

## 放射光 (PF-AR) と X 線自由電子レーザーを使った光触媒の励起状態の観察

上村洋平<sup>1</sup>, 横山利彦<sup>1</sup>, 城戸大貴<sup>2</sup>, 脇坂祐輝<sup>3</sup>, 高草木達<sup>3</sup>, 朝倉清高<sup>3</sup>

<sup>1</sup>分子科学研究所, <sup>2</sup>北海道大学大学院工学研究院, <sup>3</sup>北海道大学触媒科学研究所

### Graph the frame of short life time photoexcited states of WO<sub>3</sub> by ultrafast x-ray absorption fine structure

Yohei UEMURA<sup>1</sup>, Toshihiko YOKOYAMA<sup>1</sup>, Daiki KIDO<sup>2</sup>, Yuki WAKISAKA<sup>3</sup>, Satoru TAKAKUSAGI<sup>3</sup>, Kiyotaka ASAKURA<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Institute for Molecular Science, <sup>2</sup>Faculty of Engineering, Graduate School, Hokkaido University, <sup>3</sup>Institute for Catalyt, Hokkaido University

#### Abstract

放射光 (PF-AR) と X 線自由電子レーザー (SACLA) を用いた時間分解 XAFS 実験によって、可視光応答を示す光触媒 WO<sub>3</sub> の光励起状態の観測を行った。放射光の実験から、励起状態と基底状態の W L<sub>m</sub> 吸収端 XAFS の差スペクトルに大きな変化が観測され、その変化が 10 ns 程度で減衰する事がわかった。また X 線自由電子レーザーの実験からは、200 ps 未満の時間領域で多段階過程を経て励起状態が減衰する事が明らかとなった。

#### 1. はじめに

化石燃料への依存から脱却しクリーンかつ安定的に供給可能なエネルギーを得て、持続可能な社会の形成に貢献することは、科学技術の大きな使命の一つである。光触媒は、太陽光を利用し水 (H<sub>2</sub>O) を水素 (H<sub>2</sub>) と酸素 (O<sub>2</sub>) に分解することで、エネルギー資源である水素を得るものであり、エネルギー資源開発技術の一つとして、長年研究が行われてきた [1]。光触媒として代表的なものは TiO<sub>2</sub> であるが、TiO<sub>2</sub> はバンドギャップが 3.0 eV 程度であり、主に紫外光吸収によって触媒能を発揮する。一方で可視光ではその触媒作用は発揮されないため、太陽光を利用した水の分解反応には非効率である。太陽光をより効率的に利用し実用化できる光触媒の開発のために、N などのドーパントを TiO<sub>2</sub> に注入しバンドギャップを縮める方法や、TiO<sub>2</sub> 以外の可視光に反応する酸化物などの半導体材料の検討が行われている。WO<sub>3</sub> はバンドギャップが 2.6 eV - 2.8 eV と可視光を吸収することが可能であり (Fig. 1), TaON などの水素発生能をもつ光触媒と組み合わせて、Z scheme 型で水を分解し、酸素生成反応に活性を示す [2]。

半導体である酸化物の光触媒作用は、バンドギャップエネルギーを超える光を吸収し、電子が詰まっている価電子帯から空の伝導帯へ遷移することにより発現する。その同時に、価電子帯にはホールが形成され、酸化反応に使用される。伝導帯に遷移した電子は還元反応に使用され、光触媒反応が進行する。WO<sub>3</sub> の場合は、価電子帯が主に O 2p 軌道から形成され、伝導帯が W 5d 軌道から形成されている。光触媒の活性は光吸収によって形成される光キャリア (電子・ホール) の特性が支配しており、これまでも紫外・可視、赤外などの種々の時間分解分光法によって、その寿命などが観測され触媒能との関連が検討されてきた。一方で、触媒反応メカニズムを考える上で重要な、中心金属の構造や電子状態等についてはこれまでほとんど知見がなかった。そこで我々は、光触媒 WO<sub>3</sub> の励起状態の局所構造および電子状態を放射光 (PF-AR) [3] および X 線自由電子レーザー (SACLA) [4] を利用したポンプ-プローブ XAFS 法により明らかにした。本稿においては、500 fs から 10 ns に至る WO<sub>3</sub> の光励起状態とその変化について述べる。

