

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 13 日現在

機関番号：93901

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21750212

研究課題名（和文） 高感度フェムト秒拡散反射分光法による窒素ドーパ酸化チタン
光触媒の研究研究課題名（英文） Femtosecond Diffuse Reflectance Spectroscopic Study on
Nitrogen-Doped Titanium Oxide Photocatalysts

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・副研究員

研究者番号：40418455

研究成果の概要（和文）：粉末のままフェムト秒過渡吸収を測定するフェムト秒拡散反射分光法の高感度化を行い、可視光応答光触媒のひとつである窒素ドーパ酸化チタンにおける電子正孔対の電荷分離、トラップ初期過程の観測に成功した。紫外光により伝導帯に励起された電子は拡散律速で酸素欠陥へトラップされること、可視光により伝導帯に励起された電子は励起直後に深い酸素欠陥準位にトラップされることが明らかとなった。銅または鉄を担持した窒素ドーパ酸化チタンでは、紫外光励起では担持金属への電子移動が起こるが、可視光励起では起こらないことも明らかとなった。これらの結果は、光触媒設計において重要な指針になり得ると期待される。

研究成果の概要（英文）：Femtosecond time-resolved diffuse reflectance measurements under weak excitation conditions successfully detected the intrinsic charge separation and trapping dynamics in nitrogen-doped titanium oxide (N-TiO₂) powders without second-order electron-hole recombination processes. The decay rate of the population of the surface-trapped electrons decreased nonlinearly with increasing N atom concentration after 360 nm light excitation, which can be explained by the electron trapping process being diffusion-limited. The deep trapping of electrons within 1 ps was evident after 450 nm light excitation, which can probably be explained by quick and deep trapping of the electron in the Ti3d level by an adjacent oxygen vacancy induced near N atoms. For metal loaded N-TiO₂ system, it has been revealed that the photoinduced electron transfer occurred from N-TiO₂ to the loaded Cu or Fe species under UV light excitation whereas no reduction of the loaded Cu or Fe species was detected under visible light excitation.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	2,400,000	720,000	3,120,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：光触媒、酸化チタン、可視光応答、時間分解分光、過渡吸収、拡散反射

1. 研究開始当初の背景

酸化チタン（TiO₂）による水の分解が発見されて以来、TiO₂光触媒の研究が盛んに行われてきた。その結果として防汚、親水、抗菌

等の機能が見出され、実用化もなされた。しかし、TiO₂は紫外光のみしか吸収しないため、太陽光のほんの一部しか利用することができないという問題を抱えていた。

近年、太陽光利用効率の向上をめざし、可視光応答型 TiO₂ 光触媒の開発が進められた。TiO₂に他元素をドーピングする方法がそのひとつであり、特に窒素ドーピング TiO₂ (N-TiO₂) では 520 nm 以下の可視光照射下において高い光触媒活性を有することが報告された。その可視光応答メカニズムは広く興味を持たれ、量子化学計算、光電子分光、電子スピン共鳴等の手法により多くの研究がなされた。その結果、現在では TiO₂ 中に形成された N 原子による不純物準位から TiO₂ の伝導帯への電子遷移が可視光吸収を担うと考えられている。

一方、光励起により生成した電子正孔対 (キャリア) の拡散過程、表面や欠陥サイトへのトラップ過程、再結合過程を知ることも光触媒反応を深く理解するために重要である。この目的のためには時間分解吸収分光法 (過渡吸収法) が有効であり、TiO₂ 膜の過渡吸収からキャリアのトラップ過程や表面吸着種との酸化還元反応が調べられた。しかし、N-TiO₂ では研究例が限られており、特にフェムト秒からピコ秒の初期過程は未解明であった。この原因のひとつに、可視光照射下において優れた光触媒活性を示す N-TiO₂ は粉末状態でしか得られないことが挙げられる。粉末の過渡吸収を測定する方法として時間分解拡散反射分光法が知られているが、透過型の過渡吸収分光法と比較すると検出感度が低く、比較的強度の高い光で励起しなければならない。しかし、N-TiO₂ 中に高密度にキャリアを発生させてしまうとキャリア同士の衝突により再結合過程が促進され、信号減衰が本来よりも著しく速くなってしまおうという問題があった。

