

時間分解赤外分光法を用いた GaN 光電極の光励起ダイナミクス

(北海道大*1・東京大*2) ○山方啓*1・片山正士*2・久保田純*2・堂免一成*2・大澤雅俊*1

光エネルギーを化学エネルギーに変換する光触媒や光電極が注目されている。これらの反応活性は、バンドギャップを光励起して生成する光励起キャリアの再結合寿命や反応分子への電荷移動速度に支配されるため、反応機構を理解するためには、これらの挙動を観察する必要がある。我々は、これまでに時間分解赤外分光法を用いると、光触媒中の光励起電子の挙動を観測でき、再結合速度や反応分子への電荷移動速度を追跡できることを報告してきた。本研究では、この手法を光電極系にも応用し、電気化学条件下における光励起キャリアの時間分解赤外分光測定をはじめて可能にした。光触媒系と電極系の最も大きな違いは、バイアス電圧の印加である。反応活性はこのバイアス電圧に依存し、しかもその挙動は半導体が n 型なのか p 型なのかでも異なる。そこで、本研究では、水を完全分解でき、しかも n 型と p 型を調製することができる GaN を用いて、光励起キャリアの挙動がバイアス電圧や実験条件によりどのように変化するかを明らかにした。

n 型 GaN に 355 nm のパルスレーザーを照射して生成した光励起キャリアの再結合過程には、0~20 マイクロ秒で減衰する成分と 10 ミリ秒までほとんど減衰しない二つの成分があり、電圧を高くするほど長寿命が増加することを見いだした(図 1)。定常反応活性は、高電位の方が高く、キャリア寿命と定常反応活性には良い相関があることが分かった。n 型半導体の場合、電位を高くするとバンドベンディングが急峻になり、空間電荷層における電子・正孔の電荷分離がより効率的になる(図 2)。本研究の結果はこのバンドベンディングのモデルでよく説明できる。また、この長寿命成分の減衰速度は、これまで調べてきた TiO₂ や NaTaO₃ 等どの光触媒よりも遅かった。これは、用いた GaN の結晶性が良いことに加えて、バイアス電圧の印加により電荷分離が効率的に起こったことを反映していると考えられる。

本研究の特徴は、“目に見えない”光励起キャリアの挙動を時間分解赤外分光法を用いて“視覚化”することにある。このような情報は従来のスタティックな触媒キャラクタリゼーションや定常反応活性だけでは明らかにしにくい。しかし、これは高活性触媒開発において活性を支配する重要な情報である。

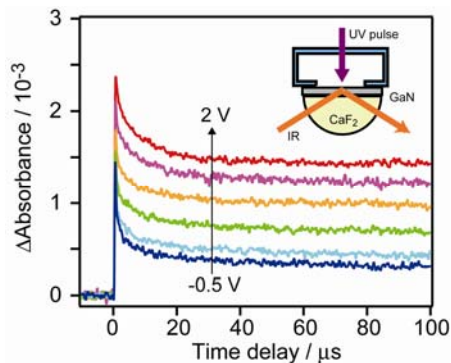


図 1
n 型 GaN 光電極に 355 nm のレーザーパルス (6 ns, 1 mJ cm⁻², 10 Hz) を照射した際の 2050 cm⁻¹ における赤外強度の時間変化

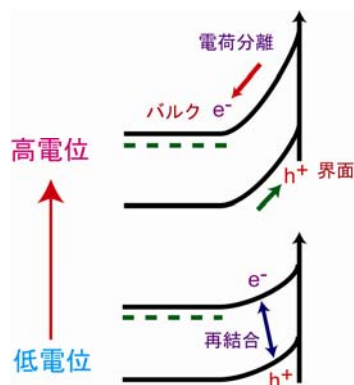


図 2
n 型半導体のバンドベンディングの電位依存性と空間電荷層における電荷分離