

貴金属・二酸化チタン複合光触媒における光励起電子のダイナミクス Dynamics of photo-excited electrons in noble metal / titanium dioxide composite photocatalysts

水越克彰*

東北大学金属材料研究所附属研究施設関西センター

〒599-8531 大阪府堺市中区学園町 1-2

Yoshiteru Mizukoshi

Kansai Center for Industrial Materials Research, IMR, Tohoku University, 1-2 Gakuen-cho, Naka-ku, Sakai, 599-8531, Japan

1 はじめに

貴金属ナノ粒子は光触媒材料の助触媒として多用されている。n型半導体であるTiO₂に紫外線を照射した際に発生する励起電子をショットキー接合した貴金属に捕捉し、正孔との再結合を抑制することで、光触媒反応の量子収率を向上させることが狙いである。このプロセスでの励起電子のダイナミクスを把握することは、高活性光触媒設計・作製の指針として重要であるが、これを直接的に観察することは容易でない。

一方、貴金属の中でもAuやAgのナノ粒子の分散溶液は、可視領域に明瞭な表面プラズモン共鳴吸収(SPR)のピークを有するが、このピークはナノ粒子中の電子密度の増加で短波長方向にシフトする。AuやAgをナノ粒子として担持した二酸化チタンに紫外線を照射すると、ナノ粒子のプラズモン吸収が短波長方向にシフトすること、また紫外線照射を中止した際には、SPRピークは元の波長へとバックするが、その速度は秒～分オーダーと異常に遅いことが報告されている[1]。

本研究では、(1)Agナノ粒子をTiO₂膜で被覆した複合ナノ粒子(Ag/TiO₂)の分散溶液に対して、あるいは(2)Auナノ粒子を担持した市販のTiO₂粉末(P-25、Au/TiO₂)に対して紫外線(波長355nm)のパルスレーザーを照射する。TiO₂より励起電子を供与された貴金属の電子構造の経時変化を放射光によって分析し、上述のSPR吸収ピークのシフトの挙動と比較・対照することを目的とする。

紫外線の照射によって発生した正孔を消費し、励起電子との再結合を抑制するために、試料の分散媒としては犠牲剤を兼ねてエタノールを使用する。また乾燥状態でペレット化したAu/TiO₂粉末には、犠牲剤としてグリセリンを滴下・湿潤させて測定に供した。このような非乾燥系の分析には、高真空を要するラボのXPS等を用いることが出来ず、本現象の解析は常圧で実験可能なPFでの時間分解XAFSの使用が最適であり、これに変わる他の方法はない。

本研究ではSPR吸収ピークが明瞭なAu、Agの単元ナノ粒子による光励起電子捕捉のダイナミクスについての知見を得たい。助触媒として用いるナノ粒子の組成と光励起電子の補足性能を関連付けることが出来れば、高機能光触媒設計の指針を示すことができる。特に合金ナノ粒子の電子構造は通常の触媒設計においても有用な指針となり得、その波及効果は大きいと考える。

2 実験

評価に用いるAg/TiO₂は、Hirakawaらの方法[1]にて調製した。調製したAg/TiO₂は遠心分離および加熱によって適宜濃縮を行い、十分なエッジジャンプが得られるようAg濃度を約5mM、X線光路長50mmとした。一方、Au/TiO₂は申請者らの超音波還元法にて調製し、ろ過・水洗・乾燥したものをFT-IR用のマイクロ錠剤成形機でプレスして測定に用いた。エッジジャンプが十分となるようAu担持率は1wt%以上、検出に必要な透過光強度を得るためペレット厚は0.2mm以下となるよう配慮した。

AuのL_{III}吸収端(11900eV)、AgのK吸収端(25500eV)をDXAFS法で測定し、励起電子の緩和に伴う着目原子の価数を変動の経時変化を調べる。測定範囲はXANES領域(約200eV)とした。

