

博士論文

金属クラスター担持酸化チタンの  
光電気化学的挙動

古郷 敦史



## 目次

|  |           |
|--|-----------|
| <b>第1章 序論</b>                                  | <b>1</b>  |
| 1.1. 緒言  | 2         |
| 1.2. 金属クラスターとその物性                              | 3         |
| 1.2.1. 金属クラスターの調製方法                            | 3         |
| 1.2.2. 単分散な金属クラスターの合成                          | 4         |
| 1.2.2.1. 金属クラスターの魔法数と構造                        | 4         |
| 1.2.2.2. ポリアクリルアミドゲル電気泳動(PAGE)によるサイズ分離         | 5         |
| 1.2.2.3. エッチングおよびエイジングによる単分散 Au CL の合成         | 5         |
| 1.2.3. Au CL の物性                               | 6         |
| 1.2.3.1. 離散した電子構造と光学特性                         | 6         |
| 1.2.3.2. 磁性                                    | 9         |
| 1.2.3.3. 触媒活性                                  | 10        |
| 1.3. 貴金属ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴                       | 11        |
| 1.3.1. 局在表面プラズモン共鳴(LSPR)の原理                    | 11        |
| 1.3.2. 電場増強効果                                  | 12        |
| 1.3.3. 電場増強効果の距離依存性                            | 13        |
| 1.4. 光触媒                                       | 18        |
| 1.4.1. 半導体光触媒                                  | 18        |
| 1.4.2. 色素増感光触媒・太陽電池                            | 19        |
| 1.4.3. 金属担持酸化チタンの光電気化学機能                       | 20        |
| 1.4.3.1. 多色フォトクロミック材料                          | 21        |
| 1.4.3.2. 光駆動型アクチュエータ                           | 21        |
| 1.4.3.3. プラズモン太陽電池                             | 22        |
| 1.4.3.4. 金属クラスター増感酸化チタン光電変換素子                  | 24        |
| 1.5. 本研究の目的                                    | 25        |
| 1.6. 参考文献                                      | 27        |
| <br>   |           |
| <b>第2章 Au CL/TiO<sub>2</sub> の可視光下での光触媒反応</b>  | <b>33</b> |
| 2.1. 緒言  | 34        |
| 2.2. 実験  | 34        |
| 2.2.1. Au <sub>25</sub> クラスターの合成               | 34        |
| 2.2.2. Au <sub>25</sub> /TiO <sub>2</sub> 膜の作製 | 35        |
| 2.2.3. 光電気化学測定による光触媒酸化力および還元力の評価               | 36        |
| 2.2.4. 分光測定による光触媒酸化力の評価                        | 37        |

|  |           |
|--|-----------|
| 2.3. 結果と考察   | 37        |
| 2.3.1. Au <sub>25</sub> クラスターの合成                             | 37        |
| 2.3.2. Au <sub>25</sub> /TiO <sub>2</sub> 膜の作製               | 38        |
| 2.3.3. Au <sub>25</sub> /TiO <sub>2</sub> の還元力評価             | 40        |
| 2.3.3.1. Au <sub>25</sub> /TiO <sub>2</sub> 電極の光電位測定         | 40        |
| 2.3.3.2. 光電流測定による Au <sub>25</sub> /TiO <sub>2</sub> の還元力評価  | 41        |
| 2.3.4. Au <sub>25</sub> /TiO <sub>2</sub> の酸化力評価             | 42        |
| 2.3.4.1. 光電流測定による Au <sub>25</sub> /TiO <sub>2</sub> の酸化力評価  | 42        |
| 2.3.4.2. 分光測定による Au <sub>25</sub> /TiO <sub>2</sub> の酸化力評価   | 44        |
| 2.3.4.3. サイクリックボルタンメトリーによる外圏型および内圏型電子ドナーの<br>検討              | 47        |
| 2.3.5. 熱力学的にアップヒルな光触媒反応                                      | 50        |
| 2.3.6. 光触媒反応の作用スペクトル測定                                       | 51        |
| 2.3.7. UV 照射下における Au <sub>25</sub> /TiO <sub>2</sub> の安定性の評価 | 52        |
| 2.4. 結論  | 55        |
| 2.5. 参考文献  | 56        |
| <br>   |           |
| <b>第3章 Au CL/TiO<sub>2</sub> の光機能における CL サイズ効果</b>           | <b>57</b> |
| 3.1. 緒言  | 58        |
| 3.2. 実験  | 59        |
| 3.2.1. Au <sub>25</sub> クラスターの合成                             | 59        |
| 3.2.2. Au <sub>38</sub> 、Au <sub>102</sub> クラスターの合成          | 59        |
| 3.2.2.1. 多分散 Au CL 粉末の合成                                     | 59        |
| 3.2.2.2. ポリアクリルアミドゲル電気泳動(PAGE)                               | 60        |
| 3.2.3. Au CL/TiO <sub>2</sub> 電極の作製                          | 61        |
| 3.2.4. TiO <sub>2</sub> 電極の伝導帯下端電位の測定                        | 61        |
| 3.2.5. 光電流測定   | 62        |
| 3.3. 結果と考察   | 63        |
| 3.3.1. Au CL の合成   | 63        |
| 3.3.2. TiO <sub>2</sub> 電極伝導帯下端電位の測定                         | 64        |
| 3.3.3. Au CL/TiO <sub>2</sub> 電極の作製                          | 66        |
| 3.3.4. ヨウ化物イオン(I <sup>-</sup> )の存在下における光電流測定                 | 67        |
| 3.3.5. 光電流応答の電子ドナー依存性  | 69        |
| 3.3.6. 光電流応答に基づく Au CL の電子構造解析                               | 72        |
| 3.4. 結論  | 73        |
| 3.5. 参考文献  | 74        |



|   |            |
|---|------------|
| <b>第4章 Au CL/TiO<sub>2</sub> の光機能のプラズモン共鳴による改善</b>                                    | <b>76</b>  |
| 4.1. 緒言   | 77         |
| 4.2. 実験   | 77         |
| 4.2.1. Au <sub>25</sub> 、Au <sub>38</sub> 、Au <sub>102</sub> クラスターの合成                 | 77         |
| 4.2.2. ITO/Au NP/TiO <sub>2</sub> /Au CL 電極および ITO/TiO <sub>2</sub> /Au CL 電極の作製      | 78         |
| 4.2.3. 光電流測定  | 79         |
| 4.2.4. 結合誘導プラズマ質量分析(ICP-MS)による電極表面の Au CL 吸着量の評価                                      | 80         |
| 4.3. 結果と考察  | 81         |
| 4.3.1. ITO/Au NP/TiO <sub>2</sub> /Au CL 電極および ITO/TiO <sub>2</sub> /Au CL 電極の作製      | 81         |
| 4.3.1.1. Au NP の観察  | 81         |
| 4.3.1.2. TiO <sub>2</sub> 膜厚の測定   | 82         |
| 4.3.1.3. Au CL 吸着量の評価   | 83         |
| 4.3.1.4. 電極の吸収スペクトル   | 85         |
| 4.3.2. Au NP による Au <sub>25</sub> /TiO <sub>2</sub> 電極の光電流増強                          | 87         |
| 4.3.3. 光電流増強の Au <sub>25</sub> -Au NP 間距離依存性  | 88         |
| 4.3.4. 時間領域差分(FDTD)法による電極表面の局在電場強度分布計算  | 90         |
| 4.3.5. Au CL のサイズの効果  | 93         |
| 4.4. 結論   | 96         |
| 4.5. 参考文献   | 98         |
| <br>  |            |
| <b>第5章 TiO<sub>2</sub> 上の Ag CL の光電気化学的サイズ制御</b>                                      | <b>100</b> |
| 5.1. 緒言   | 101        |
| 5.2. 実験   | 102        |
| 5.2.1. Ag <sub>32</sub> クラスターの合成  | 102        |
| 5.2.1.1. 多分散 Ag CL 粉末の合成  | 102        |
| 5.2.1.2. ポリアクリルアミドゲル電気泳動(PAGE)  | 102        |
| 5.2.2. 可視光照射下における Ag <sub>32</sub> の高さ変化の測定   | 103        |
| 5.2.3. 光照射による Ag <sub>32</sub> /多孔性 TiO <sub>2</sub> 試料の吸収スペクトル変化の測定                  | 103        |
| 5.3. 結果と考察  | 104        |
| 5.3.1. Ag <sub>32</sub> クラスターの合成  | 104        |
| 5.3.2. 可視光照射下における Ag <sub>32</sub> の高さ変化  | 105        |
| 5.3.2.1. ルチル TiO <sub>2</sub> (100)単結晶上の Au <sub>25</sub> (SG) <sub>18</sub> の AFM 観察 | 105        |
| 5.3.2.2. ルチル TiO <sub>2</sub> (110)単結晶上の Ag <sub>32</sub> (SG) <sub>19</sub> の AFM 観察 | 106        |
| 5.3.3. 光照射による Ag <sub>32</sub> /多孔性 TiO <sub>2</sub> 試料の吸収スペクトル変化                     | 108        |
| 5.4. 結論   | 111        |
| 5.5. 参考文献   | 112        |

|          |     |
|----------|-----|
| 第 6 章 結論 | 113 |
| 研究業績     | 117 |
| 謝辭       | 119 |

# 第 1 章

## 序論

## 1.1. 緒言

金属は一般に光を反射するため、いわゆる金属光沢があり(Fig. 1.1)、熱や電気の伝導性が高いといった特徴を持つ。これらの性質は金属の自由電子の挙動によるものである。

一方、金属を直径数 nm から数百 nm のナノ粒子(NP)にすると、鮮やかに発色する。これは金属ナノ粒子の自由電子の集団振動により、それと共鳴する波長の光が強く吸収される局在表面プラズモン共鳴(LSPR)に基づくものであり、古くからステンドグラスや陶器の着色料などに用いられてきた。LSPR の強度や波長はナノ粒子の大きさ、形状、周囲の誘電率に応じて変化する<sup>[1]</sup>。また、金属ナノ粒子は LSPR に基づいて光を吸収すると同時に近傍に強い局在電場(近接場光)を発生させる。この局在電場は粒子周囲の分子や半導体を励起することから、金属ナノ粒子は蛍光増強<sup>[2]</sup>、表面増強ラマン散乱<sup>[3]</sup>、光触媒反応の増強<sup>[4-7]</sup>、太陽電池の電流増強<sup>[8-12]</sup>などを起こす光捕集アンテナとしての応用が盛んに研究され始めている。

LSPR を示すナノ粒子よりもさらに小さい、直径が 1 nm 程度、構成原子数が数個から数百個の金属クラスター(CL)では量子サイズ効果により電子バンド構造が失われ、分子のような離散した電子準位を持つ。これにより金属クラスターは LSPR をほとんどもしくは全く示さず、離散した準位間の電子遷移に基づいた光吸収を示す<sup>[13]</sup>。また、金属クラスターは離散した電子準位などに基づいて蛍光<sup>[14]</sup>、磁性<sup>[15]</sup>、触媒活性<sup>[16]</sup>などバルク金属や金属ナノ粒子とは異なる性質を示すことが見出されている。近年はその応用についても盛んに研究されている。