最近、N-TiO₂ 膜において、キャリア発生量がひとつの N-TiO₂ 粒子に一つ以下となるほど低い励起光強度で過渡吸収を測定することにより、キャリア同士の衝突による再結合過程が無視でき、本来のキャリア初期過程が検出可能となることが報告された。この結果から、N-TiO₂ 粉末のフェムト秒過渡吸収測定におけるジレンマを解決する方法のひとつとして、フェムト秒拡散反射分光法の検出感度を向上させることが考えられる。

2. 研究の目的

上述のように、キャリア発生量がひとつの N-TiO₂ 粒子中に一つ以下となるような弱励起条件下で過渡吸収を測定することができれば、本来のキャリア初期過程を正しく観測することができるようになることが期待される。そこでまず、検出感度の高いフェムト秒拡散反射分光法の開発を行い、N-TiO₂ の解析法を確

立することを目的とした。

次に、これまで未解明であったフェムト秒からピコ秒領域の N-TiO₂ 粉末のキャリアダイナミクス解明のために本手法を適用した。N ドーピング前の TiO₂ との比較も交え、(1) ドーピングされた N 原子および N ドーピングにより生じた酸素欠陥によるキャリアのトラップ過程、(2) 可視光励起 (N 原子による不純物準位から TiO₂ の伝導帯への電子遷移) により生じたキャリアの初期過程、(3) 金属担持 N-TiO₂ における、担持金属への電子移動メカニズムを解明することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 高感度フェムト秒拡散反射分光法の構築

基本装置は CDP 社のフェムト秒過渡吸収測定装置 (ExciPro) を用いた。この装置は透過型の過渡吸収測定向けに作られており、まず拡散反射型への改造を行った。次に、フェムト秒レーザーシステム (Coherent 社) や参照光発生方法の最適化を行い、高感度化を検討した。

(2) 試料の調整

試料は豊田中央研究所の森川健志博士からの提供を受けた。

① N-TiO₂ の作製

N-TiO₂ 粉末はアナターゼ型の TiO₂ 粉末 (ST01, 石原産業) を NH₃ と Ar の混合気流中で 550, 600, または 650°C で 3 時間焼成して作製した。N ドーピング量は X 線光電子分光 (XPS) により測定され、それぞれ 0.02, 0.25, 0.43 atom% と見積もられた。

② 金属担持 N-TiO₂ の作製

硝酸塩溶液を用いた含浸法により、N ドーピング量が 0.25 atom% である N-TiO₂ へ Cu, または Fe を担持した。担持量はいずれも 0.5 wt% であった。

③ 窒素ドーピング酸化タンタル (N-Ta₂O₅) の作製

Ta₂O₅ 粉末を NH₃ と Ar の混合気流中で 530, 550, または 575°C で加熱処理することにより作製した。N ドーピング量はそれぞれ 4, 9, 14 atom% であった。

(3) フェムト秒過渡吸収の測定

過渡吸収の励起波長は光パラメトリック増幅器 (Coherent, OPerA) から得たフェムト秒パルスの高調波 (360, 390, 420, 450, または 585 nm) を使い、粉末をセルに詰めて拡散反射法で測定した (室温, 大気中)。信号は数千パルス積算して取得し、%Abs. = 100 × (1 - R_{ex}/R₀) で解析した。ここで、R_{ex} および R₀ はそれぞれ、励起光照射時、未照射時の拡散反射率である。

