



亜酸化銅-金-酸化チタンの接合における電荷移動の調査

柳田さやか、染川正一
(地独) 東京都産業技術研究センター

キーワード：XANES, 光触媒, 亜酸化銅, 酸化チタン

1. 背景と研究目的

2 種の光触媒を接合させた系においては物質間で電荷分離が起こるために光触媒活性が向上することが知られている。我々はこれまでに p 型半導体である Cu_2O と n 型半導体であるルチル型 TiO_2 を Au 微粒子を介して接合した系において光触媒活性の向上が起こることを報告しているが活性向上のメカニズムの解明のため、この系における電子の移動の方向が $\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Au} \rightarrow \text{TiO}_2$ なのか、それとも $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Au} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$ なのかを明らかにする必要があった。そのため、本研究では① TiO_2 と Cu_2O の両方が励起する紫外-可視光照射条件 ② Cu_2O のみが励起する可視光照射条件 のそれぞれにおいて光触媒反応を行い、XAFS で Cu の酸化状態の変化を調査して電子の移動方向を調査するとともに電子顕微鏡で光触媒還元反応による析出物の位置の特定を行った。

2. 実験内容

$\text{Cu}_2\text{O-Au-TiO}_2$ 複合体は光電着法により作製した。酸化チタンを塩化金酸溶液に浸漬させ、紫外光を照射することで金微粒子を酸化チタン上に析出させた。この複合体を銅錯体の塩基性水溶液に分散させ、再度光照射を行うことで亜酸化銅を金微粒子状に位置選択的に析出させ、 $\text{Cu}_2\text{O-Au-TiO}_2$ 複合体を作製した。次に、作製した複合体を重クロム酸カリウム水溶液中に分散させ、これに紫外-可視光または可視光を照射することで六価クロムを三価クロムに還元する光触媒反応を行った。光照射 1 時間後、3 時間後のサンプルについてそれぞれ XAFS スペクトルを測定した。電子顕微鏡での観察は 3 時間照射試料についてのみ行った。

3. 結果および考察

試料の CuK 吸収端における XANES スペクトルを Fig.1 に示す。反応前には明確に観察される Cu_2O 由来のショルダーピーク(8980.8 eV)の強度は反応が進行するにつれ小さくなった。またホワイトラインのピーク位置も高エネルギー側にシフトする様子が見られた。これらの変化は光触媒反応の進行に伴う Cu(I)から Cu(II)への酸化状態の変化を示していると考えられる。光照射 1 時間後のショルダーピークの形状を比較すると、紫外-可視光を照射した場合には可視光のみを照射した場合よりもショルダーピークの減少が抑制された (Fig.1 内グラフ)。 TiO_2 と Cu_2O が共に光励起する紫外-可視光照射時に Cu_2O の酸化が抑制されたことは、 TiO_2 から Cu_2O への電子の移動を示唆している。また電子顕微鏡での観察で Cu_2O 上で $\text{Cr}(\text{OH})_3$ の析出が観察されたことから、 TiO_2 から Cu_2O に電子が移動し、 Cu_2O 表面で還元反応が進むモデルが裏付けられた。

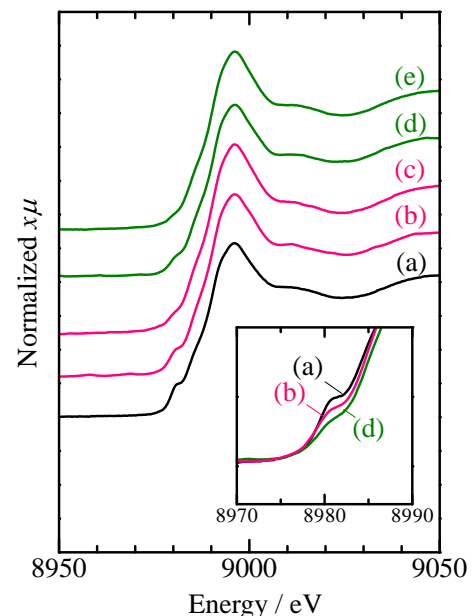


Fig.1 CuK α 線付近の XANES スペクトル
(a) 光触媒反応前 (b) 紫外-可視光照射 1h 後
(c) 紫外-可視光照射 3h 後 (d)可視光照射
1h 後 (e) 可視光照射 3h 後