Ag/TiO₂測定用セルの概要を次ページ図1に示したが、パルスYAGレーザー(355nm、310mJ/pulse、10Hz、パルス幅:5nm)をセル上部(Y方向)の窓(石英製)より照射して、試料溶液を光励起する。平凹シリンドリカルレンズを用いてレーザー光をライン状に照射し、放射光の進行方向(X方向)について試料溶液に様に励起光照射できるよう配慮する。

上記5mM Agに対して355nmのレーザーを照射した際、入射光強度は1mmの試料深さでは4.4%まで減衰するので、放射光はレーザーの照射によって励起された試料の液面近傍を狙い水平方向(X方向)に照射して、XAFSスペクトルを測定する。試料セルは放射光方向(X方向)にカプトンフィルムの窓を備え、光路長10mm(Au-L_{III}測定の場合)もしくは50mm(Ag-K測定の場合)とする。溶媒であるエタノ

ールの蒸発およびそれに伴う試料濃度の変化を防ぐため、分析中はセルを密閉する。Au/TiO₂ ペレットの測定系も図 2 に示す。

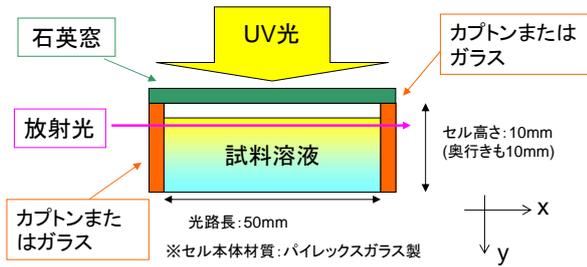


図 1. Ag/TiO₂測定系の概要.

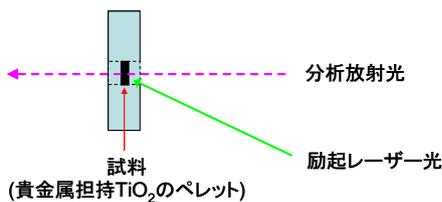


図 2. Au/TiO₂測定系の概要.

3 結果および考察

作製した Ag/TiO₂ エタノール分散液の濃度は 4.588 mM であり、ここへ紫外線レーザーを照射すると、Ag の SPR の短波長方向へのシフトが確認できた。スペクトルのシフトはほぼ可逆的であった。同じ試料の Ag-K 端のスペクトルを図 3 に示す。

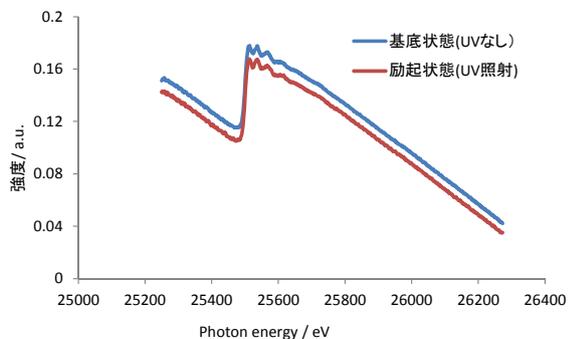


図 3. エタノールに分散させた Ag/TiO₂ に対して UV レーザーを照射した前後の Ag-K 端の XANES スペクトル.

UV レーザー照射前後で Ag のスペクトルに変化は見られなかった。この結果から、UV-vis スペクトルの変化と XANES スペクトルの変化には相関がないことがわかる。レーザーの出力を 0.38W から 0.5W に上げレーザー照射液面近傍に放射分析光を透過させても状況は改善せず、励起状態の Ag 電子構造は確認できなかった。

Au/TiO₂ の測定には重量比 100/10 の試料を 4.8 mg をマイクロ錠剤成形機でプレスして用いた。犠牲剤と

してグリセリンを試料両面に滴下して測定を行った。励起状態の再現性および基底状態との差を調べるために、測定は同じ試料で繰り返し行った。まず UV 照射前のスペクトルを測定し(dark)、その後 UV の照射を 3 秒間行い照射下のスペクトル(UV)とした。緩和の時間を考慮し、測定周期は 6 分(dark と次の dark 測定の間隔を 6 分)として、11 サイクル測定を繰り返した。スペクトルを図 4 に示す。

