

令和元年6月13日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2016～2018

課題番号：16H03887

研究課題名（和文）光触媒反応の超高速局所領域観察手法の開発

研究課題名（英文）Ultrafast evaluation of localized photo-catalytic reactions

研究代表者

紀和 利彦（Kiwa, Toshihiko）

岡山大学・ヘルスシステム統合科学研究科・准教授

研究者番号：00379710

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 12,800,000円

研究成果の概要（和文）：光触媒として広く知られている二酸化チタン薄膜をテラヘルツ波放射素子であるセンシングプレート上に作製した上で、波長800nm、パルス幅80fsのフェムト秒レーザー照射によるセンシングプレートからのテラヘルツ波放射と同期させ、非線形決勝による波長400nm高調波の光触媒への同期入射を確立した。

その結果として、光触媒反応による光触媒の超高速電位上昇を、テラヘルツ波強度の増加としてピコ秒スケールで観測、可視化することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

光触媒設計へ重要な知見を与えることができるため、高い効率の光触媒開発につながる。また超高速光化学分析といった光極限技術と光触媒化学を横断する新しい学術分野を提供できる。この分野では、光触媒だけでなく、カーボンナノチューブなどの新固体材料分野、電気化学計測分野へも貢献できる。さらに、有機材料へも適用ができ、光合成のメカニズム解明や酵素蛋白質の反応過程解明など生化学分野へも波及していくと考えている

研究成果の概要（英文）：We fabricated TiO₂ thin film on the sensing plate, which emit a terahertz pulses by irradiating it with a femtosecond laser pulses with the center wavelength of 800 nm and the pulse width of 80 fs. We have developed an optical setup in which the femtosecond laser with 400 nm is introduced onto the TiO₂ thin film for excitation. In this system, the femtosecond laser was synchronized with detection timing of terahertz pulses. As a result, an ultrafast change in the electric potential in the TiO₂ thin films could be observed as the amplitude of emitted terahertz pulses from the sensing plate.

研究分野：テラヘルツ波工学

キーワード：テラヘルツ波 光触媒 フェムト秒

1. 研究開始当初の背景

光を照射することで酸化還元反応を促進する光触媒反応は、材料の製造、エネルギー生産、排ガス浄化などあらゆる産業分野で重要な役割を担う光化学反応の一つである。光触媒反応では一般に、光によるキャリアの励起、反応物質へのキャリアの移動が行われる。例えば、本多-藤嶋効果に代表される二酸化チタンを光触媒として、水から水素・酸素を生成する過程では、二酸化チタン内部での光励起キャリアの寿命とキャリアが水分子へ移動する速度が気体生成効率を支配している(図1)。光触媒を介したキャリアの移動は一般的にはピコ秒オーダーであり、このキャリア輸送の超高速な動的過程の詳細を解明することが光触媒化学の基礎研究において重要な課題となっている。また、光触媒は通常数百ナノメートルオーダーの粒子状であり局所領域の観測が必要である。

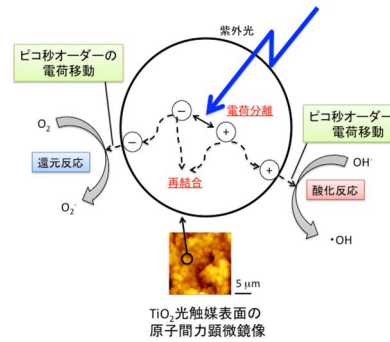


図1: 二酸化チタン粒子の光触媒反応機構。励起されたキャリアが反応物質へ移動する過程はピコ秒オーダーである。このキャリアの速度が反応効率に大きく影響を及ぼす。

このような状況の中で、数百ナノメートルオーダーの空間分解能かつピコ秒オーダーの時間分解能で光触媒の化学ポテンシャルの変化をとらえることができれば、光触媒の分野で必要とされている局所領域におけるキャリア輸送の動的過程を超高速で観察でき、光触媒の反応過程の詳細を解明することができる。

2. 研究の目的

本研究課題では、研究提案者独自のレーザー励起テラヘルツ (THz) 波技術を極限まで発展させ、これまで詳細が明らかになっていない光触媒反応過程におけるキャリアの動的過程をピコ秒オーダーかつ数百ナノメートルオーダーで観察する新技術を確立する。

また、代表的な光触媒である二酸化チタンの超高速キャリア輸送現象について明らかにすることで、実現する技術の有用性を評価する。

達成する成果は、超高速光化学分析といった光極限技術と光触媒化学を横断する新しい学術分野の萌芽となる。

3. 研究の方法

研究提案者は THz 波を用いて化学反応を非接触で可視化することができる「テラヘルツ波ケミカル顕微鏡」を新たに開発し、燃料電池の電極触媒反応(図2)や液中イオン反応など様々な化学反応を計測・可視化してきた。具体的には、化学ポテンシ