#### 2. PF-AR でのポンプ-プローブ XAFS 実験 [3]

PF-AR は、常時単バンチ運転を行っている世界唯一の放射光施設である。PF-AR では、100 ps のパルス幅の X 線が約 1.2 μs に 1 回やってくる。X 線のパルス特性と単バンチ運転を利用して、パルスレーザーと放射光を組み合わせたポンプ-プローブ実験がビームライン NW14A で行われている。Fig. 2 には、今回の実験で用いたセットアップの模式図を示す。励起に使用するレーザーは 945 Hz であるため、レーザーと X 線との周波数を合わせる必要がある。

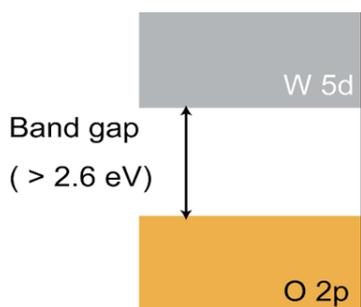
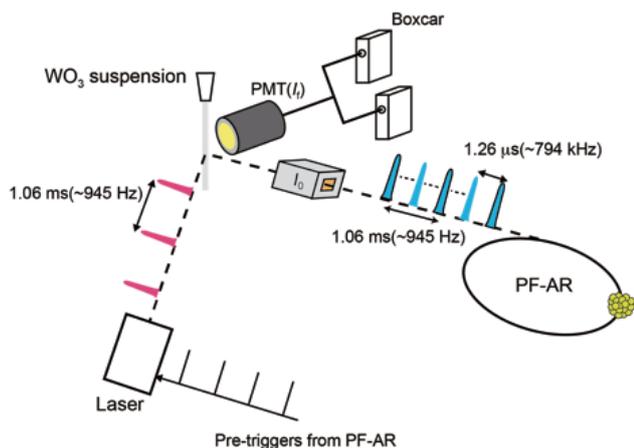


Figure 1  
Band structure of WO<sub>3</sub>.

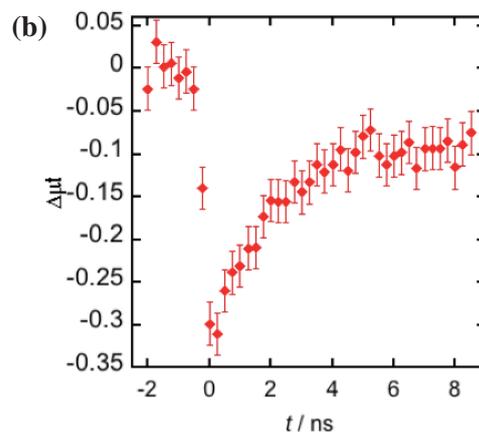
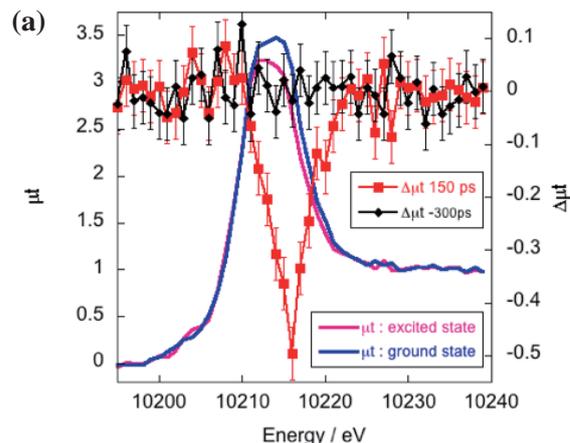


**Figure 2** An experimental setup of pump-probe XAFS experiments at AR-NW14A.

NW14A ではボックスカー積分器を用いて、レーザーと同期した X 線パルスからの信号とレーザー照射から十分時間が経過した時の X 線パルスからの信号を取り込んで、レーザー励起前後の XAFS スペクトルを得ることが出来る。本実験では、励起レーザーに波長 400 nm のレーザーを使用した。入射 X 線強度の測定にはイオンチェンバーを、試料からの蛍光 X 線検出器には光電子増倍管をそれぞれ用いた。レーザー照射による試料ダメージを極力抑えるために、測定には  $\text{WO}_3$  の粉末を純水に懸濁させたものを使用した。