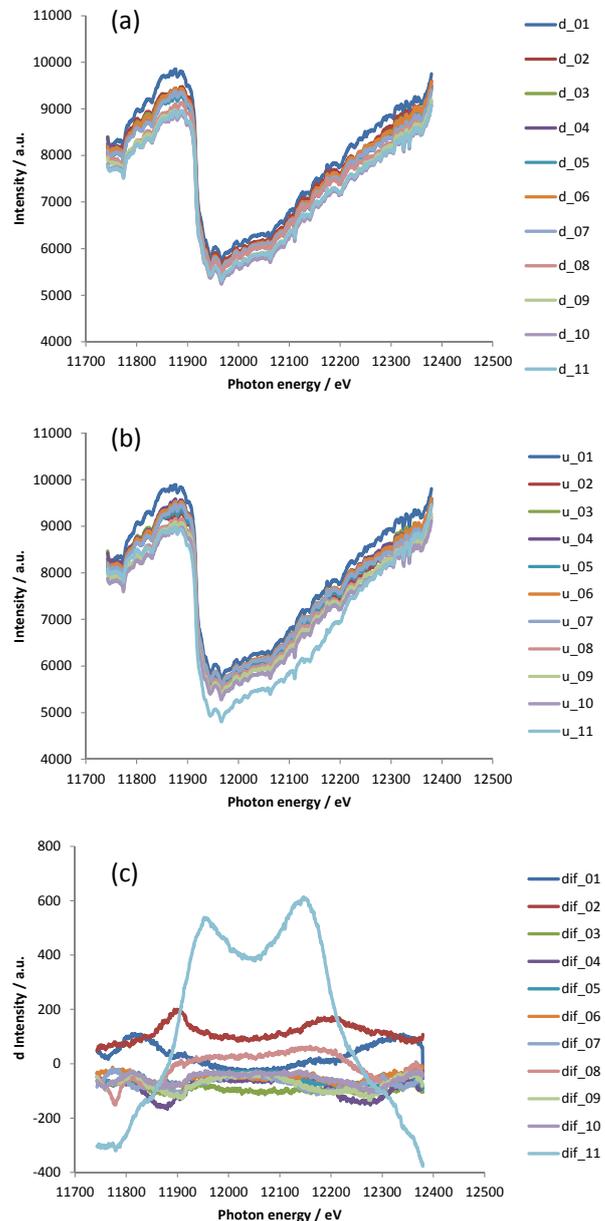


図 4. Au/TiO₂ の(a)UV 照射前、(b)UV 照射下、および (c)(a)-(b)の差スペクトル.

図 4 の(a)および(b)のスペクトルは繰り返しによる再現性に乏しく、(c)の差スペクトルには再現性の乏しさが直接的に反映された結果となった。現状では差スペクトルが光励起に起因するかを判断できず、目的の励起状態の把握は困難である。

4 まとめ

今回の測定では目的とした Ag あるいは Au の光励起状態の電子構造についての知見を得ることは不可能であった。測定が困難となった要因としてはまず試料調製の難しさが挙げられる。溶液系での測定が本来は望ましいが、測定に必要な濃度の試料を均一に分散させることは難しい。また貴金属と TiO₂の組成比の最適化も必要である。光励起された電子が XANES 測定において十分な電子構造の変化をもたらすことができるかの検証も必要である。貴金属だけでなく Ti の測定も視野に入れ今後の研究を計画したい。

謝辞

試料調製では松田優氏（東北大金研）に、また PF での測定では興津健二准教授（大阪府大）にご援助いただいた。ここに感謝の意を表したい。

参考文献

[1] Hasegawa et al., *J.Am.Chem.Soc.* **127** (2005) 7632.

*mizukosi@imr.tohoku.ac.jp