 (N ドープなし)の場合、信号減衰は非常に少なく、大部分が1 ns まで残った。この結果から、信号の減衰はN ドープによって生じた酸素欠陥によるキャリアトラップに由来する可能性が示唆された。

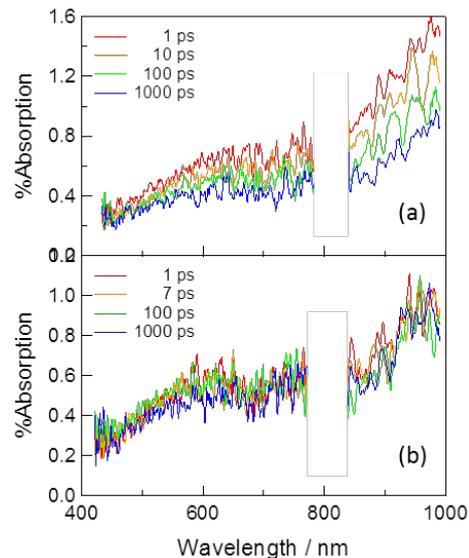


図1. (a) $N-Ta_2O_5$ および(b) Ta_2O_5 のフェムト秒過渡吸収スペクトル(295 nm 励起)

図2に $N-Ta_2O_5$ をトリエタノールアミン(TEOA)と重メタノール(CD_3OD)の混合溶媒(体積比1:3)に浸し、紫外光を照射する前後の差スペクトルを示す。400-1500 nmに600 nm付近を中心とする幅広の吸収帯と、1500-2500 nmに長波長ほど強度の高い吸収帯が観測された。TEOA分解反応に正孔が消

費されるため、観測されたスペクトルは N-Ta₂O₅ 中に溜まった電子の吸収スペクトルに相当すると考えられる。前者の吸収帯はピーク (600 nm 付近) を持つことから、トラップ準位に存在する電子 (トラップ電子) の吸収に由来すると考えられる。後者の吸収帯 (1500-2500 nm) は長波長ほど信号強度が高いことから、伝導帯あるいは浅いトラップ準位に存在する電子 (伝導帯電子) の吸収に由来すると考えられる。この結果から、過渡吸収で観測された 420-780 nm のブロードな吸収帯は主にトラップ電子に、820-1000 nm の長波長ほど強度が高くなる吸収帯は主にトラップ正孔に由来することが示唆された。

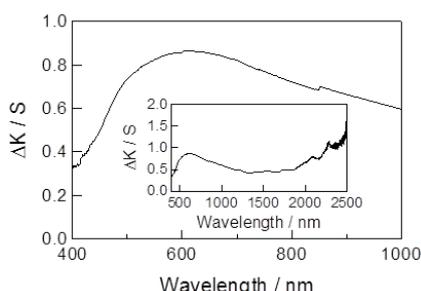


図 2 . N-Ta₂O₅ を TEOA 添加 CD₃OD に浸して紫外光を照射する前後の差スペクトル。

次に、励起波長を 355 nm および 430 nm として測定を行った。N 2p による不純物準位から伝導帯への電子遷移に対応する。光励起して 1 ps 後には、295 nm 励起とほとんど同じ形状のスペクトルが観測された。一方、その後の信号減衰は、長波長の光で励起するほど遅くなった。観測波長 960 nm のタイムプロファイルを図 3 に示す。2 成分の指数関数と定数の線形結合としてカーブフィットしたところ、減衰の時定数はいずれの励起波長でも 3~4 ps と 110~120 ps であること、その成分比は長波長の光で励起するほど大きいことが分かった。キャリア再結合の速度を決める律速過程が存在することを示唆する結果であり、詳細を検討中である。

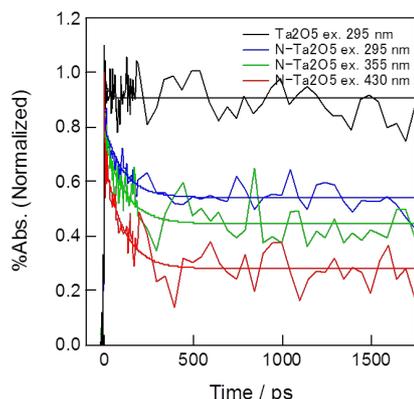


図 3 . 観測波長 960 nm におけるタイムプロファイルの比較。

(2) Ta₃N₅ の光励起キャリア初期過程

図 4 に硫酸バリウムで希釈した Ta₃N₅ (5

wt%) の過渡吸収スペクトルを示す (励起波長 350 nm)。光励起して 1 ps には、490-560 nm に負の信号が (ピーク 532 nm)、400-490 nm (ピーク 450 nm) と 560-1000 nm (ピーク 918 nm) に正の信号が観測された。10 ps には 460-1000 nm の信号強度が大きく減少すると共にスペクトル形状が変化し、2 つの正の吸収帯 (400-530 nm および 530-1000 nm) を示した。その後はスペクトル形状をほとんど変えずに時間と共に緩やかに減衰した。

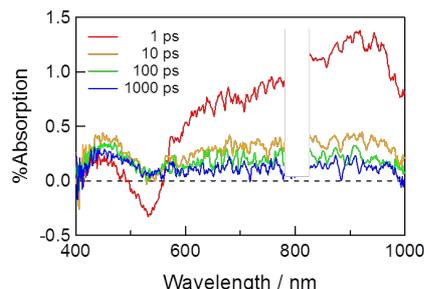


図 4 . Ta₃N₅ のフェムト秒過渡吸収スペクトル (350 nm 励起)

光励起して 1 ps に観測された負の信号は、Ta₃N₅ の吸収端近傍の吸収スペクトル形状と対応していることから、基底状態の吸収が減少したことに由来するブリーチ信号と考えられる。ブリーチ信号を除けば 1 ps のスペクトル形状は Ta₂O₅ のそれと似ていることから (図 1(b))、600-800 nm は主にトラップ電子の吸収、800-1000 nm は主にトラップ正孔の吸収であると考えられる。10 ps 後に負の信号が消失したのはブリーチ信号が回復したためであり、この時間内にキャリア再結合が起きて基底状態に戻ったことを意味している。940 nm 付近の信号強度は 1 ps の約 3 割となっており、生じたキャリアの約 7 割が再結合した可能性が示唆された。

次に、励起波長を 295 nm、445 nm、585 nm として測定を行い、励起波長依存性を調べた。過渡吸収スペクトルの形状は、350 nm 励起の場合 (図 4) とほぼ同じであった。一方、過渡吸収信号の減衰は長波長の光で励起するほど緩やかになった。図 5 に観測波長 760 nm のタイムプロファイルを示す。295 nm 励起と 350 nm 励起のタイムプロファイルは誤差範囲で一致した。一方、励起波長を 445 nm、585 nm と長波長にするにつれて、励起直後の減衰が遅くなり (図 5 inset)、ナノ秒まで残る信号の割合も多くなった。再結合を逃れるキャリアの割合が変化することを示しており、この結果から、吸収端付近を励起したことによって生じた長寿命キャリアが光触媒反応に重要な役割を果たしている可能性が示唆された。励起波長依存性の起源については、バンドギャップ以上のエネルギーを持つ光で励起したことにより、その余剰エネルギーでキャリア温度が上がり、キャリア同士の衝突が起きて再結合が促進されたのではないかと考えたが、この仮説では 350 nm 励起と 295

nm 励起で減衰曲線が誤差範囲で一致することを説明できない。引き続き検討進め、解明したいと考えている。

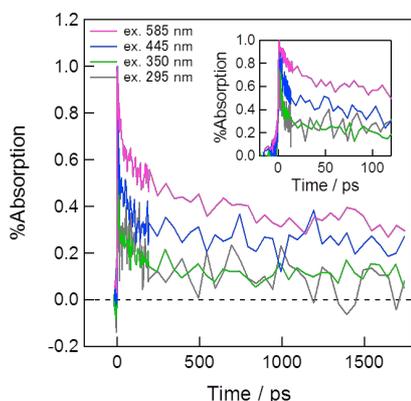


図 5 . 観測波長 760nm におけるタイムプロファイルの比較。

< 引用文献 >

- [1] A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, **1972**, 238, 37.
- [2] A. Kudo, Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 253.
- [3] G. Hitoki, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi, K. Domen, *Chem. Commun.*, **2002**, 1698.
- [4] M. Higashi, K. Domen, R. Abe, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 6968.
- [5] T. Morikawa, S. Saeki, T. M. Suzuki, T. Kajino, T. Motohiro, *Appl. Phys. Lett.*, **2010**, 96, 142111.

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 5 件)

Ken-ichi Yamanaka, Tomiko M. Suzuki, Shu Saeki, Takeshi Morikawa, Excitation Wavelength Dependence of the Charge-Carrier Dynamics in Tantalum Nitride, 日本化学会第 98 春季年会, 2018 年 3 月

山中健一、光触媒研究の紹介と SACLA (XFEL)への期待、日本放射光学会第 9 回若手研究会、2017 年 9 月

山中健一、鈴木登美子、佐伯周、森川健志、窒化タンタルの光励起キャリア初期過程、2017 年光化学討論会、2017 年 9 月

Ken-ichi Yamanaka, Tomiko M. Suzuki, Shu Saeki, Shunsuke Sato, Takeshi Morikawa, Charge-Carrier Dynamics in Nitrogen-Doped Ta₂O₅ Powder Studied by Femtosecond Diffuse Reflectance Spectroscopy, The 9th Asian Photochemistry Conference, 2016 年 12 月

山中健一、鈴木登美子、佐伯周、佐藤俊介、森川健志、窒素ドーパ酸化タンタルのフェムト秒拡散反射分光、2016 年光化学討論会、2016 年 9 月

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

山中 健一 (YAMANAKA, Ken-ichi)

株式会社豊田中央研究所・稲垣特別研究室

研究者番号 : 40418455