Fig. 3 (a) には、レーザー照射前後の  $\text{WO}_3$  の  $\text{W L}_{\text{III}}$  吸収端の XAFS スペクトルを示す。  $\text{W L}_{\text{III}}$  吸収端は  $\text{W } 2p \rightarrow 5d$  の遷移によるものであり、  $\text{W } 5d$  軌道の電子状態の情報を含んでいる。  $\text{WO}_3$  の  $\text{W}$  は  $5d^0$  の電子配置をとっている。  $10205 \text{ eV} - 10220 \text{ eV}$  にかけて生じている大きなピークは、white line と呼ばれ  $\text{W } 5d$  軌道の空軌道の数に比例して大きくなる。レーザー照射直後 150 ps と基底状態の XAFS スペクトルの差スペクトルには、  $10216 \text{ eV}$  付近にピークが現れた。このピークは、white line 強度が減少したために現れたものである。この励起状態由来のピーク強度を励起レーザーと X 線との時間差を変えながら測定することで、励起状態の寿命を見積もることが出来る。 Fig. 3 (b) には  $10216 \text{ eV}$  のピーク強度の時間変化を示す。ピーク強度の時間変化から、  $\text{WO}_3$  の励起状態は 10 ns 程度かけて減衰することが分かった。

正八面体的な構造をもつ  $\text{WO}_3$  中の  $\text{W}$  の  $5d$  軌道は、  $\text{W}$  の配位構造から元の準位よりもエネルギーの低い  $t_{2g}$  軌道と、元の準位よりもエネルギーの高い  $e_g$  軌道に分裂している。 White line のピーク強度は  $t_{2g}$  軌道と  $e_g$  軌道の空軌道の数から構成されている。この時、差スペクトルのピーク位置を考えると、 Fig. 3 (a) の変化は空の  $e_g$  軌道が励起電子により占有されたために生じたものであると考えられる。しかしながら、この推察は  $\text{WO}_3$  のバンド構造と使用した励起レーザーの波長を考えると、不適当であった。理論計算などの結果から  $\text{WO}_3$  の価電子帯の上端と  $e_g$  軌道と



**Figure 3** (a) XAFS spectra of  $\text{WO}_3$  at excited and ground state and its differential spectra 150 ps after and 300 ps before laser excitation. (b) change of x-ray absorption at  $10216 \text{ eV}$ .

のエネルギー差は、今回使用したレーザーの波長よりも大きく、  $e_g$  軌道へと電子が遷移することができない。そのため、 Fig. 3 (a) の変化には、別のメカニズムが存在することが考えられる。そこで、PF-AR で観測できる 150 ps よりも短い時間領域での変化を観測し、150 ps で形成される励起状態を明らかに出来ないかと考え、X線自由電子レーザー (SACLA) での実験を行った。

### 3. X線自由電子レーザー (SACLA) でのポンプ - プロブ XAFS 実験 [4]

X線自由電子レーザー・SACLA[5] は SPring-8 に隣接し、大強度短パルスの X 線が得られる実験施設である。SACLA の発振周波数は 30 Hz であるが、1 秒あたりのフォトンフラックスは先の NW14A に匹敵することから、1 パルスあたりでは、  $10^{10}$  倍以上の X 線が得られている。また X 線のパルス幅は 10 fs 未満であり、サブピコ秒領域の時間分解能を達成できる。

SACLA の実験では、PF-AR の実験と同じ波長のレーザーを励起レーザーとして用い、純水中に懸濁させた  $\text{WO}_3$  の XAFS スペクトルを測定した。 Fig. 4 には SACLA において測定した  $\text{WO}_3$  の  $\text{W L}_{\text{III}}$  XANES スペクトル及び励起状