当研究室では、Au<sup>[17-19]</sup>や Ag<sup>[17,20-22]</sup>、Cu<sup>[23]</sup>などのナノ粒子を TiO<sub>2</sub> などの半導体に担持させると、ナノ粒子の LSPR による光吸収に基づいて電荷分離(プラズモン誘起電荷分離)が起こり、光電変換<sup>[17-19,22,24,25]</sup>や光触媒<sup>[18]</sup>、フォトクロミズム<sup>[20,26-30]</sup>など<sup>[30-32]</sup>に応用できることを見出した。プラズモン誘起電荷分離は現在、国内外で広く利用されている<sup>[33-49]</sup>。この現象は、共鳴状態にある金属ナノ粒子から半導体の伝導帯への電子移動によって起こると考えられている。こうした電荷分離は、プラズモン共鳴だけでなく、金のバンド間遷移に基づく光吸収域でも観測されることから、当研究室ではプラズモン共鳴を持たない金属クラスターでも同様の電荷分離が起こると考え、検討を行った。その結果、離散した準位間の電子励起に基づいて光を吸収する Au CL<sup>[50]</sup>、Pt CL<sup>[51]</sup>、Pd CL<sup>[51]</sup>の励起電子も TiO<sub>2</sub> の伝導帯に注入されるため、これらのクラスターが増感剤として機能すること(金属クラスター増感現象)を見出した。本研究では、金属クラスター担持 TiO<sub>2</sub> の光機能について更なる知見を得、応用展開を図るため、金属クラスター担持 TiO<sub>2</sub> の光触媒作用、Au CL/TiO<sub>2</sub> の光機能に対するクラスターサイズの効果、Au NP の導入による Au CL/TiO<sub>2</sub> の光電変換効率の向上、光電気化学エッチングによる TiO<sub>2</sub> 上の Ag CL のサイズ制御について検討した。

本章では、本研究に関連する基礎的な知見および先行研究について、金属クラスター、金属ナノ粒子の LSPR、TiO<sub>2</sub>、プラズモン誘起電荷分離、金属クラスター増感現象を中心に紹介し、本研究の目的を説明する。

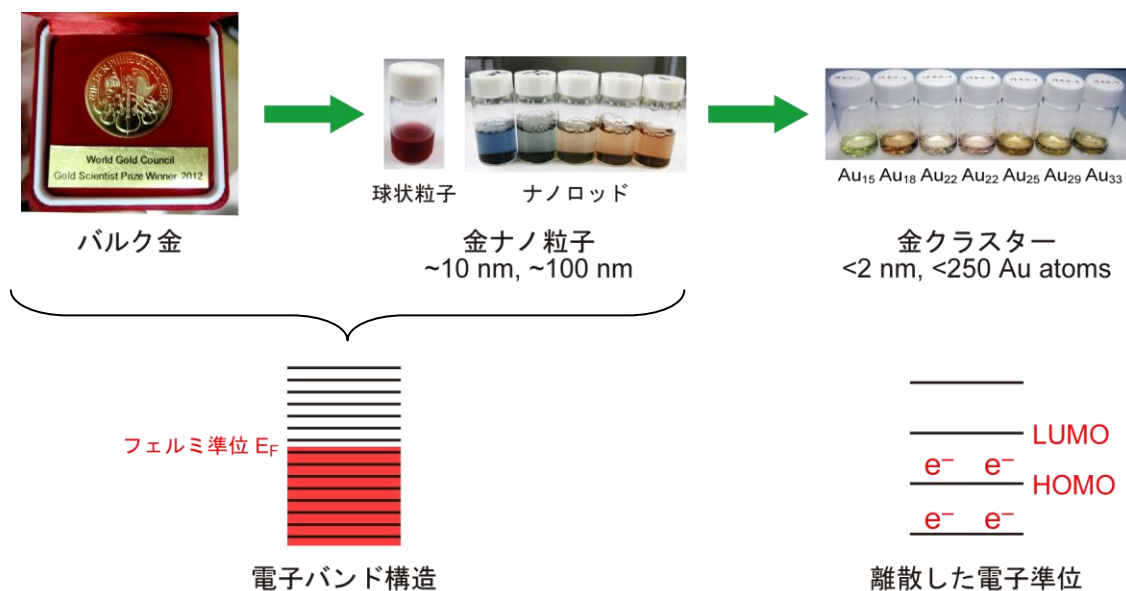


Fig. 1.1. バルク、ナノ粒子、クラスターサイズの金と電子構造。

## 1.2. 金属クラスターとその物性

多数の金属原子が集まったバルクサイズの金属は、電子準位が密に連続した電子バンド構造を取るのに対し、コアの直径が $\sim 2$  nm 以下、構成原子数が $\sim 250$  個以下の金属クラスターは量子サイズ効果に基づいて、分子のように離散した電子構造を持つ(Fig. 1.1)。この離散した電子構造に基づき、金属クラスターはバルクや直径 $\sim 3$  nm 以上の金属ナノ粒子とは異なる物性を示すことが知られている。なかでも、安定性の高い Au CL は盛んに研究されており、本節では Au CL を中心に金属クラスター特有の構造と物性を紹介する。

### 1.2.1. 金属クラスターの調製方法

金属クラスターを得るには 2 種類の方法がある。1 つは金属酸化物などの担体に金属クラスターを直接析出する方法と、もう 1 つは溶液中で、フェナントロリン、アミン、ホスフィン、チオールなどの保護剤の存在下で金属イオンを還元し、コロイドを合成する方法である。前者の方法では、例えば共沈、共スパッタ、アモルファス合金の合成などによって得られた金と金属酸化物担体の前駆体の化合物をアニールする方法や金イオンを担体に吸着させてアニールする方法などにより Au NP や Au CL が得られる<sup>[16]</sup>。この場合、数 nm 程度のサイズ分散がある一方で保護剤のない純粋な Au NP や Au CL が得られる。このように

して得られた Au 粒子はサイズが小さいほど LSPR に基づく吸収ピークが小さくなり<sup>[52]</sup>、直径 2 nm 以下のクラスターサイズになると LSPR を示さないことが示唆される。

後者の方法では、保護剤を組み込んだ構造の金属クラスターが得られるため純粋な金属ではないものの、保護剤と金属イオンの仕込み比を変えることで粒子のサイズ分布をある程度制御でき<sup>[53,54]</sup>、さらに化学エッチング<sup>[55-58]</sup>あるいはエイジング<sup>[59,60]</sup>、電気泳動<sup>[54,61-64]</sup>と組み合わせることで構成原子数レベルで単分散なサイズのクラスターを得ることができる。本研究では主にグルタチオン(GSH、Fig. 1.2a)保護金属クラスターを扱った。pH が 2-6 の水溶液中ではグルタチオンのカルボキシ基(酸解離定数  $pK_a = 2.05, 3.40$ <sup>[65]</sup>)が酸解離して負に帯電し、プロトン化したアナターゼ  $TiO_2$  表面(等電点  $6.89$ <sup>[66]</sup>)と静電的に相互作用するため、Au CL を  $TiO_2$  に容易に吸着できるからである<sup>[50]</sup>(Fig. 1.2b)。

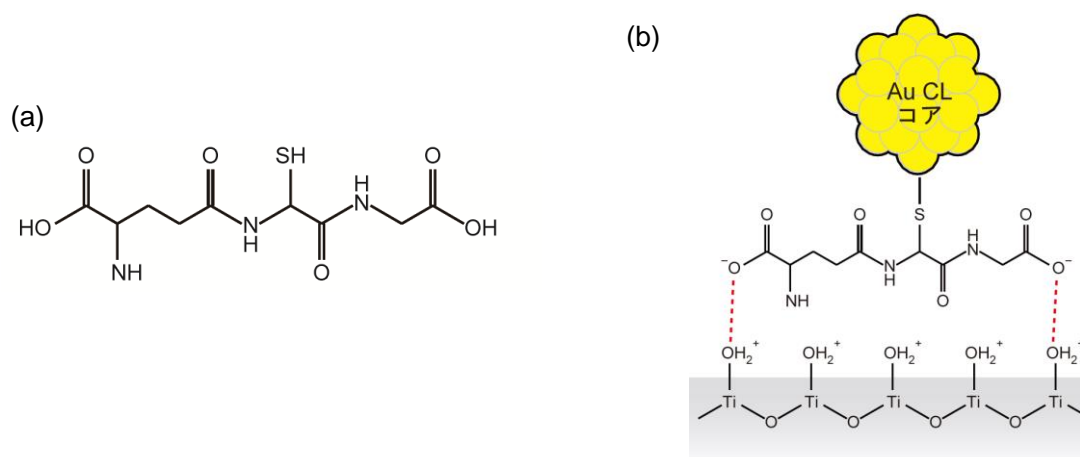


Fig. 1.2. (a)グルタチオンの化学構造式。(b)グルタチオンを介した Au CL と  $TiO_2$  表面の静電的な結合の模式図。

## 1.2.2. 単分散な金属クラスターの合成

単分散のクラスターを得るにはいくつかの方法がある。本節では、本研究に関する化学エッチングとポリアクリルアミドゲル電気泳動を紹介する。

### 1.2.2.1. 金属クラスターの魔法数と構造

金属クラスターはバルクやナノ粒子よりも不安定なため、熱や溶存酸素によって容易に分解あるいは凝集するが、これらの中でも特定の原子数(魔法数)のクラスターは安定性が高く、単離しやすい。Au CL の場合、 $Au_{25}(SR)_{18}$ 、 $Au_{38}(SR)_{24}$ 、 $Au_{102}(SR)$ 、 $Au_{144}(SR)_{60}$  が魔法数クラスターであり、単離できることが報告されている<sup>[67,68]</sup>。これらの Au CL は、保護剤と金属原子で形成されるシェルにより金属コアが覆われた対称性の高い構造をしていることが X 線結晶構造解析および密度汎関数法によって明らかにされている。 $Au_{25}$  は Au 原子 13 個から成る正二十面体型  $Au_{13}$  コアを 6 個の -SR-Au-SR-Au-SR-ステープル構造が囲った構造

をしていることが X 線結晶構造解析<sup>[69,70]</sup>および密度汎関数法<sup>[69,71]</sup>により明らかにされた (Fig. 1.3)。Au<sub>38</sub> は正二十面体型 Au<sub>13</sub> が 3 つの Au 原子を共有して連結した Au<sub>23</sub> コアを、6 個の-SR-Au-SR-Au-SR-ステーブル構造および 3 個の-SR-Au-SR-構造が囲っている<sup>[72,73]</sup>。また、Au<sub>102</sub> クラスタは 79 個の Au 原子が面心立方格子(fcc)構造で積み重なった正十面体コアが 2 個の-SR-Au-SR-Au-SR-で挟まれ、赤道域を 19 個の-SR-Au-SR-で覆われた構造をしている<sup>[74,75]</sup>。Au<sub>144</sub> は、fcc 構造に基づく正二十面体 Au<sub>114</sub> コアを 30 個の-SR-Au-SR-ユニットが覆っている<sup>[76]</sup>。

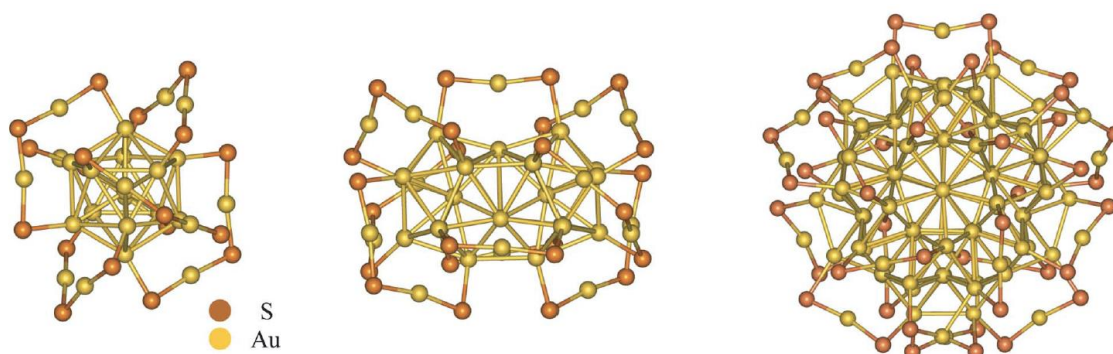


Fig. 1.3. 密度汎関数法によって導かれた Au<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub>、Au<sub>38</sub>(SR)<sub>24</sub>、Au<sub>102</sub>(SR)<sub>44</sub> の分子構造<sup>[77]</sup>。Reproduced from Ref. 77 with permission from The Royal Society of Chemistry.