4. 研究成果

(1) フェムト秒拡散反射分光法の構築

レーザーシステムの調整と温度管理により、出力の揺らぎを低減させた。特に再生増幅器 (Coherent, Legend) およびそのポンプ光源である Nd:YLF レーザー (Coherent, Evolution) の出力は周囲の温度変化に敏感であった。過渡吸収の参照光に用いる白色光の発生には 5 mm または 10 mm のフローセル中の水を採用し、再生増幅器からのレーザー光を集光して強く安定な参照光を発生させた。透過型の過渡吸収ではサファイアが広く用いられているが、本システム向けには十分な強度が得られなかった。参照光を試料に照射した後、試料の近くに配置した小型レンズで拡散反射光を集め、分光器へ導いた。信号は数千パルスを積算して取得し、拡散反射の信号強度 (%Abs) にして 0.5 以下の信号検出が可能になった (観測波長 420–740 nm)。時間分解能は約 800 fs であった。本研究を行うために十分な性能が得られた。

(2) N-TiO₂ のキャリア初期過程

構築したフェムト秒拡散反射分光法を N-TiO₂ 粉末に適用し、キャリア初期過程における N ドープ量依存性および励起波長依存性を調べた。

① N-TiO₂ 粉末を紫外光 (360 nm) で励起した 1 ps 後のスペクトルは全観測波長にわたるブロードな吸収を与えた (図 1 a)。その後 400–500 nm の吸収は 1.6 ns まで減衰しなかったが、550–800 nm の吸収は時間と共に減衰した。スペクトル形状は TiO₂ とほぼ一致したため、表面トラップ正孔 (400–500 nm) およびトラップ電子 (550–800 nm) と帰属した。トラップ正孔はピコ秒領域では再結合等により緩和しないことが判った。トラップ電子は TiO₂ と比較して減衰が大きくなったので、N ドープにより生成した酸素欠陥に深くトラップされたと考えられる。このトラップ速度は N ドープ量が増えるにつれて大きくなったが、ある程度以上になると飽和した。この理由について、酸素欠陥へのトラップ過程がバルク中の電子の拡散律速であると考えたことで実験結果を説明できた。

② 可視光 (450 nm) 励起の場合、いずれの波長も励起直後に速い減衰が現れ、5 ps 後には信号強度が半分以下となったが、その後は 1.6 ns まで減衰しなかった (図 1 b)。励起直後の信号減衰は可視光に吸収を持たない TiO₂ でも観測されたことから、励起光とプローブ光の相互作用による信号である可能性が高い。残った吸収スペクトルは 360 nm 励起したときの 1.6 ns 後のスペクトルとほぼ一致した。この結果は、電子は励起後数 ps 以内に深くトラップされていることを示唆している。N ドープにより酸素欠陥が導入される

ことから、この説明として、可視光励起 (N2p から Ti3d への電子遷移) は酸素欠陥近傍の Ti 原子への電子遷移であるために、酸素欠陥に超高速でトラップされるというモデルを提案した。

③ 以上の結果は、可視光応答光触媒である N-TiO₂ を可視光励起した際に、電子の酸素欠陥へのトラップ過程が不可避の問題となることを実験的に示しており、光触媒等のデバイスを設計する上で重要な指針になると期待される。