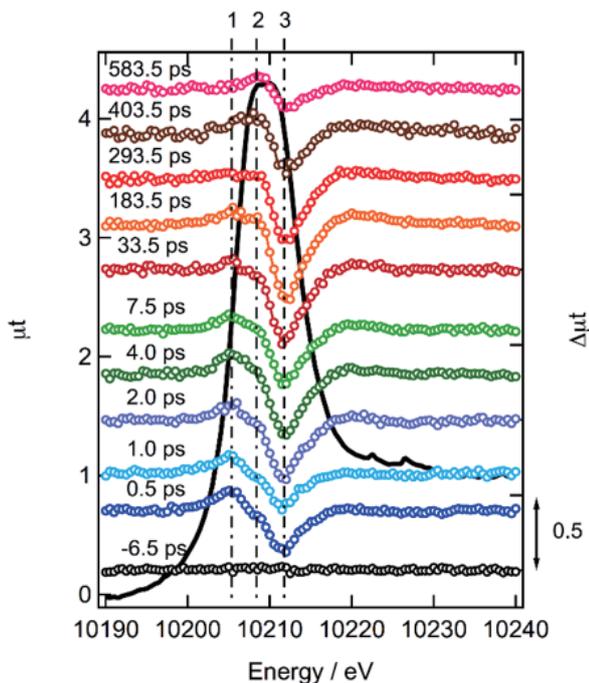


Figure 4 W L<sub>III</sub> XANES spectrum of WO<sub>3</sub> measured at SACLA and difference of XANES spectra of excited state and ground state of WO<sub>3</sub>.

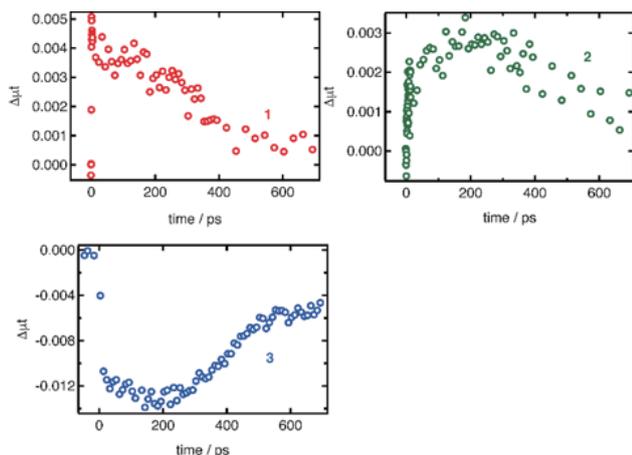


Figure 5 W L<sub>III</sub> XANES spectrum of WO<sub>3</sub> measured at SACLA and difference of XANES spectra of excited state and ground state of WO<sub>3</sub>.

態と基底状態の差分スペクトルを示す。SACLAでの時間分解能は、励起レーザーとX線パルスのジッターで決まっており、この実験では500 fsで実験を行うことが出来た。励起状態と基底状態の差分から、Fig. 4に示す3箇所で見られる顕著な変化が観測された。ピーク1の場所は、W L<sub>III</sub> XAFSの吸収端である。XAFSスペクトルの吸収端は、価数が小さくなると低エネルギー側へシフトし、価数が大きくなると高エネルギー側へシフトする。ピーク1の変化は、励起状態のスペクトルが基底状態よりも低エネルギー側へとシフトしたことに起因し、Wの価数が減少したことを示すものである。

Fig. 5にはFig. 4のピーク1-3の吸光度の時間変化を示

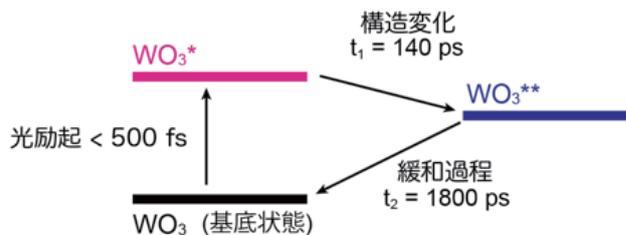


Figure 6 A diagram of photoexcitation of WO<sub>3</sub>.