#### 1.2.2.2. ポリアクリルアミドゲル電気泳動(PAGE)によるサイズ分離

T. Tsukuda らは多分散なグルタチオン保護 Au CL を 30 wt% の PAGE により Au<sub>10-12</sub>、Au<sub>15</sub>、Au<sub>18</sub>、Au<sub>22</sub>、Au<sub>25</sub>、Au<sub>29</sub>、Au<sub>33-35</sub>、Au<sub>38-39</sub> に分離し、Au CL を構成原子数ごとに分離できることを示した<sup>[61]</sup>。また、分離するクラスタのサイズに応じてゲルの濃度を変えたり濃度勾配ゲルを用いたりすることで、Au<sub>15</sub> から Au<sub>158</sub> の範囲でグルタチオン保護 Au CL を分離できることも報告されている<sup>[62]</sup>。PAGE は Au CL だけでなく、グルタチオンで保護された Ag CL<sup>[54,63,64]</sup>、Pt CL<sup>[54]</sup>、Cu CL<sup>[54]</sup>、Pd CL<sup>[54]</sup> の分離にも適用できる。

#### 1.2.2.3. エッチングおよびエイジングによる単分散 Au CL の合成

多分散な Au CL コロイド溶液を加熱することで、サイズ単分散な魔法数 Au CL を生成できる。T. Tsukuda らは、Au<sub>10</sub>-Au<sub>39</sub> を含む多分散なグルタチオン保護 Au CL 水溶液をグルタチオンの存在下で、55 °C で 6 時間加熱すると、Au<sub>25</sub> のみが残ることを報告した<sup>[55]</sup>。Au<sub>25</sub> より小さい Au CL は凝集して沈殿し、大きい Au CL はエッチングされて Au<sub>25</sub> になったと考えられている。また、R. Jin らは様々な保護剤の多分散 Au CL を常温で 1 晩~5 日間エイジングさせることで、単分散な Au<sub>25</sub> が得られることを報告した<sup>[59,60]</sup>。

Au<sub>25</sub> 以外にも、エッチングにより単分散な Au<sub>38</sub>(SR)<sub>24</sub> (R = C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Ph<sup>[56]</sup>, C<sub>12</sub>H<sub>25</sub><sup>[57]</sup>)および Au<sub>144</sub>(SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ph)<sub>60</sub><sup>[58]</sup> を合成できることが報告されている。

### 1.2.3. Au CL の物性

#### 1.2.3.1. 分散した電子構造と光学特性

サイズの小さな Au CL の電子構造は、コロイド溶液のサイクリックボルタンメトリー (CV) や微分パルスボルタンメトリー (DPV) などの電気化学的な手法を用いることで測定されている<sup>[78,79]</sup>。直径~3 nm 以上 10 nm 以下の Au NP や構成原子数が~100 以上の大きな Au CL の CV および DPV からは等間隔な電流ピークが得られる (Fig. 1.4)<sup>[78-80]</sup>。先述の通り、金属粒子のコロイド溶液は、粒子の凝集を防ぐためにフェナントロリン、アミン、ホスフィン、チオールなどの親溶媒性の有機物(保護剤)で覆うのが一般的である<sup>[78]</sup>。トンネル効果が見られる数 nm<sup>[81]</sup> よりも薄い保護剤層(厚み<1 nm<sup>[82]</sup>)を超えて金属コアに電子が出入りすることにより、Au NP および構成原子数が~100 以上の Au CL はキャパシタンス的な挙動を示すため、等間隔な電流ピークが得られると考えられている<sup>[78,79]</sup>。

Au 粒子を金属コア(半径  $r$ )を保護剤層(厚み  $d$ 、誘電率 $\epsilon$ )が覆っている構造とし、コアの電荷  $Q$ 、コア中心からの距離  $x$  ( $r < x < r + d$ )における電場を  $E(x)$ とすると、ガウスの法則により

$$4\pi x^2 \epsilon E(x) = Q \quad \text{式(1.1)}$$

となる。金属コア中心からの距離  $x$  における電位を  $\Phi(x)$ とすると、電場の定義および式(1.1)より

$$\begin{aligned} -\frac{\partial \Phi(x)}{\partial x} &= E(x) \\ &= \frac{Q}{4\pi x^2 \epsilon} \end{aligned} \quad \text{式(1.2)}$$

$$\Phi(x) = \frac{Q}{4\pi x \epsilon} + A \quad \text{式(1.3)}$$

が導かれる( $A$  は積分定数)。金属コアと溶媒の電位差が  $V$  の場合、

$$\begin{aligned} V &= \Phi(r) - \Phi(r + d) \\ &= \frac{Qd}{4\pi \epsilon r(r + d)} \end{aligned} \quad \text{式(1.4)}$$

であり、クーロンの法則によって Au 粒子の静電容量  $C$  は

$$\begin{aligned} C &= \frac{Q}{V} \\ &= 4\pi \epsilon r \frac{(r + d)}{d} \end{aligned} \quad \text{式(1.5)}$$

で表される。従って CV や DPV において 1 電子が金属コアに出入りすることで得られる電流ピークの間隔 $\Delta V$ は



$$\Delta V = \frac{e}{C}$$

$$= \frac{ed}{4\pi\epsilon r(r+d)} \quad \text{式(1.6)}$$

となり、一定の電位間隔で電流ピークが得られることが説明される。Fig. 1.4 に示したヘキサチオールで保護された  $\text{Au}_{140}$  の場合、 $\epsilon = 3.2 \times 10^{-11} \text{ F m}^{-1}$ 、 $d = 0.77 \text{ nm}$ 、 $r = 0.81 \text{ nm}$ <sup>[80]</sup> および電気素量  $e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$  を式(1.6)に代入すると  $\Delta V = 0.24 \text{ V}$  となり、実験値  $\Delta V \sim 0.25 \text{ V}$ <sup>[80]</sup> と一致する。

一方で、構成原子数が~100 以下の Au CL は分散した電子準位に電子が入り出すことによって電流ピークが得られる (Fig. 1.4)<sup>[78-80]</sup>。1つの軌道を2つの電子が占有できることから、電流ピークは2つずつ対になって現れる<sup>[78-80]</sup>。また、電子求引性の保護剤で保護された Au CL は、金属コアの電子密度が低いため、電子供与性の保護剤を持つ Au CL よりも、電子準位が正になることが報告されている<sup>[83]</sup>。

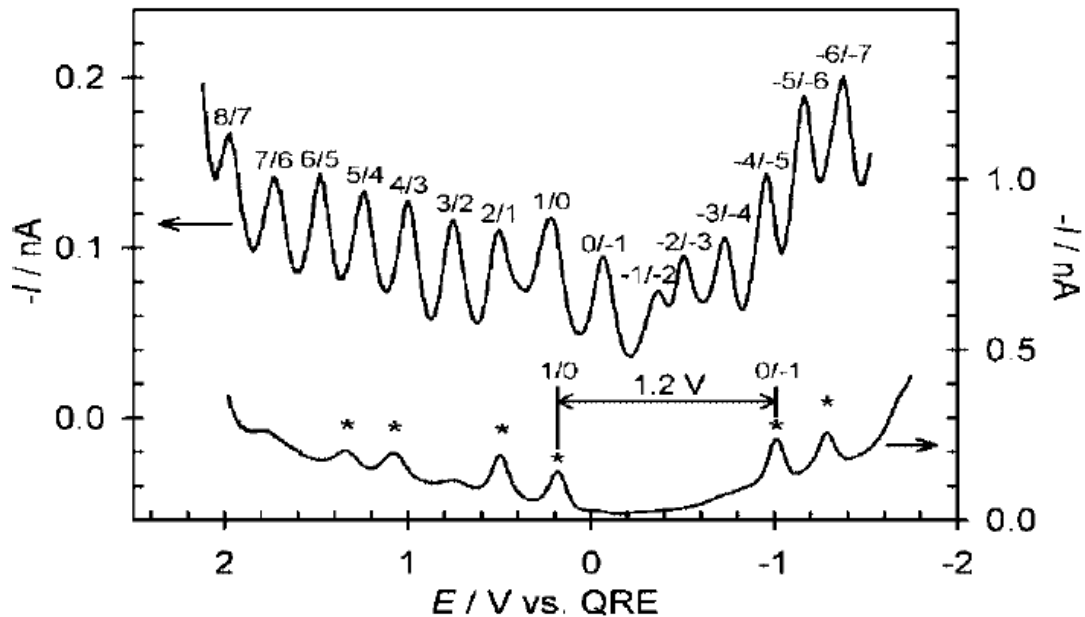


Fig. 1.4. ヘキサチオールで保護された  $\text{Au}_{140}$ (上)および  $\text{Au}_{38}$ (下)の微分パルスボルタモグラム<sup>[80]</sup>。Reprinted with permission from Ref. 80. Copyright 2003 American Chemical Society.

量子化学計算による Au CL の電子準位の計算も行われている<sup>[69,73,75,84-86]</sup>。この方法では、SH や  $\text{SCH}_3$  など簡単な構造をした仮想的な保護剤を用いて計算量を最小限に抑えることが多い。実際に合成された金属クラスターの吸収スペクトルと計算結果を比較して、各吸収ピークがどの電子遷移によるものか帰属されている。例えば  $\text{Au}_{25}$  の実測された吸収スペクトルと、密度汎関数法で計算された吸収スペクトルと電子準位を Fig. 1.5 に示す<sup>[69]</sup>。  $\text{Au}_{25}$

の 1.8 eV、2.75 eV、3.1 eV の吸収ピークがそれぞれ"HOMO→LUMO"、"HOMO→LUMO+1"あるいは LUMO+2"と"HOMO-2→LUMO"の重ね合わせ、"HOMO-5→LUMO"の電子遷移に帰属された<sup>[69]</sup>。また、保護剤の電子軌道が Au<sub>25</sub> の電子準位に影響していることが示されている。これまでに、Au<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub><sup>[69,84,85]</sup>、Au<sub>38</sub>(SR)<sub>24</sub><sup>[73]</sup>、Au<sub>102</sub>(SR)<sub>44</sub><sup>[75]</sup>、Au<sub>144</sub>(SR)<sub>60</sub><sup>[86]</sup> (R = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>)などの電子構造が密度汎関数法によって計算されている。