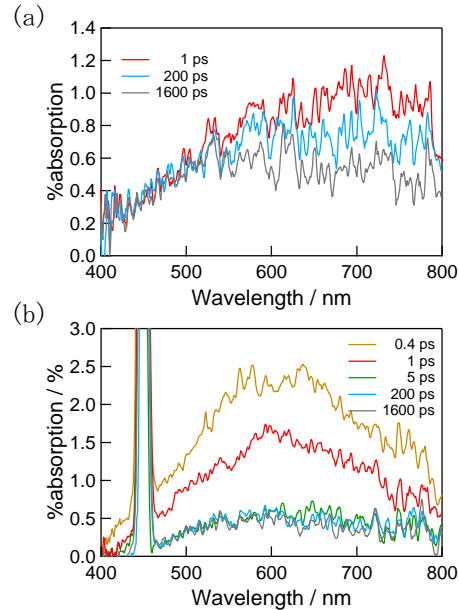


図 1. (a) 360 nm 励起, (b) 450 nm 励起後の N-TiO₂ の過渡吸収スペクトル. N ドープ量は 0.25 atom% である。

(3) N-TiO₂ から担持金属への電子移動機構

N-TiO₂ 粉末に鉄 (Fe), 銅 (Cu), または白金 (Pt) を担持すると、可視光照射下のギ酸光分解反応における CO₂ 生成速度がそれぞれ担持前の 5 倍, 6 倍, または 22 倍に向上することが報告された。Fe や Cu の担持は比較的安価に高活性が達成できる利点があり、担持した Fe や Cu の役割を理解することは重要と考えられる。そこで、Cu または Fe を担持した N-TiO₂ 粉末のフェムト秒過渡吸収測定を行った。

① Fe 担持 N-TiO₂ を紫外光励起 (360 nm) して 1 ps 後には観測した全波長領域にわたるブロードな吸収が観測された (図 2 a)。10 ps 後には 1~2 割程度の吸収が減少した。その後、550–800 nm の吸収帯が減少するにつれて 400–520 nm の吸収が増加し、1600 ps 後には 450 nm をピークとするスペクトル形状に変化した。このスペクトル形状は照射後のメタノール吸着 Fe 担持 N-TiO₂ 粉末のそれに対応しており、信号増加に伴いトラップ電子の吸収信号が減衰したことから、N-TiO₂ のトラッ

プ電子が担持 Fe 種へ電子移動したことを示していると考えられる。同様のスペクトル変化は Cu 担持 N-TiO₂ でも観測されており、N-TiO₂ から担持 Cu 種への電子移動が示唆された。

②Fe 担持 N-TiO₂ を可視光励起 (450 nm) して 0.4 ps 後は全観測波長域で大きな信号が観測された (図 2b)。1 ps 後には信号強度が約半分に、5 ps 後には約 1/3 になった。過渡吸収信号はその後も減衰し、180 ps 後には %Abs にして約 0.4 に、1600 ps 後には %Abs にして約 0.3 となった (480-780 nm)。このスペクトル変化は未担持の N-TiO₂ で観測された過渡吸収スペクトルと、担持 Fe 部位を 585 nm の光で直接励起した時に観測される過渡吸収スペクトルの和として解析することができた。すなわち、担持 Fe 種への電子移動は検出されなかった。Cu 担持 N-TiO₂ の場合も同様に解析され、N-TiO₂ から担持 Cu への電子移動は検出されなかった。この結果は、N2p から Ti3d (伝導帯) へ励起された電子は励起直後 (1 ps 以内) に深い酸素欠陥準位へトラップされることに伴い、担持 Cu 種または Fe 種への電子移動が吸熱反応になったためと説明できた。

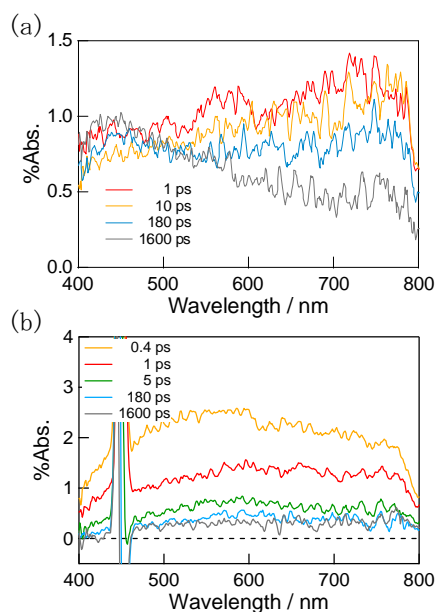


図 2. (a) 360 nm 励起, (b) 450 nm 励起後の Fe 担持 N-TiO₂ の過渡吸収スペクトル。

③以上より、Cu または Fe 担持によって光触媒活性が向上した理由のひとつに、担持 Cu 種または Fe 種へ電子移動したことによるキャリアの長寿命化が挙げられるが、紫外光照射下だけに適用でき、可視光照射下においては適用できないことが分かった。この結果は、可視光照射後に担持した Cu 種または Fe 種が H₂O₂ などの反応中間体と相互作用して反応速度を向上させる機構の存在を示唆しており、