す。ピーク3は、Fig. 3に示したW L<sub>III</sub>吸収端XANESと同じ位置でのXAFSスペクトルの時間変化である。ピーク1と同様に、レーザー照射とともに大きくピーク強度が変化している。しかしながらピーク1の変化とは異なり、レーザー照射後の急激な強度減少に引き続き、緩やかな強度減少が200 psまで続いて起こった。ピーク2については、レーザー照射直後には殆ど変化がないが、200 psまでの間に緩やかに強度変化が生じ、その後ピーク3と同様に基底状態のピーク強度まで戻った。これらの結果から、WO<sub>3</sub>の励起状態は複数の過程を経て基底状態へと戻ることが予想された。

Fig. 6には、SACLAの実験で得られたWO<sub>3</sub>の励起-緩和過程の模式図を示す。400 nmのレーザーにより励起されたWO<sub>3</sub>は500 fsより短い時間スケールで励起状態になる(WO<sub>3</sub>\*). WO<sub>3</sub>\*の状態は、価電子帯にあった電子が伝導帯へと励起され、W<sup>6+</sup> → W<sup>5+</sup>へと価数変化が生じた状態である。この変化は、ピーク1の出現及びピーク3の急激な強度変化に対応する。WO<sub>3</sub>は励起された後、すぐに基底状態へと緩和するわけではなく、ピーク2やピーク3で見られた200 psまで続く緩やかな変化を起こし、別の励起状態へと変化する(WO<sub>3</sub>\*\*). 200 psまでの時間領域では、価数変化に対応しているピーク1は変化していないことから、WO<sub>3</sub>\*\*はWO<sub>3</sub>\*からの構造変化によって生じた状態であると考えている。その後WO<sub>3</sub>\*\*は緩やかに基底状態へと戻ってゆく。

このようにSACLAの実験結果から、PF-ARで観測されたWO<sub>3</sub>の励起状態は、単に励起直後の状態ではなく短い時間領域で複数の過程を含んだ状態であることがわかった。WO<sub>3</sub>の励起状態で見られたW L<sub>III</sub>吸収端XANESの大きな変化は、W<sup>6+</sup> → W<sup>5+</sup>という価数変化に対応して、スペクトルの吸収端がシフトしたことによるものと、励起されたWO<sub>3</sub>の局所構造が変化することによるものであることがわかった。

#### 4. 高繰返しPF-ARにおけるポンプ-プローブXAFS実験への取り組み

これまで放射光でのポンプ-プローブXAFS実験は、レーザーを1 kHz程度の周波数で発振し、その周波数にあわせてX線をチョッパーで間引いたり、検出器側でレーザーの周波数にあった信号のみを取得する方法が取られていた。そのため十分なS/Nを取得するのに、非常に長い測定時間を必要としていた。近年、繰返し周波数がMHz、

平均出力が数 W クラスのレーザーが市販されるようになったことから、これまでよりも短時間で S/N よく励起状態の XAFS スペクトルが取得できるようになってきた [6]。

PF-AR の NW14A にも、高出力・高繰り返しレーザーが導入され、そのレーザーを用いた実験を行わせて頂いている。この高繰り返しレーザーを用いて、 $\text{WO}_3$  の光励起状態の  $\text{W L}_I$  吸収端 XAFS について測定を行った。 $\text{W L}_I$  吸収端のスペクトルは、 $\text{W}$  の局所構造を反映してピーク強度が変化するため、 $\text{W}$  の局所構造を示す“指紋”的な役割をする。しかしながら、 $\text{W L}_{III}$  吸収端に比べて X 線の吸収確率が小さいために、同じ濃度の試料を用いた場合には、 $\text{L}_{III}$  吸収端よりも得られる信号強度が 1/3 ~ 1/4 程度になる。そのため  $\text{W L}_{III}$  吸収端の場合よりも、より長時間測定をする必要がある。以前にも波長 400 nm・1 kHz の励起のレーザーを用いて実験を行った。 $\text{W}$  周りの構造変化に起因するプレッジピークの変化が認められたものの S/N が低く、また測定に 12 時間程度必要であった。そこで高繰り返しレーザーを使用して  $\text{W L}_I$  吸収端の測定を行った場合には、測定時間が約 1 時間程度になり S/N が格段に向上した。高繰り返しレーザーを用いた測定システムによって、EXAFS 振動の様に、僅かな信号強度の変化について議論する場合には、非常に有効である。また、これまで測定することが困難であった差分信号の小さな試料についても、測定が可能となり様々な試料への展開が期待される。また高繰り返しレーザーとともに、検出器にシリコン半導体検出器を用いた測定も実施した。蛍光 XAFS スペクトルを取得する際に、試料濃度が希薄であったり、他の元素からの蛍光 X 線がある事がある。そのような場合には、エネルギー分解能を持つ半導体検出器が用いられる。半導体検出器は応答速度が遅いため、レーザーに同期した信号を取得するのが難しい。しかしながら PF-AR のように単バンチで 1  $\mu\text{s}$  以上 X 線間隔が空いていれば、X 線を検出してから次の X 線がやって来るまでの間に、信号処理を終えることが可能であり、レーザーと同期した信号を取得することが出来る。高繰り返しレーザーとの組合せによって、シリコン半導体検出器を用いても現実的な測定時間でのデータ取得が可能となってきている。