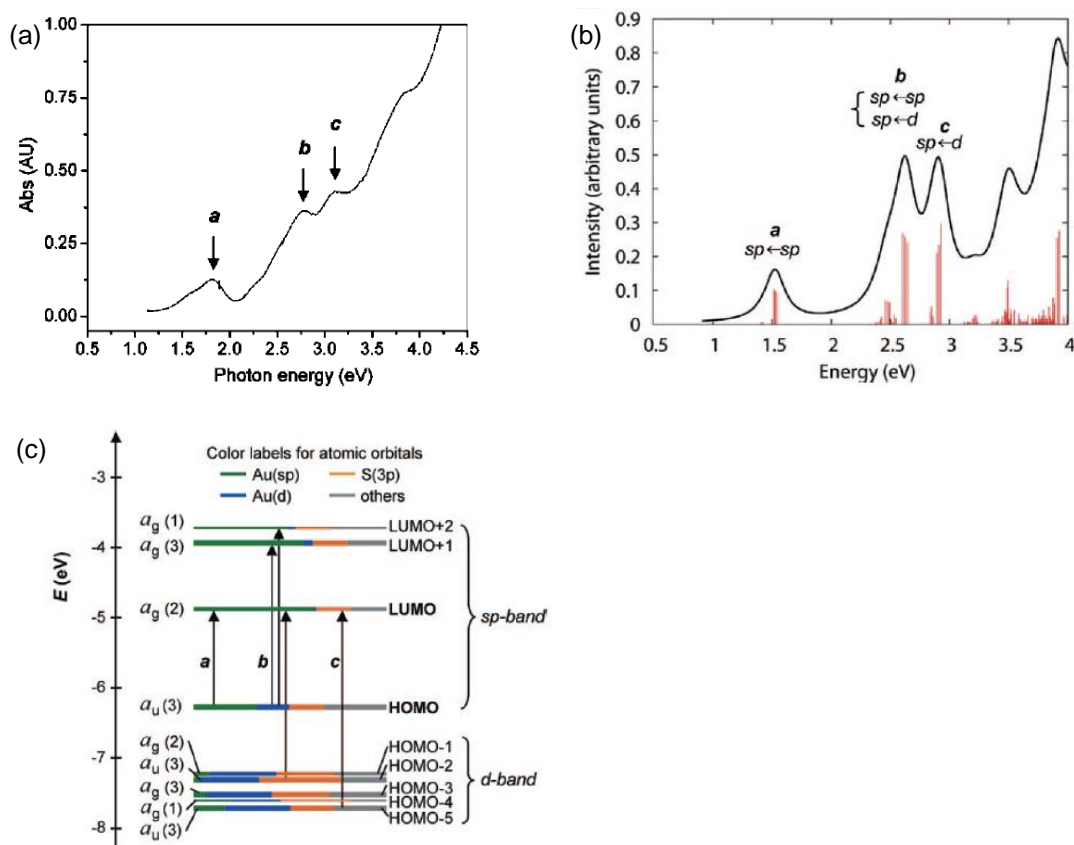


Fig. 1.5. (a) Au<sub>25</sub>(SC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Ph)<sub>18</sub> の吸収スペクトル(実測、溶媒：トルエン)と(b)密度汎関数法で計算された Au<sub>25</sub>(SH)<sub>18</sub> の吸収スペクトル。(c)計算された Au<sub>25</sub> の電子準位<sup>[69]</sup>。Reprinted with permission from Ref. 69. Copyright 2008 American Chemical Society.

金属クラスターは先述の離散した電子準位に基づき、バルクや直径~3 nm 以上の金属ナノ粒子とは異なる物性を示す。Fig. 1.6a はコア直径 1.1–4 nm の Au CL および Au NP の吸収スペクトルである。直径~3 nm 以上の Au NP は電子バンド構造に基づく局在表面プラズモン共鳴(LSPR、1.3.節)による吸収が顕著になる。吸収波長や強度は粒子形状や周囲の誘電率などに依存する(直径 20–300 nm の球状粒子の場合、水中で 535–665 nm<sup>[87]</sup>、吸光係数 $\epsilon \sim 10^{10} - 10^{12} \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ <sup>[87]</sup>)。しかし、直径~2 nm 以下、構成原子数が~250 以下の Au CL は電子準位が量子化し、それらの準位間の電子遷移に基づく光吸収が顕著になり、自由電子の振動に基づく LSPR による吸収ピークを示さない。Au<sub>25</sub> にみられる吸収ピーク(Fig. 1.6a)は離散

した準位間の電子遷移によるものであり、吸光係数も  $10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  程度<sup>[61]</sup>と LSPR に比べるとかなり小さい。これらの値を金原子 1 mol 当たりの吸収に換算しても  $\text{Au}_{25}$  は  $400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  程度、Au NP (直径 20–300 nm) は  $1000\text{--}8000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  程度であり、やはり Au NP の方が  $\text{Au}_{25}$  より大きい。金属クラスターのサイズが大きくなると、HOMO-LUMO 間のエネルギーギャップが小さくなり、長波長の光を吸収するようになる。たとえば、 $\text{Au}_{25}$ 、 $\text{Au}_{38}$ 、 $\text{Au}_{102}$ 、 $\text{Au}_{144}$  の吸収端はそれぞれ  $\sim 950 \text{ nm}$ <sup>[88]</sup>、 $\sim 1400 \text{ nm}$ <sup>[56]</sup>、 $\sim 2800 \text{ nm}$ <sup>[75]</sup>、 $\sim 6500 \text{ nm}$ <sup>[86]</sup>である。また、金属クラスターは蛍光特性を示すため(Fig. 1.6b)、生体に無害なバイオマーカーとしての応用も期待されている<sup>[14]</sup>。クラスターのサイズが大きくなるにつれて、熱失活を起こしやすくなり蛍光の量子収率が低下する<sup>[89]</sup>。

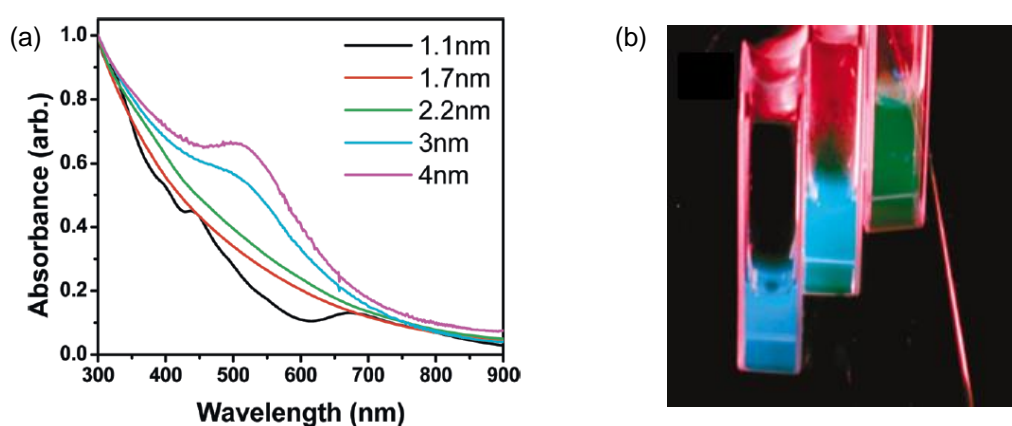


Fig. 1.6. (a)コア径の異なるヘキサチオレート保護 Au 粒子の吸収スペクトル( $\text{Au}_{25}$  (1.1 nm)、 $\text{Au}_{144}$  (1.7 nm)、 $\text{Au}_{309}$  (2.2 nm)、 $\text{Au}_{976}$  (3 nm)、 $\text{Au}_{2406}$  (4 nm))<sup>[90]</sup>。Reprinted with permission from Ref. 90. Copyright 2010 American Chemical Society. (b)ポリアミドアミン dendrimer で保護された Au CL の蛍光写真(左から  $\text{Au}_5$ 、 $\text{Au}_8$ 、 $\text{Au}_{13}$ )<sup>[89]</sup>。Reprinted with permission from Ref. 89. Copyright 2004 by the American Physical Society.

### 1.2.3.2. 磁性

量子サイズ効果に基づく離散した電子構造は、Au CL の磁性にも影響する。バルクの金は反磁性を示すが、Au CL が不対電子を持つ場合、常磁性を発現する。Au CL のうち、 $\text{Au}_{25}$  は安定性が高く、合成方法が早期に確立されたため、最も詳しく研究されている。 $\text{Au}_{25}$  は 3 重縮重した軌道に不対電子があるため、常磁性を示す。しかし、水素化ホウ素ナトリウムを用いて  $\text{Au}_{25}$  を還元した  $\text{Au}_{25}^-$  は HOMO が閉殻になり、不対電子が失われるため非磁性となる。過酸化水素を用いてこの  $\text{Au}_{25}^-$  を酸化すると不対電子が再び現れて常磁性になる<sup>[15]</sup>。このように、 $\text{Au}_{25}$  クラスターを酸化還元することにより、常磁性、非磁性のスイッチングが可能である(Fig. 1.7)。

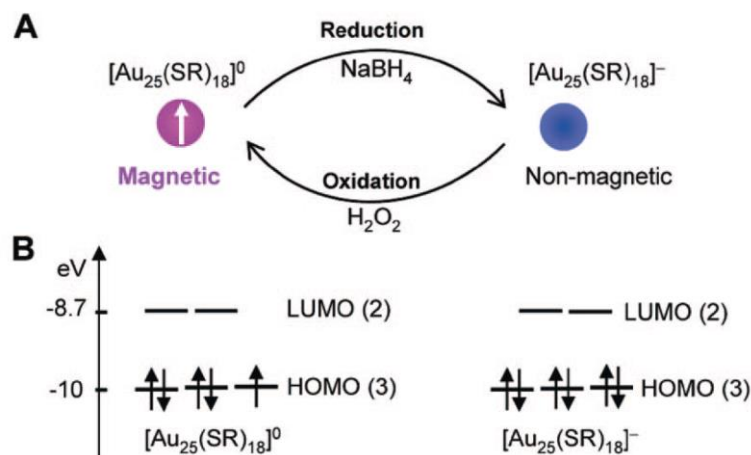


Fig. 1.7.  $\text{Au}_{25}$  の酸化還元に伴う磁性、非磁性のスイッチング<sup>[15]</sup>。Reprinted with permission from Ref. 15. Copyright 2009 American Chemical Society.

### 1.2.3.3. 触媒活性

バルクの金は表面に水素や酸素の分子が解離吸着しないため、触媒活性を示さない。しかし、1987年にM. Harutaらは平均粒径~5 nmのAu NPをCo、Ni、Feなどの3d遷移金属の酸化物に担持すると、 $-70\text{ }^\circ\text{C}$ の低温でも一酸化炭素を酸化する触媒作用をもつことを報告した<sup>[91]</sup>。以降、直径~10 nm以下のAu NPは新しい触媒材料として注目され、アセチレンのハロゲン化反応<sup>[92]</sup>、N-O結合の水素化反応<sup>[93]</sup>、アルコールの酸化反応<sup>[94,95]</sup>などの様々な反応を触媒することが明らかにされた<sup>[96]</sup>。触媒反応が観測される理由は未だ明らかされていないが、(1)サイズが小さく曲率の大きいAu粒子表面では、バルクAuのエッジやコーナーと同様の、結合数の少ないAu原子が多く、これらが活性点として作用する、(2)Auよりも仕事関数の大きな担体から電子が供給されて電子密度が高くなったAu粒子が、粒子表面に吸着した酸素分子を活性化させる、(3)量子サイズ効果に基づく離散した電子準位との相互作用により吸着酸素が活性化される、などの説が考えられている<sup>[96,97]</sup>。

近年は、直径~2 nm以下のAu CLの触媒作用も盛んに研究されている。合成したAu CLを覆っている保護剤が触媒反応を妨げるため、担体に担持した後、加熱処理などにより保護剤を分解するのが一般的である。この時Au CLが凝集あるいは融合・成長することが多いため、精密に原子数を制御できてはいないと考えられるが、もともとのAu CLのサイズに応じた粒子ができる場合も多く、触媒活性とサイズの相関を調べることができる。この手法により $\text{Au}_{25}$ を前駆体とした直径1-2 nmのAu CLの触媒活性が調べられ、一酸化炭素、スチレン、シクロヘキサン、アルコールの酸化や不飽和ケトンの水素化を触媒することが明らかになった<sup>[98]</sup>。さらに、 $\text{Au}_{25}$ 、 $\text{Au}_{38}$ 、 $\text{Au}_{144}$ を前駆体として加熱したAu CL(シリカあるいはヒドロキシアパタイト  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6$  担体)がスチレンの酸化反応を触媒し、クラスターサイズが小さいほど触媒活性が高いことが報告されている<sup>[99]</sup>。この反応系では保護剤のフェニルエタンチオレートを除きしていない  $\text{Au}_{25}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_{18}$ 、 $\text{Au}_{38}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_{24}$ 、

$\text{Au}_{144}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_{60}$  が触媒活性を示すことも報告されている<sup>[99]</sup>。 $\text{CeO}_2$  に担持した  $\text{Au}_{25}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_{18}$  は、担体と  $\text{Au}_{25}$  の界面にできる保護剤の隙間で一酸化炭素の酸化反応を触媒するという報告もある<sup>[100]</sup>。

また、電極触媒として  $\text{Au CL}$  を応用することも検討されている。グラッシーカーボン(GC) に担持した  $\text{Au}_{11}\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_8$ 、 $\text{Au}_{25}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_{18}$ 、 $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ 、 $\text{Au}_{140}(\text{S}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3)_{53}$  は電極触媒として酸素還元反応を促進することも報告されており、燃料電池に使われる Pt 触媒に代わる材料としても注目されている<sup>[101]</sup>。他にも、 $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$  を固定化した金電極、 $\text{Au}_{25}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_{18}$  を担持した GC 電極がそれぞれアスコルビン酸およびドーパミンの酸化反応<sup>[102]</sup>、二酸化炭素の還元反応<sup>[103]</sup>を誘起できることが報告されている。1-メルカプトアンデカン-11-テトラエチレングリコールで保護された直径 1-3 nm の多分散な金粒子を担持した水銀電極がプロトンの還元反応を誘起することも報告された<sup>[104]</sup>。

$\text{Au CL}$  は、光触媒材料の励起電子を反応物に受け渡す助触媒としても機能する。 $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$  を担持した  $\text{TiO}_2$ <sup>[105]</sup>および  $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ <sup>[106]</sup>を加熱してクラスターの保護剤を除去することにより、 $\text{TiO}_2$  や  $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  よりも高い光触媒活性を示すことが報告されている。また、保護剤を残したままでもヘキサチオールで保護された  $\text{Au}_{25}$ 、 $\text{Au}_{309}$ 、 $\text{Au}_{807}$ 、 $\text{Au}_{4033}$  を担持した  $\text{TiO}_2$ <sup>[107]</sup>、グルタチオンで保護された  $\text{Au}_{25}$ 、 $\text{Au}_{144}$ 、 $\text{Au}_{807}$  を担持した  $\text{ZnO}$ <sup>[108]</sup>がそれぞれ  $\text{TiO}_2$  および  $\text{ZnO}$  より高い光触媒活性を持つことも示された。

### 1.3. 貴金属ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴

#### 1.3.1. 局在表面プラズモン共鳴(LSPR)の原理

本論文では、直径~2 nm 以下の金属クラスターと区別して直径~3 nm 以上の粒子を金属ナノ粒子と呼ぶ。バルク金属や金属ナノ粒子は電子バンド構造を持ち、自由電子が集団で振動している(プラズモン)。これは、自由電子の疎密波であるため電荷の偏りが発生し、電磁場が発生する。バルク金属ではこの疎密波が表面に浸み出し、伝播するため、伝播型表面プラズモンと呼ぶ(Fig. 1.8a)<sup>[109]</sup>。

一方で、数 nm から数百 nm の金属ナノ粒子の場合は、粒子全体が分極する(Fig. 1.8b)。外部電場  $E$  の下での粒子の分極  $P$  は式(1.7)で表される<sup>[110]</sup>。

$$P = \frac{3}{4\pi} \frac{\varepsilon(\omega) - 1}{1 + L \left( \frac{\varepsilon(\omega)}{\varepsilon_m} - 1 \right)} E \quad \text{式(1.7)}$$

ここで、 $\varepsilon_m$  は粒子周囲の媒質の誘電率、 $\varepsilon(\omega)$  は波長  $\omega$  における金属の誘電率、 $L$  は粒子の形状に依存する反分極係数である。粒子が球状の場合、 $L=1/3$  であり、式(1.7)は

$$P = \frac{3}{4\pi} \frac{\varepsilon_m (\varepsilon(\omega) - 1)}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} E \quad \text{式(1.8)}$$

となる。従って球状金属粒子は $\epsilon(\omega) + 2\epsilon_m = 0$  を満たす波長 $\omega$ の光電場と共鳴し、光を強く吸収する。同時に、分極に伴った強い局在電場(近接場光)が粒子近傍に発生する。この現象は局在表面プラズモン共鳴(Localized Surface Plasmon Resonance: LSPR)と呼ばれる。LSPR は金属ナノ粒子だけでなく、金属薄膜の細孔や、金属バルク表面の凹凸などにも生じる。

式(1.7)に見られるように、LSPR による光吸収波長はナノ粒子やナノ構造を形成する金属の種類、形状、周囲の誘電率に依存して変化する。特に、金属ナノ粒子の光吸収波長が周囲の媒質の誘電率に依存して変化する性質は、化学センシングおよびバイオセンシングに利用されている<sup>[111]</sup>。

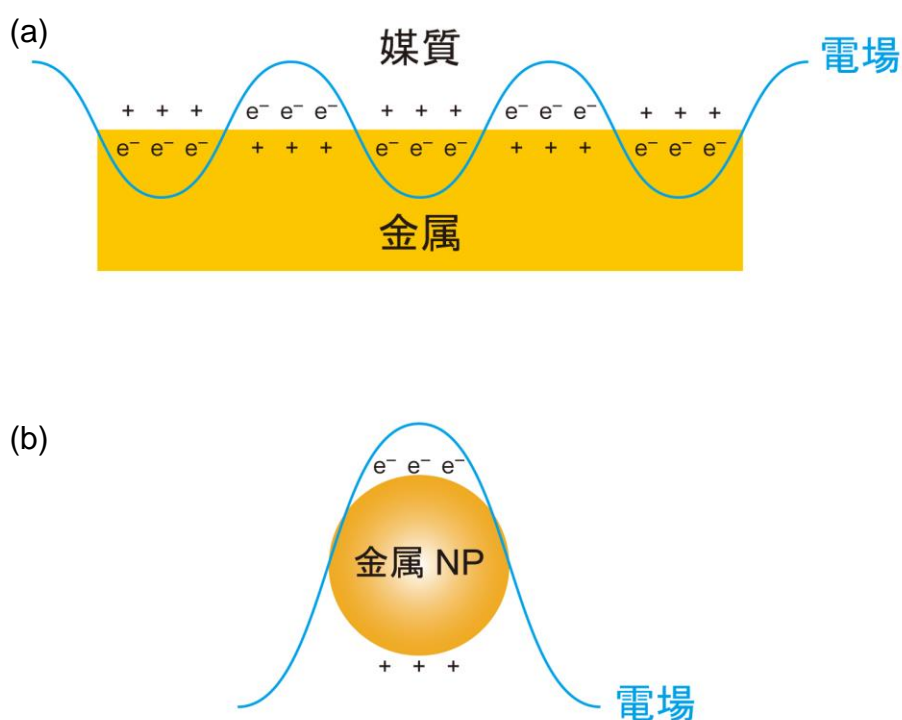


Fig. 1.8. (a)バルク金属表面における伝播型表面プラズモンと(b)金属ナノ粒子における局在表面プラズモンの模式図。

### 1.3.2. 電場増強効果

貴金属ナノ粒子の LSPR の応用例として、近年注目されているのが電場増強効果である。貴金属ナノ粒子が LSPR に基づいて光を吸収すると、粒子周囲に強い局在振動電場(近接場光)を発生させ、近傍にある色素や半導体を光励起する(Fig. 1.9)。貴金属ナノ粒子の吸光係数は通常の色素より 4-5 オーダー大きい<sup>[112]</sup>。さらに、局在電場の寿命( $\sim 10$  fs<sup>[113]</sup>)が粒子を光が透過する時間(直径 $\sim 100$  nm の粒子の場合、 $\sim 100$  nm /  $3.0 \times 10^8$  m s<sup>-1</sup> = 0.3 fs)よりも大きく、光子がナノ粒子近傍に長く留められることから、貴金属ナノ粒子は吸収した光のエネルギーを周辺の色素へ受け渡す光捕集アンテナとして利用できる。表面増強ラマン散乱<sup>[3]</sup>、蛍光

の増強<sup>[2]</sup>、光触媒反応活性の増強<sup>[4-7]</sup>、太陽電池の光電流増強<sup>[8-12]</sup>などへの応用が研究されている。

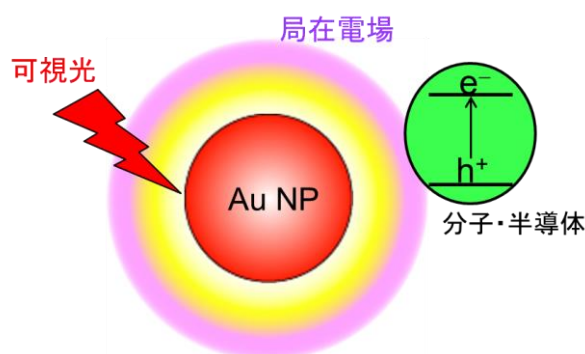


Fig. 1.9. Au NP による電場増強効果の模式図。

### 1.3.3. 電場増強効果の距離依存性

金属ナノ粒子による電場増強効果は、金属ナノ粒子と増強される物質との距離に依存する。L. Novotny らはナイルブルーを担持したガラス基板に直径 80 nm の Au NP を近づけ、ナイルブルーの蛍光強度の Au NP との距離に対する依存性を測定した(Fig. 1.10a)<sup>[114]</sup>。その結果、Au NP とナイルブルーが近づくにつれて蛍光強度が増加し、距離が 5 nm で最大になった。しかし、5 nm より近づけると蛍光強度が減少するのが観測された(Fig. 1.10b)。ナイルブルーがナノ粒子に近づくほど局在電場強度が大きくなるため、電場増強効果によりナイルブルーの光励起が促進されるが、5 nm 以下になるとナイルブルーと Au NP の双極子が相互作用し、ナイルブルーから Au NP へのエネルギー移動が起こり、失活したためである。この研究により、蛍光色素が金属ナノ粒子へ近づくと局在電場によって蛍光が増強される一方で、近接すると双極子間の相互作用に基づくエネルギー移動により蛍光量子収率が減少することが初めて明らかにされた。また、直径 20–100 nm の範囲ではサイズの大きな Au NP ほど局在電場強度が大きく増強効果が大きくなることがシミュレーションによって予測された。



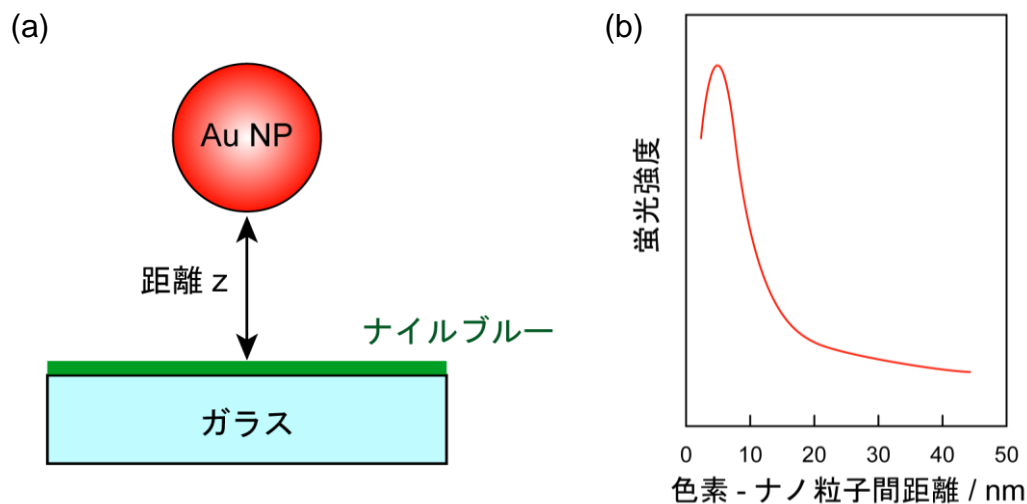


Fig. 1.10. (a) L. Novotny らが用いた色素の蛍光増強の測定セットアップと(b)得られた蛍光増強の Au NP-色素間距離依存性<sup>[114]</sup>。

光触媒反応の電場増強においても同様の傾向が確認されている。T. Torimoto らは CdS 量子ドットをシリカ層で被覆した Au NP に吸着させることで、CdS の光触媒反応を増強した (Fig. 1.11a)<sup>[4]</sup>。CdS は光照射下で水素イオンを還元して水素を生成するが、厚み 17 nm のシリカ層で被覆された直径 19 nm の Au NP に吸着させると、反応速度が増加した。反応速度の増強係数について、照射波長依存性を測定したところ、Au NP の吸収スペクトルと傾向が一致し (Fig. 1.11b)、Au NP の LSPR に基づいて反応が加速されたことが示唆された。さらに、シリカ層の厚みを変えることで、CdS と Au NP の間の距離に対する増強係数の依存性が検討されており、先述の蛍光増強の距離依存性と同様に、CdS と Au NP が近づくにつれて増強度が大きくなり、最適距離を超えると減少する挙動が見られた (Fig. 1.11c)。Au NP の大きさを変えると増強の最適距離が変化することもわかった。直径 73 nm の Au NP による増強の最適距離は 36 nm であり、直径 19 nm の Au NP の場合は 17 nm であった。サイズの大きな Au NP ほど双極子モーメントが大きく、より離れた双極子と相互作用できるためにエネルギー移動が起こりやすいものと考えられている。



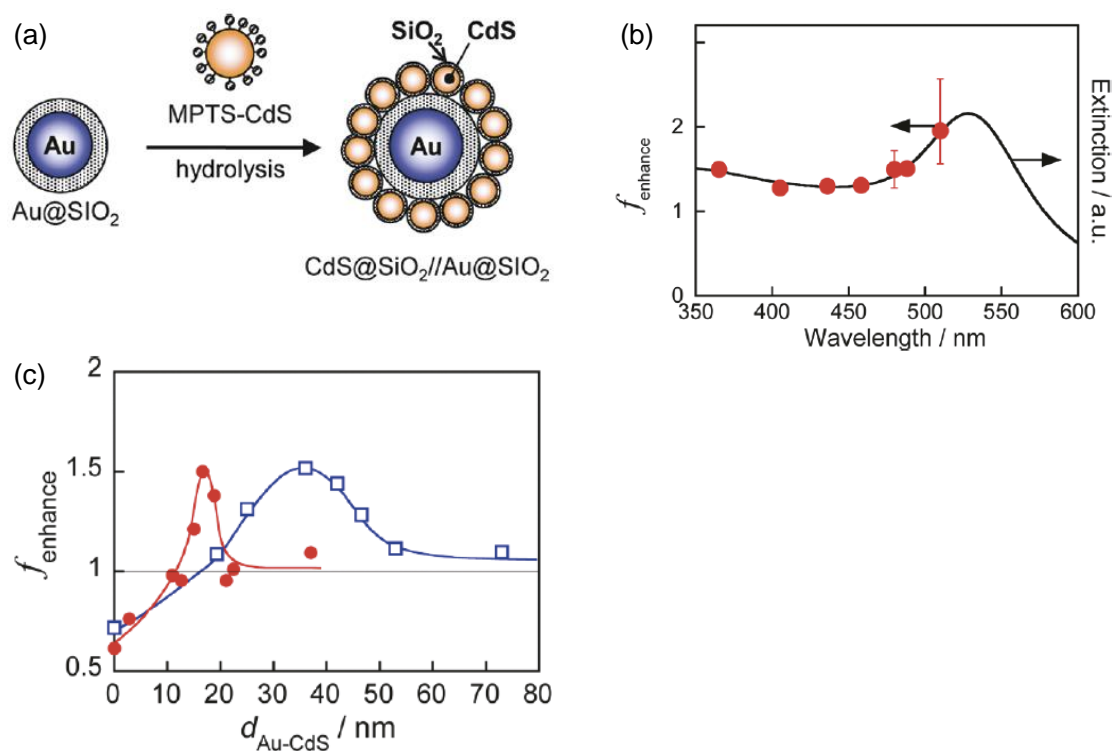


Fig. 1.11. (a) CdS 量子ドットを吸着したシリカコート Au NP。 (b) CdS を厚み 17 nm のシリカ層で被覆された直径 19 nm の Au NP に吸着させた場合の、光触媒還元反応の増強係数の照射波長依存性(赤丸)とシリカで被覆された Au NP の吸収スペクトル(黒線)。 (c)反応速度の増強係数の Au NP-CdS 距離依存性(赤：直径 19 nm の Au NP を用いた場合、青：直径 73 nm の Au NP を用いた場合)<sup>[4]</sup>。 Reprinted with permission from Ref. 4. Copyright 2011 American Chemical Society.

色素増感太陽電池は、TiO<sub>2</sub> などのワイドバンドギャップ n 型半導体に吸着した増感色素の光吸収に基づいて電流を生成する(1.4.2.節)。金属ナノ粒子によって増感色素の光吸収を増強し、その距離依存性を調べた研究も報告されている。J. T. Hupp らは Fig. 1.12a に示す Ag NP/TiO<sub>2</sub>/N3 色素構造の電極を作製し、TiO<sub>2</sub> 膜厚を変化させることで、Ag NP と N3 増感色素の距離を制御した<sup>[11]</sup>。Ag NP と N3 色素の距離が 2–10 nm の範囲で検討が行われ、距離が小さくなるほど光電流が大きく増強された(Fig. 1.12b–d)。ここでは、色素から Ag NP へのエネルギー移動に伴う増強係数の低下は観測されなかった。

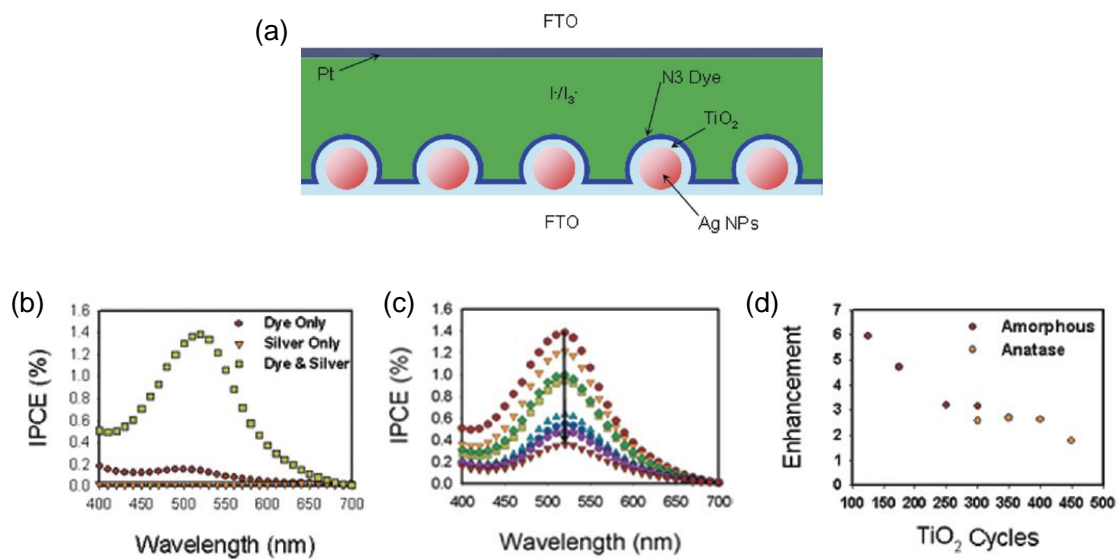


Fig. 1.12. (a) J. T. Hupp らが用いた Ag NP/TiO<sub>2</sub>/N3 構造の電極、(b) TiO<sub>2</sub>(3 nm 厚)/N3、Ag NP/TiO<sub>2</sub>(3 nm)、Ag NP/TiO<sub>2</sub>(3 nm)/N3 電極が示す光電流の作用スペクトル(照射波長依存性)、(c) Ag NP/TiO<sub>2</sub>/N3 電極が生成する光電流の作用スペクトル。TiO<sub>2</sub> 膜が厚くなるにつれて光電流が低下した(矢印)。(d) 光電流増強係数の TiO<sub>2</sub> 膜厚依存性。TiO<sub>2</sub> 膜は Atomic Layer Deposition 法によって作製され、125 cycles が膜厚 2.0 nm に相当する<sup>[11]</sup>。Reprinted with permission from Ref. 11. Copyright 2009 American Chemical Society.

当研究室においても、Au NP による N719/TiO<sub>2</sub> 色素増感光電流の増強を検討した<sup>[12]</sup>。緻密な TiO<sub>2</sub> 膜によって Au NP と N719 色素を隔てた電極(Fig. 1.13a)を作製し、光電流の増強を検討した。TiO<sub>2</sub> 膜の厚みが 8–20 nm の場合は、膜が薄くなるほど光電流の増強係数が増加したが、8 nm 以下になると増強係数が低下した(Fig. 1.13b)。このことから色素増感光電流の増強においても双極子相互作用による色素から Au NP へのエネルギー移動が起こったと考えられている。また、Au NP 同士の距離が短くなるとプラズモンカップリングと呼ばれる効果により、より長波長での増強が可能になる<sup>[115]</sup>。PbS などの半導体量子ドットによる増感光電流も同様に増強されることを明らかにした<sup>[116]</sup>。

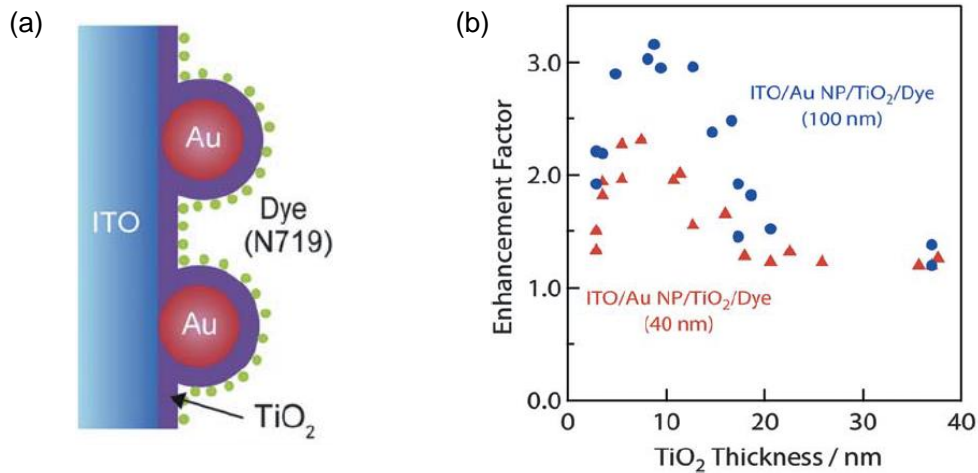


Fig. 1.13. (a) ITO/Au NP/TiO<sub>2</sub>/N719 電極の模式図と(b)可視光( $\lambda > 480 \text{ nm}$ ,  $100 \text{ mW cm}^{-2}$ )照射下で生成する光電流の増強係数と TiO<sub>2</sub> 膜厚の関係<sup>[12]</sup>。Reproduced from Ref. 12 with permission from The Royal Society of Chemistry.

分子(あるいは半導体)から金属ナノ粒子へのエネルギー移動のメカニズムについては未解明な部分が多い。蛍光強度の低下(消光)については Fluorescence Resonance Energy Transfer (FRET)機構<sup>[117]</sup>で説明されることが多い。分子(エネルギードナー)と金属ナノ粒子(エネルギーアクセプター)双方の双極子が相互作用し、分子の励起エネルギーが金属ナノ粒子へ受け渡される。FRET 機構によるエネルギーの移動速度定数  $k_F$  は

$$k_F = \frac{1}{\tau_D} \left( \frac{R_0}{R} \right)^6 \quad \text{式(1.9)}$$

$$R_0 = \frac{162\kappa^2 Q_D}{\pi^5 n^4 N_A} \int F_D(\lambda) \epsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda \quad \text{式(1.10)}$$

で表される<sup>[118]</sup>。 $\tau_D$ ,  $Q_D$  はそれぞれエネルギードナーの蛍光寿命および蛍光量子収率である。 $\kappa$  はドナーとアクセプターの双極子の配向を表したもので、ランダムであれば 0.82 になる。 $n$ ,  $N_A$  はそれぞれ周囲の屈折率とアボガドロ定数である。 $\lambda$  は波長、 $F_D(\lambda)$ ,  $\epsilon_A(\lambda)$  はそれぞれ、波長  $\lambda$  におけるドナーの蛍光強度とアクセプターの吸光係数である。 $R$  はドナーとアクセプターの距離であり、 $R$  が Förster 距離  $R_0$  に等しいとき、エネルギー移動速度が蛍光の発光速度 ( $1/\tau_D$ ) と等しくなり、エネルギーアクセプターがないときの半分の蛍光強度になる。この FRET 機構の特徴は、エネルギードナーとアクセプターの距離  $R$  の 6 乗に反比例してエネルギー移動速度が変化することと、ドナーの蛍光スペクトルとアクセプターの励起スペクトルの重なりが大きいほどエネルギー移動が大きくなることである。光触媒反応活性や太陽電池の光電流の増強においても類似したメカニズムによって増強係数の低下が起こるのではないかと考えられている<sup>[4]</sup>。

また、系によっては、Nanometal Surface Energy Transfer (NSET)機構<sup>[119]</sup>が起こると報告されている<sup>[120-123]</sup>。この場合、蛍光の消光はドナーの蛍光スペクトルとアクセプターの励起スペクトルの重なりに依存せず、距離の4乗に反比例した消光が見られる。

以上説明したものはすべて蛍光の消光について検討されたものであり、似たメカニズムによって光触媒反応活性や光電流が低下すると考えられているものの、詳細は明らかにされていない。

このように、金属ナノ粒子によって分子や半導体の光励起を増強する際は、ナノ粒子と分子(半導体)の距離が近くなると増強度が大きくなるが、近すぎると、双極子相互作用の効果によって増強度が低下することもある。

## 1.4. 光触媒

### 1.4.1. 半導体光触媒

Fig. 1.14 に一般的な半導体の電子構造を示す。フェルミ準位をまたいで正電位側に電子で占められた価電子帯と負電位側に電子によって占められていない伝導帯が存在する。二つの電子バンドのエネルギーギャップ(バンドギャップ)より大きなエネルギーを持つ光を照射すると価電子帯から伝導帯へ電子が励起され、半導体は光を吸収する。1972年に A. Fujishima と K. Honda は水溶液中の  $\text{TiO}_2$  電極に波長 415 nm 以下の紫外光を照射すると、電極表面で酸素が発生し、白金対極から水素が生成する水の光分解反応が起こることを発見した(ホンダ-フジシマ効果)<sup>[124]</sup>。この過程は、 $\text{TiO}_2$  の励起によって価電子帯に生成した正孔が水から電子を奪う酸化反応と、伝導帯の励起電子が回路を回って対極へ移動し、水溶液中の水素イオンに移る還元反応からなる(Fig. 1.14)。このように、光エネルギーを利用して酸化および還元反応を誘起することを光触媒作用と言い、 $\text{TiO}_2$  などの光触媒材料は酸化力を利用して汚れや有害物を酸化除去する環境浄化技術<sup>[125]</sup>や殺菌・抗菌技術<sup>[126]</sup>、還元力を利用した防錆技術<sup>[127]</sup>、水素製造技術<sup>[128]</sup>などの応用展開が期待されている<sup>[129]</sup>。

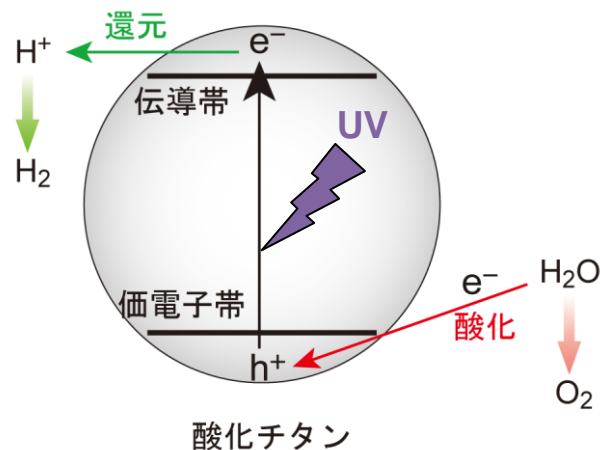


Fig. 1.14. TiO<sub>2</sub> の光触媒作用の模式図。

#### 1.4.2. 色素増感光触媒・太陽電池

TiO<sub>2</sub> は光安定性が高いことから、最も利用されている光触媒材料であるが、バンドギャップが 3.2 eV (~390 nm) と大きく、紫外光しか吸収しない<sup>[129]</sup>。そのため、近年は太陽光エネルギーを有効利用できる可視光応答光触媒の開発が進められている。TiO<sub>2</sub> に窒素<sup>[130]</sup>、硫黄<sup>[131]</sup>、炭素<sup>[132]</sup>などの元素をドーピングして電子バンドをシフトさせてバンドギャップを縮める手法、酸化タンゲステン(2.6 eV)や酸化鉄(III) (2.1 eV)などバンドギャップが狭く可視光を吸収する半導体を利用する手法<sup>[133]</sup>など様々な方法が模索されているが、ここでは本研究に關係する色素増感法<sup>[134]</sup>を紹介する。バンドギャップが広く可視光を吸収しない TiO<sub>2</sub> などの n 型ワイドバンドギャップ半導体に、可視光を吸収する色素を吸着させると、可視光照射下で色素の励起電子が TiO<sub>2</sub> 伝導帯に注入され、光誘起電荷分離が達成される場合がある(Fig. 1.15a)。色素の正孔、TiO<sub>2</sub> 伝導帯の電子がそれぞれ酸化、還元反応を誘起するため、可視光により光触媒反応を駆動できる。

この色素増感光触媒を用いて光電変換を行ったのが、色素増感太陽電池(Fig. 1.15b)である。1991年に M. Grätzel らはルテニウム錯体色素を吸着させた多孔性 TiO<sub>2</sub> 膜がヨウ化物イオン(電子ドナー)の存在下で可視光に応答して約 10%の光電変換効率を示すことを見出した<sup>[135]</sup>。色素増感太陽電池は容易に作製できる安価な次世代太陽電池として注目されている<sup>[136]</sup>。

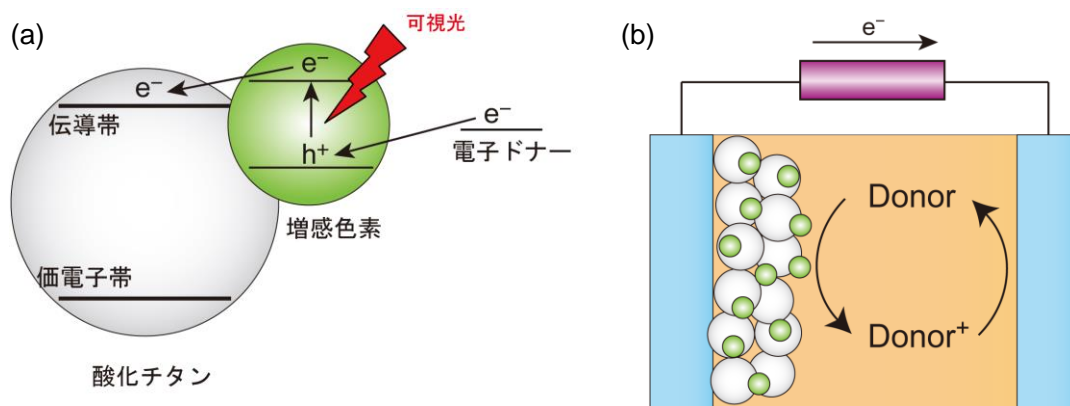


Fig. 1.15. (a)色素-TiO<sub>2</sub> 界面における光誘起電荷分離。(b)色素増感太陽電池の模式図。

### 1.4.3 金属担持酸化チタンの光電気化学機能

n 型半導体の TiO<sub>2</sub> に仕事関数のより大きい金属を担持すると、TiO<sub>2</sub> から金属へ、両者のフェルミ準位が一致するまで電子が移動する。その結果、TiO<sub>2</sub> 側の界面近傍には電子が存在しない空乏層ができ、電位障壁(ショットキー障壁)を形成する<sup>[81]</sup>。TiO<sub>2</sub> に金や銀などの貴金属ナノ粒子を担持した場合も同様で、TiO<sub>2</sub>-金属ナノ粒子界面にショットキー障壁が形成される。この金属ナノ粒子担持 TiO<sub>2</sub> に可視光を照射すると、金属ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴(LSPR)に基づく光吸収によって励起された電子が TiO<sub>2</sub> 伝導帯へ移動するプラズモン誘起電荷分離が起こる(Fig. 1.16)<sup>[17-20,30]</sup>。当研究室では金属-TiO<sub>2</sub> 界面におけるプラズモン誘起電荷分離を見出し、これを活用して様々な光電気化学デバイスを開発してきた<sup>[30]</sup>。

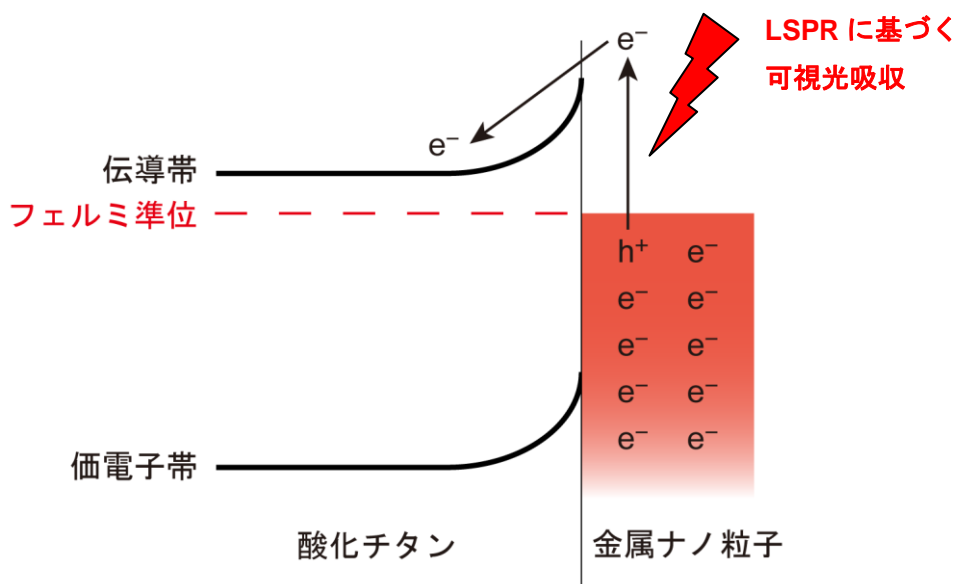


Fig. 1.16. プラズモン誘起電荷分離の模式図。

#### 1.4.3.1. 多色フォトクロミック材料

Ag NP を担持した TiO<sub>2</sub> に可視光を照射した場合、プラズモン誘起電荷分離によって Ag NP の電位が正にシフトし、銀が銀イオンに酸化して溶解する。これを利用したのが当研究室で開発された、当てた光の色に変色する多色フォトクロミック材料である<sup>[20,26]</sup>。TiO<sub>2</sub> に様々なサイズや形状の Ag NP を析出させると、それぞれの Ag NP が異なる波長の光を吸収するため試料は褐色になる。この試料にある波長の光を当てると、プラズモン誘起電荷分離に基づき、その光を吸収する Ag NP が選択的に溶解するため、最終的に試料はその色の光を吸収せず反射するようになる。すなわち、当てた光の色に着色する(Fig. 1.17)。着色した試料に紫外光を当てると TiO<sub>2</sub> の光触媒作用によって銀イオンが還元されて Ag NP が再生するため元の褐色に戻る。銀ナノロッドを用いれば、目に見えない(赤外カメラで見える)画像を表示できる赤外フォトクロミズムも可能であり<sup>[27]</sup>、また、ナノ粒子一つで複数の色を表示することもできる<sup>[28]</sup>。

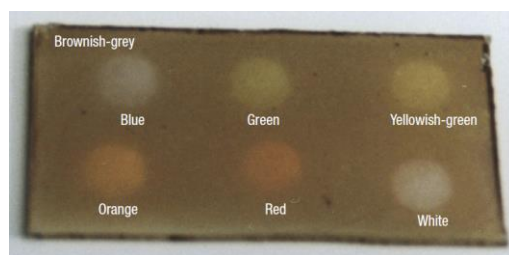


Fig. 1.17. 様々な色に着色した Ag NP-TiO<sub>2</sub> 多色フォトクロミック材料<sup>[20]</sup>。Reprinted by permission from Macmillan Publishers Ltd: Ref. 20, copyright 2003.

