時間分解マイクロ波分光法による 酸ハロゲン化物の光伝導度測定と光触媒活性との関係

Correlation between photocatalytic activity of oxyhalide and photoconductivity measured by time-resolved microwave spectroscopy

京大院工[1]，阪大院工[2] ○鈴木 肇[1]，阿部 竜[1]，佐伯 昭紀[2]

Kyoto Univ.[1], Osaka Univ.[2], ○Hajime Suzuki[1], Ryu Abe[1], Akinori Saeki[2]

E-mail: suzuki.hajime.7x@kyoto-u.ac.jp

時間分解マイクロ波伝導度（TRMC）法はキャリアの生成効率ϕと移動度$\Sigma\mu$の積（$\phi\Sigma\mu$：光伝導度）を瞬時に測定できる手法であり、有機薄膜太陽電池の分野では TRMC シグナルとデバイスの性能がある程度相関することがわかっている[1]。しかし、光触媒活性と TRMC シグナルとの関係は未だによくわかっていなかった。そこで本研究では、近年 Z-スキーム型水分解系の酸素生成光触媒として機能することが報告された酸ハロゲン化物 Bi_4TaO_8Cl、$PbBiO_2Cl$ を様々な焼成温度で合成し、材料物性がキャリアダイナミクスと光触媒活性に与える影響を調査した。

最近の我々の研究から、Bi_4TaO_8Cl は焼成温度の上昇（700～900 度）につれて結晶性が向上する一方、Cl 欠損が増加し、酸素生成速度は 800 度で最大値を持つ山型となることがわかった[2]。この Bi_4TaO_8Cl 粒子内に生成する電荷キャリアの生成効率と移動度の積を TRMC 測定によって求めた（Figure 1a）。光伝導度の最大値（$\phi\Sigma\mu_{max}$）は焼成温度の上昇と共に増加し、これは TiO_2 等で報告されているように、結晶性の向上に起因するものと考えられる[3]。一方、光伝導度の半減期（$\tau_{1/2}$）は焼成温度の上昇と共に減少した。減衰挙動の解析や光伝導度の光量依存性等から、この寿命の減少は Cl 欠損の増加に由来するトラップの増加と関係していることが強く示唆された。有機薄膜太陽電池では$\phi\Sigma\mu_{max}$と$\tau_{1/2}$の積（$\phi\Sigma\mu_{max}\times\tau_{1/2}$）が光電変換効率と良く相関することが分かっている[1]。そこで、$\phi\Sigma\mu_{max}\times\tau_{1/2}$ と Bi_4TaO_8Cl の酸素生成速度を焼成温度に対してプロットしたところ、非常に良い相関が得られ、光触媒反応の初期過程において重要なパラメータであるキャリアの生成効率、移動度、寿命が最終的な活性と強く相関していることが明らかとなった（Figure 1b）。

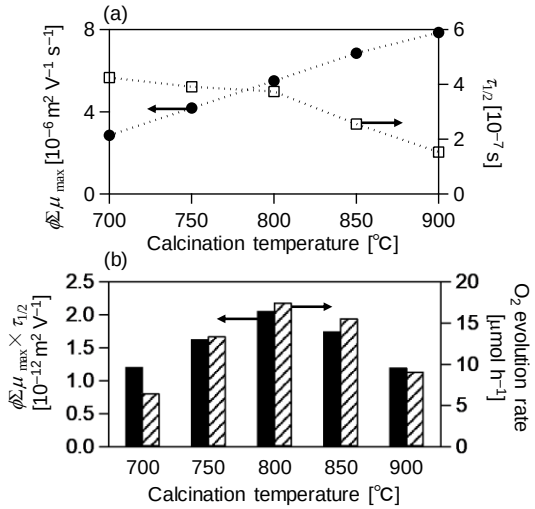

Figure 1. (a) TRMC transient maxima ($\phi\Sigma\mu_{max}$) and half-lifetimes ($\tau_{1/2}$) of Bi_4TaO_8Cl samples calcined at different temperatures. (b) Correlation between $\phi\Sigma\mu_{max}\times\tau_{1/2}$ (solid bars) and the O_2 evolution rate over the samples in aqueous $AgNO_3$ solution (striped bars). The O_2 evolution rates were taken from a previous report.[2]

Bi_4TaO_8Cl の実験で得られた知見を基に、TRMC 測定により $PbBiO_2Cl$ の最適焼成温度を探索すると 600 度が最適温度である可能性が示された。実際に 600 度で合成した $PbBiO_2Cl$ は、既報[4]の 700 度焼成の試料に比べて約 3 倍の酸素生成速度を示した。助触媒として RuO_2 を担持した際の酸素生成の量子収率は 400 nm の単色光照射下で 3%となり、固相法で合成した酸ハロゲン化物光触媒の中では最高値を実現した[5]。

[1] A. Saeki, M. Tsuji, S. Seki, *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 661.
[2] H. Kunioku, A. Nakada, M. Higashi, O. Tomita, H. Kageyama, R. Abe, *Sustain. Energ. Fuels* **2018**, *2*, 1474.
[3] C. Colbeau-Justin, M. Kunst, D. Huguenin, *J. Mater. Sci.* **2003**, *38*, 2429.
[4] H. Suzuki, H. Kunioku, M. Higashi, O. Tomita, D. Kato, H. Kageyama, R. Abe, *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 5862.
[5] H. Suzuki, M. Higashi, H. Kunioku, R. Abe, A. Saeki, *ACS Energy Lett.* **2019**, *4*, 1572.

© 2020年 応用物理学会