光触媒を設計する上で重要な指針になり得ると期待される。

(4) N-Ta₂O₅ のキャリア初期過程

N-Ta₂O₅ は N-TiO₂ と同様に N2p 準位が可視光吸収を担う光触媒粉末である。N-Ta₂O₅ は N 濃度が 9 at% と高い状態でも電子構造がほとんど乱れないため、可視光応答光触媒としての応用が期待される。そこで、本解析方法の N-Ta₂O₅ への適用を試みた。

①過渡吸収スペクトルはすべての観測波長においてブロードであり、帰属することができなかった。

②一方、時間分解発光分光法が有効であることがわかった。励起直後 (3-21 ps) の時間分解発光スペクトル (図 3) は、いずれの N 濃度においても伝導帯付近の浅い欠陥サイトからの発光 (480 nm) と深い欠陥サイトからの発光 (670 nm) を示した。N ドープ量が増すにつれ、浅い欠陥サイトからの発光が速く減衰したのに対し、深い欠陥サイトからの発光の減衰速度はほとんど変らなかった。N ドープ量が増えるにつれて、より多くの電子が N ドープによって生成した深い欠陥サイトへトラップされたと考えられる。

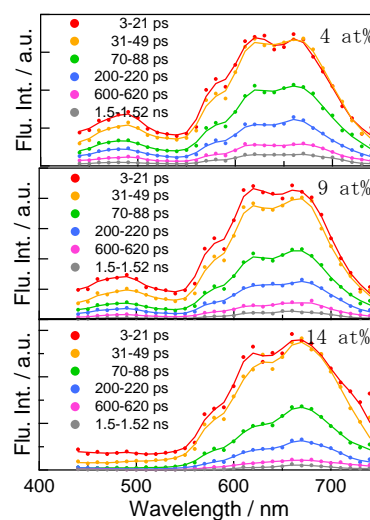


図 3. N-Ta₂O₅ の時間分解発光スペクトル。400 nm の光で励起し、時間相関単一光子計数法により測定した。

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)

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① Ken-ichi Yamanaka and Takeshi Morikawa, "Charge-Carrier Dynamics in Nitrogen-Doped TiO₂ Powder Studied by Femtosecond Time-Resolved Diffuse Reflectance Spectroscopy", *J. Phys.*

Chem. C, Vol. 116, pp. 1286-1292 (2012).
査読有. DOI: 10.1021/jp209210u

〔学会発表〕 (計 5 件)

- ① 山中健一・森川健志, 窒素ドーブ酸化チタン粉末における光励起キャリアの初期過程解明, 日本化学会第 92 春季年会, 2012 年 3 月 26 日, 慶応義塾大学
- ② 山中健一・森川健志, 鉄担持窒素ドーブ酸化チタンのキャリア初期過程, 第 30 回固体・表面光化学討論会, 2011 年 11 月 21 日, 信州科学技術総合振興センター
- ③ 山中健一・佐藤俊介・梶野勉・森川健志, 窒素ドーブ酸化タンタル粉末における光励起キャリアの初期過程, 2011 年光化学討論会, 2011 年 9 月 8 日, 宮崎市河畔コンベンションエリア
- ④ 山中健一・森川健志, フェムト秒拡散反射分光法による窒素ドーブ酸化チタン粉末の研究, 第 29 回固体・表面光化学討論会, 2010 年 11 月 26 日, 九州大学
- ⑤ 山中健一・森川健志, 弱励起下で測定した窒素ドーブ酸化チタン粉末のフェムト秒拡散反射スペクトル, 2010 年光化学討論会, 2010 年 9 月 9 日, 千葉大学

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・副研究員
研究者番号: 40418455

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし