

金属酸化物表面における吸着構造

Adsorption structures on metal oxide surfaces

理学研究科 化学専攻 松本吉泰

背景と目的

金属酸化物の中にはチタニアに代表されるように光触媒活性を示す興味深い物質群がある。光触媒反応には、光吸収により生じた電子、正孔の表面での捕捉、触媒表面での電子移動、酸化・還元反応と様々なステップが関与している。したがって、この反応機構を解明するには、まず電荷がどのようなサイトに捕捉され、また、そのトラップサイトがどのような構造をしているかを明らかにする必要がある。その上で、触媒表面に反応物や生成物がどのように吸着し、反応するかを明らかにしなければならない。そこで、本研究は、光触媒活性を示す金属酸化物、および吸着種の構造を明らかにすることを目的とする。

検討内容

本年度は、水を太陽光で分解し酸素を発生する能力のあるビスマスの酸化物 (BiVO_4) に着目して研究を行った。 BiVO_4 のバンドギャップを超える 400 nm のフェムト秒励起光パルスにより電子励起し、生じたキャリアの過渡吸収を測定したところ、バンドエッジに近い波長での吸収の立ち上がりにコヒーレントフォノンのシグナルが明瞭に重畳していることを発見した。そこで、この振動モードが BiVO_4 のどのようなフォノンモードであるかについて DFT 計算を行い検討した。

結果と考察

BiVO_4 は Fe_3^+ など犠牲試薬の存在下で水から酸素を生成する可視光応答型の光触媒である。そこで、この光触媒を励起することにより生成する電子や正孔の挙動、特に表面反応サイトへの電荷移動、また電荷が生成による光触媒表面の格子歪みなどのダイナミクスを、過渡吸収分光により明らかにしようとした。400 nm のフェムト秒励起光パルスを照射し、550 ~ 900 nm に渡る領域での過渡吸収スペクトルとその時間変化を励起光に対するプローブ光の遅延時間の関数として測定した。その結果、700 nm 以上のプローブ波長では励

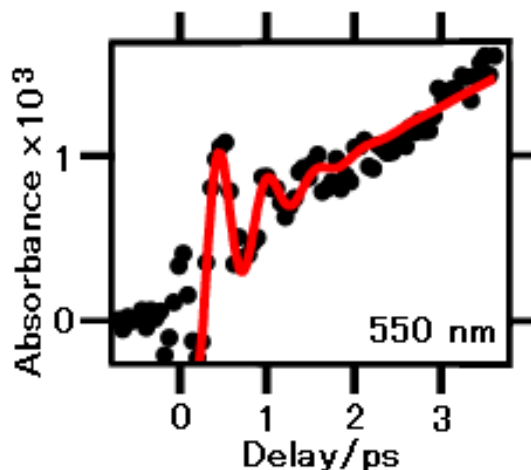


図1. 550 nm における大気中で測定した励起光入射後 3 ps 以内の過渡吸収

起光パルスと同様の速い立ち上がりを示すのに対して、700 nm 以下の波長では 15 ps 程度の時定数を持つ立ち上がり成分があることを見いだした。電子捕捉剤である Fe_3^+ を含む水溶液中で過渡吸収を測定すると、700 nm 以下の波長では明らかに減衰速度が遅くなった。これは、この波長領域では主に表面にトラップされた正孔による吸収が主に寄与していることを意味している。さらに、図 1 に示すようにこの立ち上がりには振動成分が重畳していた。これは励起パルスによる電子状態励起によって BiVO_4 表面のフォノンがコヒーレントに励起され、正孔の表面への移動に伴ってそこに局在したフォノンが観測されたものと考えられる。この振動成分をフーリエ変換したところ、その振動数は 62 cm^{-1} であった。

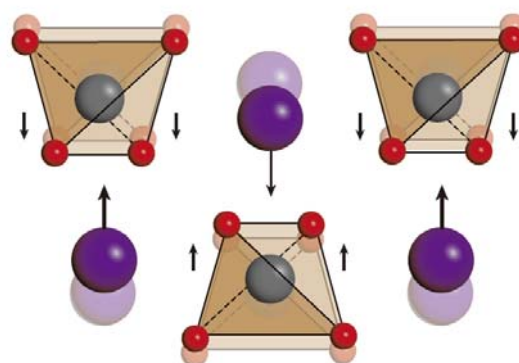


図 2. DFT 計算により求めた 62 cm^{-1} の振動数を持つフォノンモードの模式図。紫の球が Bi^{3+} 、4 面体構造で表したグループが VO_4^{3-} である。

そこで、この振動数を持つフォノンがどのようなものかを解明するために、 BiVO_4 の構造最適化とフォノン解析を行った。計算は、CASTEP を用いて行った。 $C2/c$ の空間群、 C_{2h}^6 の点群を持つ構造で、Bi、V をそれぞれ 4 個、O を 16 個含む単位胞とした。汎関数としては PBE を使い、フォノンモードの計算には各イオンを変位させ Hessian 行列を計算することにより基準振動モードを得た。その結果、 Bi^{3+} と VO_4^{3-} との間の外部振動モード 15 個の内、図 2 に模式的に示す振動モードが 62 cm^{-1} に対応するフォノンモードであることが判明した。これは、 Bi^{3+} が主に振動する最も低い振動数を持つ振動モードである。

これまでの計算は、バルクの振動モードについて行ったが、今後、これと関連する表面モードがどのような振動数を持つかなどを、スラブを用いた計算により明らかにする予定である。

発表論文

なし

参考論文

1. N. Aiga, Q. Jia, K. Watanabe, A. Kudo, T. Sugimoto and Y. Matsumoto, "Electron-phonon coupling dynamics at oxygen evolution sites of visible-light-driven photocatalyst: bismuth vanadate", 投稿中。