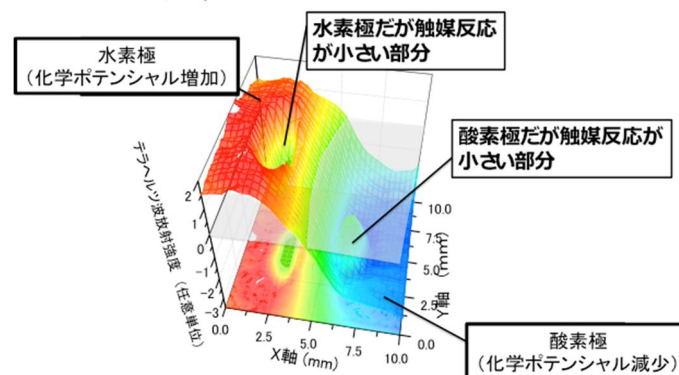


図2: THz 波ケミカル顕微鏡による燃料電池電極触媒反応計測結果。THz 波放射強度が化学ポテンシャル変化に一致する。

ル観測用 THz 波発生素子上の化学ポテンシャル分布を発生した THz 波強度分布変化として観測することができる。

この THz 波ケミカル顕微鏡は研究提案者の独自の技術であり，THz 分野においても従来の THz 波分光・イメージングとは全く異なる原理を用いた計測システムであることから，オリジナリティーの高い研究として産学ともに注目を集めている。この独自の技術を発展させて，従来の THz 波ケミカル顕微鏡では THz 波放射用フェムト秒レーザーを斜めに照射する必要があり，その為空間分解能が低下する。ここでは観測領域制限用と THz 波放射方向制御用の 2 つのレーザーパルスによる 2 光子 THz 波励起法を確立することで，局所光反応計測を実現する。

4 . 研究成果

図 3 はセンシングプレート上に作製した TiO_2 薄膜の概念図である。センシングプレートは、サファイア基板上にエピタキシャル成長した Si 薄膜およびその上の酸化被膜から構成されている。Si 薄膜の膜厚は 500 nm とした。フェムト秒レーザーをサファイア基板側から照射することで、THz 波が放射する。この時、発生する THz 波の振幅強度は、センシングプレート表面の電気ポテンシャルに比例する。

TiO_2 薄膜は、センシングプレート上にチタン化合物溶液をスピコートした後、焼結することで作製した。 TiO_2 薄膜の膜厚は約 1 μm であった。

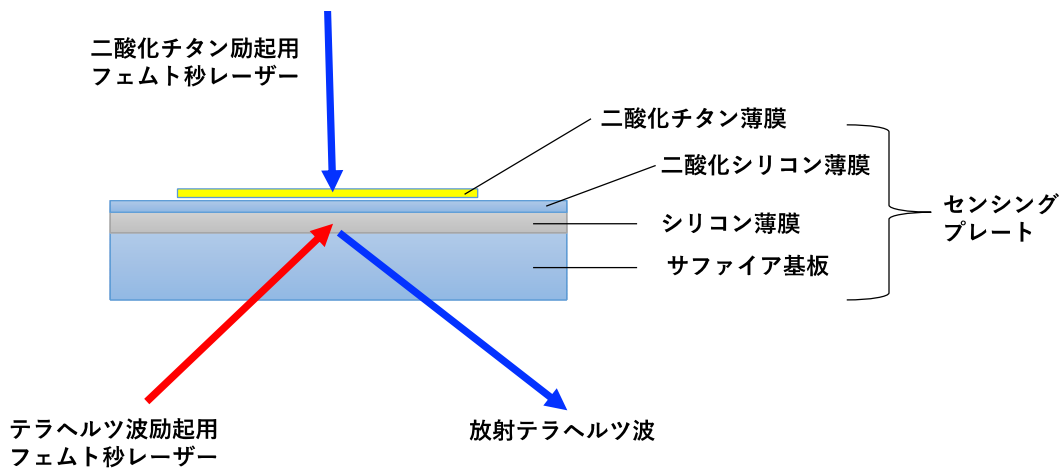


図 3 : センシングプレート上に作製した TiO_2 薄膜の概念図

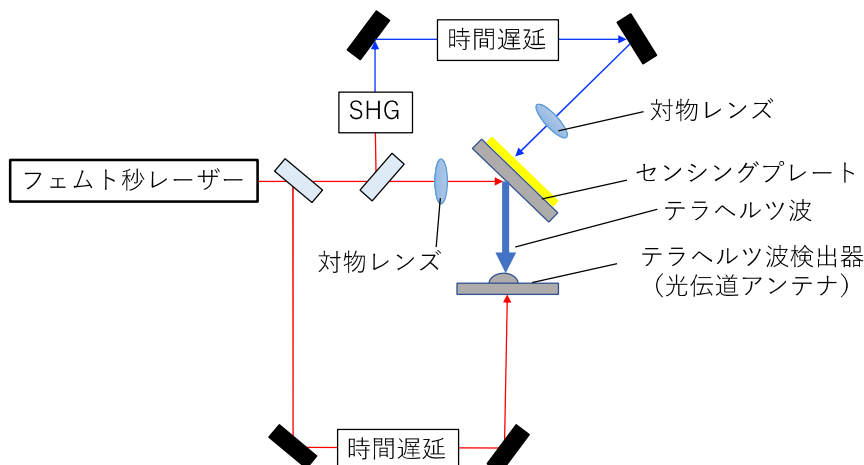


図 4 : 構築した光学系

本研究では、励起用フェムト秒レーザーの一部をビームスプリッターにより分岐し、SHG 結晶を介したのちに、TiO₂ 薄膜へ照射した。THz 波励起用レーザーパルスとTiO₂ 薄膜励起用レーザーパルスに時間遅延を与えながら、放射する THz 波を観測することで、TiO₂ 薄膜の光励起後の電気ポテンシャル変化を計測することが可能になる。図 4 に、構築した光学系を示す。

図 5 は、実際に TiO₂ 薄膜を光励起したのちの放射 THz 波の振幅の時間変化を示している。光励起により急峻に電気ポテンシャルが立ち上がっていること

がわかる。これに対して、緩和では、早い緩和に対して、長い緩和が観測された。この結果は、光触媒の超高速な電気ポテンシャル変化を捉えた初めての結果である。

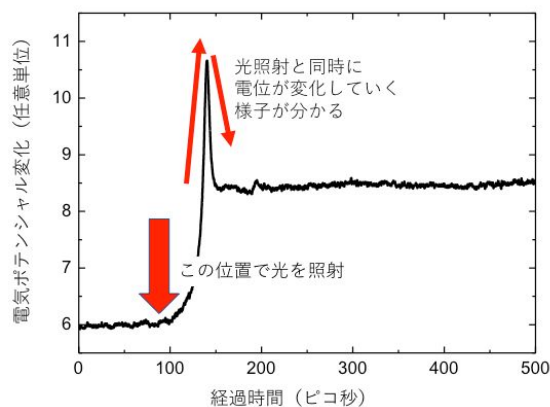


図 5 開発したテラヘルツ波ケミカル顕微鏡を用いて観測した電気ポテンシャルの超高速時間変化

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

1. Toshihiko Kiwa, Tatsuki Kamiya, Taiga Morimoto, Kentaro Fujiwara, Yuki Maeno, Yuki Akiwa, Masahiro Iida, Taihei Kuroda, Kenji Sakai, Hidetoshi Nose, Masaki Kobayashi and Keiji Tsukada, Photonics, 6, 2019 査読あり

〔学会発表〕(計 7 件)

1. Toshihiko KIWA, Kentaro FUJIWARA, Yuki AKIWA, Yumi YOSHIKAWA, Takashi TERANISHI, Hidetoshi NOSE, Masaki KOBAYASHI, Kenji SAKAI and Keiji TSUKADA, THE 2ND INTERNATIONAL CONFERENCE ON ADVANCED MATERIALS AND PROCESSES FOR ENVIRONMENT, ENERGY AND HEALTH, iCamp2018, 2018 (招待講演)
2. Toshihiko Kiwa, Yuki Akiwa, Kentaro Fujiwara, Yumi Yoshikawa, Takashi Teranishi, Kenji Sakai, and Keiji Tsukada, the 11th Asia-Pacific Laser Symposium, APLS2018, 2018 (招待講演)
3. Yuki Akiwa, Kentaro Fujiwara, Yumi Yoshikawa, Takashi Teranishi, Kenji Sakai, Toshihiko Kiwa, Keiji Tsukada, The 38th International Conference on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves, IRMMW-THz 2018
4. T. Kiwa, Seminar at The university of Adelaide, hosted by the IEEE South Australia Chapter on AP-MTT, 6 Mar. 2017 (招待講演)
5. T. Kiwa, The 11th Conference on Lasers and Electro-Optics Pacific Rim, CLEO-PR 2017, 2017 (招待講演)
6. T. Kiwa, 7th international symposium on terahertz nanoscience, 2016(招待講演)
7. T. Kiwa, EMN Meeting on Optoelectronics, 2016 (招待講演)

〔図書〕(計 1 件)

1. 向井孝史他, 次世代電池用電極材料の高エネルギー密度、高出力化, 株式会社技術情報協会、2017年

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：

番号：
出願年：
国内外の別：

取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等 なし

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：
ローマ字氏名：
所属研究機関名：
部局名：
職名：
研究者番号（8桁）：

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：
ローマ字氏名：

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。