## 5. 終わりに

SACLA の実験では、基本的に 1 ユーザーグループが 1 つのビームラインを専有して実験を行うため、課題の競争率も高い。現在 SASE により FEL を発振しているため、 $I_0$  は入射 X 線、EXAFS 領域を測定しようとするアンジュレータギャップを変更しなければならない。今後も様々な改良を必要とし、こうした努力により、SACLA はいずれ強力な Pump-Probe XAFS の光源になるであろう。一方、PF-AR は安定した Ring 型放射光源であり、同時に多数のユーザーが実験を行うことができる。また標準的なセットアップを用いて信頼性の高い Pump-Probe XAFS を容易に測定できる。サブナノからナノ秒と言う様に時間分解能は低い、Low- $\alpha$  モードやバンチスライスなどの光源技術が

更に発展すれば、さらに高い分解能の Pump-Probe XAFS が測定できるようになる。XFEL が進歩してもリング型光源の重要性は減じるどころかますます高まり、両者の相補的な実験が必要になると考えられる。

## 6. 謝辞

本研究は、PF の足立伸一教授・野澤俊介准教授にご指導・ご協力いただきながら進めてきました。PF-AR の実験では、佐藤篤志研究員（現・CFEL）、一柳光平特任准教授、深谷亮特任助教にご協力頂き、円滑に実験を進めさせて頂いております。SACLA の実験では、PF の丹羽尉博技師、JASRI の片山哲夫博士、理研・SPRING-8 の矢橋牧名グループディレクターにご協力頂きました。

## 引用文献

- [1] T. Hisatomi, J. Kubota, K. Domen, Chem. Soc. Rev. **43**, 7520 (2014); F. E. Osterloh, Chem. Soc. Rev. **42**, 2294 (2013); B. Ohtani, Catalysts **3**, 942 (2013); Y. Tachibana, L. Vayssieres, J. R. Durrant, Nat. Photonics **6**, 511 (2012); P.V. Kamat, J. Phys. Chem. Lett. **3**, 663 (2012); K. Maeda, J. Photochem. Photobiol. C **12**, 237(2011); K. Maeda, K. Domen, J. Phys. Chem. Lett. **1**, 2655 (2010); R. Abe, J. Photochem. Photobiol. C, **11**, 179 (2010); A. Kudo, Y. Miseki, Chem. Soc. Rev., **38**, 253 (2009).
- [2] R. Abe, H. Takami, N. Murakami, B. Ohtani, J. Am. Chem. Soc. **130**, 7780 (2008); R. Abe, T. Takata, H. Sugihara, K. Domen, Chem. Commun. 3829(2005).
- [3] Y. Uemura, H. Uehara, Y. Niwa, S. Nozawa, T. Sato, S. Adachi, B. Ohtani, S. Takakusagi, K. Asakura, Chem. Lett. **43**, 977 (2014).
- [4] Y. Uemura, D. Kido, Y. Wakisaka, H. Uehara, T. Ohaba, Y. Niwa, S. Nozawa, T. Sato, K. Ichianagi, R. Fukaya, S. Adachi, T. Katayama, T. Togashi, S. Owada, K. Ogawa, M. Yabashi, K. Hatada, S. Takakusagi, T. Yokoyama, B. Ohtani, K. Asakura Angew. Chem. Int. Ed. **55**, 1364 (2016).
- [5] M. Yabashi, H. Tanaka, T. Tanaka, H. Tomizawa, T. Togashi, M. Nagasono, T. Ishikawa, J.R. Harries, Y. Hikosaka, A. Hishikawa, K. Nagaya, N. Saito, E. Shigemasa, K. Yamamoto, K. Ueda, J. Phys. B, **46**, 164001 (2013) T. Ishikawa, Synchrotron Radiat. News **26**, 4–8 (2013).
- [6] F. A. Lima, C. J. Milne, D. C. V. Amarasinghe, M. H. Rittmann-Frank, R. M. van der Veen, M. Reinhard, V. Pham, S. Karlsson, S. L. Johnson, D. Grolimund, C. Borca, T. Huthwelker, M. Janousch, F. van Mourik, R. Abela, M. Chergui, Rev. Sci. Instrum. **82**, 063111 (2011); A. M. March, A. Stickrath, G. Doumy, E. P. Kanter, B. Krässig, S. H. Southworth, K. Attenkofer, C. A. Kurtz, L. X. Chen, L. Young Rev. Sci. Instrum. **82**, 073110 (2011).

(原稿受付日：2016 年 4 月 8 日)

## 著者紹介

上村 洋平 Yohei UEMURA



分子科学研究所 助教  
〒 444-8585  
愛知県岡崎市明大寺町字西郷中 38  
TEL: 0564-55-7429  
e-mail: y-uemura@ims.ac.jp

略歴：2010年東京大学大学院理学系研究科博士課程修了，2010年高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所 研究員，2012年北海道大学触媒化学研究センター（現・触媒科学研究所）博士研究員，2013年より現職。

最近の研究：時間分解 XAFS による光触媒の励起状態観測。

横山 利彦 Toshihiko YOKOYAMA



分子科学研究所 教授  
〒 444-8585  
愛知県岡崎市明大寺町字西郷中 38  
TEL: 0564-55-7345  
e-mail: yokoyama@ims.ac.jp

略歴：1987年広島大学・理学部物性学科助手，1991年フンボルト財団研究員兼務（独国ベルリン自由大学物理学科）1993年東京大学大学院理学系研究科化学専攻助手，1994年東京大学大学院理学系研究科化学専攻講師，1996年東京大学大学院理学系研究科化学専攻助教授，2002年分子科学研究所教授。

最近の研究：機能性材料のための放射光新規分光解析法の検討。

城戸 大貴 Daiki, KIDO

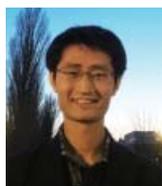


北海道大学大学院工学研究院 修士課程  
〒 001-0021  
北海道札幌市北区北 21 条西 10 丁目  
TEL: 011-706-9113  
e-mail: d-kido@eis.hokudai.ac.jp

最近の研究：時間分解 XAFS 法による光触媒のメカニズム解明。

趣味：読書，散歩

脇坂 祐輝 Yuki, WAKISAKA



北海道大学触媒科学研究所 特任助教  
〒 001-0021 北海道札幌市北区北 21 条西 10 丁目  
TEL: 011-706-9113  
e-mail: ywaki@cat.hokudai.ac.jp

略歴：2011年東京大学大学院理学系研究科博士課程修了，2012年高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所研究員，2013年名古屋大学理学系研究科特任助教，2015年より現職。

最近の研究：XAFS による燃料電池触媒の解析に関する研究。

趣味：散策，食べ歩き

高草木 達 Satoru TAKAKUSAGI



北海道大学触媒科学研究所 准教授  
〒 001-0021 北海道札幌市北区北 21 条西 10 丁目  
TEL: 011-706-9114  
e-mail: takakusa@cat.hokudai.ac.jp

略歴：2002年北海道大学理学研究科助手，2007年北海道大学理学研究院助教，2008年北海道大学触媒化学研究センター准教授，2015年北海道大学触媒科学研究所准教授。

最近の研究：XAFS と STM/AFM による表面ナノ構造解析と触媒反応特性の解明。

趣味：子育て，カレー食べ歩き

朝倉 清高 Kiyotaka, ASAKURA



北海道大学触媒科学研究所 教授・所長  
〒 001-0021  
北海道札幌市北区北 21 条西 10 丁目  
TEL: 011-706-9113  
e-mail: askr@cat.hokudai.ac.jp

略歴：1984年東京大学助手，1987年 PhD，1992年 FHI-MPG in Berlin に留学，1994年東京大学スペクトル化学助教授，1999年北海道大学触媒化学研究センター教授，2014年同センター長，2015年北海道大学・触媒科学研究所教授・所長（改組）。

最近の研究：燃料電池触媒の XAFS による解析。