#### 1.4.3.2. 光駆動型アクチュエータ

多色フォトクロミズムと同様の原理により、Ag NP を溶解、再析出することで膨潤、収縮する光駆動型アクチュエータも開発された。ポリアクリル酸ゲルに銀イオンを加えると、銀イオンを介してポリマー鎖が架橋される。TiO<sub>2</sub> と銀イオンを含むポリアクリル酸ゲルに紫外光を照射すると、TiO<sub>2</sub> の光触媒作用によって銀イオンが還元されてナノ粒子になる。この時、ポリマー鎖の架橋が解けるためゲルは水を吸収して膨潤する。さらにゲルに可視光を照射すると、Ag NP と TiO<sub>2</sub> の界面でプラズモン誘起電荷分離が起こり、Ag NP が再びイオン化してポリマー鎖を架橋するため、ゲルは水を放出して収縮する(Fig. 1.18)<sup>[31]</sup>。



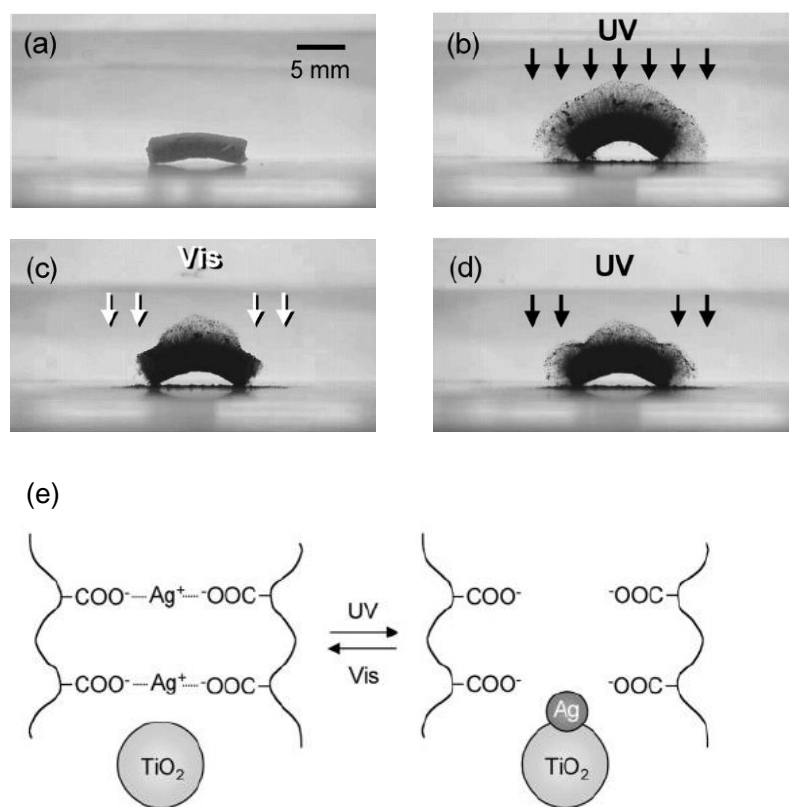


Fig. 1.18. (a–d) Ag NP-TiO<sub>2</sub> 間のプラズモン誘起電荷分離に基づき、紫外光照射下で膨潤、可視光照射下で収縮を繰り返す光駆動型アクチュエータと (e) その原理<sup>[31]</sup>。Copyright 2007 Wiley. Used with permission from Ref. 31.

#### 1.4.3.3. プラズモン太陽電池

鉄(II)イオン/鉄(III)イオンなど適切な酸化還元対の存在下で Ag NP<sup>[17]</sup> および Au NP<sup>[17,18]</sup> を担持した TiO<sub>2</sub> に可視光を照射すると、アノード光電流や負の光電位シフトを発生する。光電流および光電位応答の波長依存性は、ナノ粒子の光吸収スペクトルと一致する (Fig. 1.19a,b)。プラズモン誘起電荷分離により、ナノ粒子から電子が TiO<sub>2</sub> 伝導帯を経て作用電極へ移動し、対極からは電解液中の酸化還元対を経てナノ粒子へと電子が移動したものと考えられる (Fig. 1.19c)。これがプラズモン誘起電荷によるものであることを明確に示すため、当研究室では Au NP<sup>[19]</sup> や Ag NP<sup>[22]</sup> を TiO<sub>2</sub> で被覆した電極を作製し、その光電気化学特性を検討した (Fig. 1.19d)。ナノ粒子を TiO<sub>2</sub> で被覆した電極では、先述のナノ粒子担持 TiO<sub>2</sub> とは逆の、カソード光電流および正の光電位シフトが見られた。これは、電極表面が TiO<sub>2</sub> で覆われているため、ナノ粒子から電子が TiO<sub>2</sub> 伝導帯と酸化還元対を介して対極へ移動し、同時に作用電極からナノ粒子へ電子が移動したものと考えられる。この結果により、Au NP から TiO<sub>2</sub> へ電子が注入されていることがより明確に示された。さらに、Au や Ag よりも安価な Cu NP を担持した TiO<sub>2</sub> でも光電変換が可能であることを示した<sup>[23]</sup>。Cu NP は大気中では酸素により酸化されてしまうため、Cu NP にポリビニルアルコールをスピコートして保



護している。この電極を脱酸素したエタノール(電子ドナー)を含む電解液に浸し、水を加えると、ポリビニルアルコールが水を吸収して膨潤するため、Cu NP と電解液中の酸化還元種との間で電子授受が可能になる。その状態で電極に可視光を照射すると、アノード光電流および負の光電位シフトが観測された。光電流の照射波長依存性は Cu NP の光吸収スペクトルと一致し、Cu NP の光吸収に基づいて光電変換が行われたことが示された。

上記のような湿式光電変換素子だけでなく、ITO/TiO<sub>2</sub>/Au NP/ホール輸送材/Au<sup>[24]</sup>やITO/Au NP/TiO<sub>2</sub>/In<sup>[25]</sup>などの固体セルも開発した。また、国内外の研究グループが半導体材料やナノ粒子形状を変えるなどした湿式セル<sup>[33,34]</sup>および全固体セル<sup>[35-37]</sup>を報告している。Au NP/TiO<sub>2</sub>系を利用した光伝導セルなども報告されている<sup>[38-40]</sup>。

当研究室では、Au NP 担持 TiO<sub>2</sub> が光触媒として機能することも報告している<sup>[18]</sup>。光照射下で Au NP の正孔がアルコール、アルデヒドなどの有機物や鉄(II)イオン、ハロゲン化物イオンを酸化し、TiO<sub>2</sub> 伝導帯の電子が酸素や銀イオンを還元する。その後、プラズモン誘起電荷分離を利用した光触媒は国内外で広く研究され、水の還元による水素発生をはじめ<sup>[46]</sup>、様々な反応系に適用できることが報告されている<sup>[42-47]</sup>。酸化チタンを用いる従来の一般的な光触媒では酸化力が強く、多くの有機物を二酸化炭素に酸化するのに対し、酸化力が温和であるため、種々の有機合成に利用できるのが特長である。

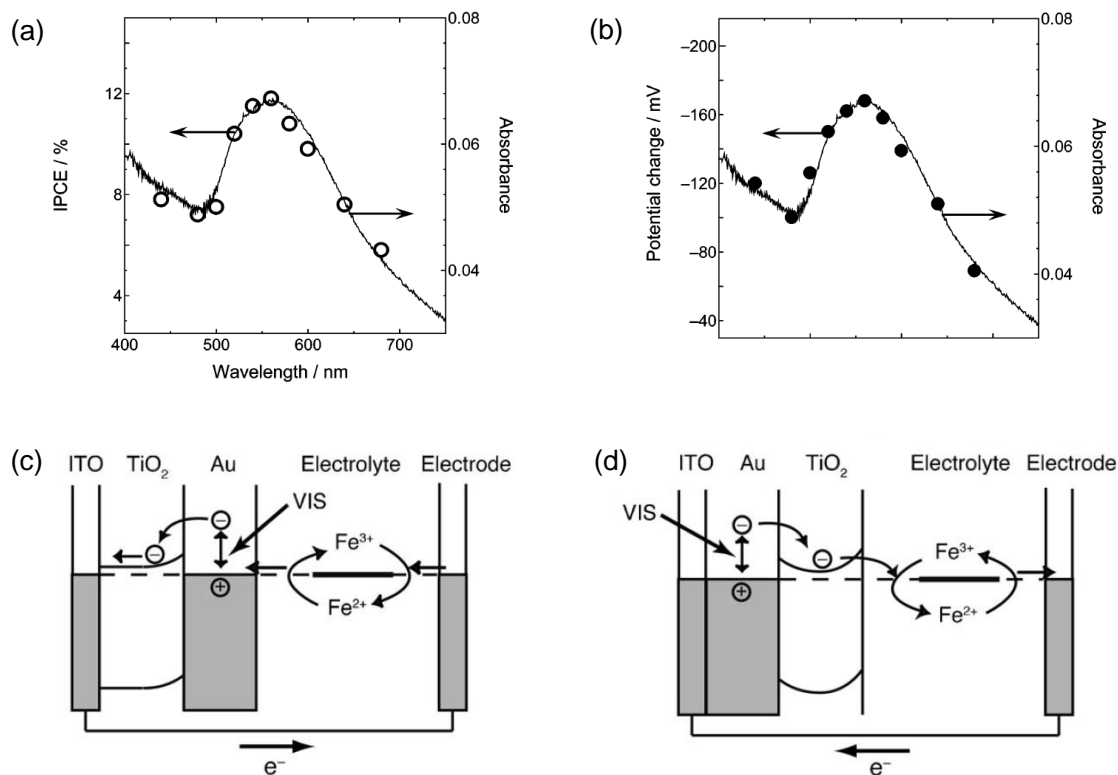


Fig. 1.19. Fe(II)/Fe(III)酸化還元対の存在下で Au NP 担持 TiO<sub>2</sub> が示す(a)光電流および(b)光電位シフトの照射波長依存性<sup>[18]</sup>。Reprinted with permission from Ref. 18. Copyright 2005 American Chemical Society. (c) ITO/TiO<sub>2</sub>/Au NP、(d) ITO/Au NP/TiO<sub>2</sub> 電極における光電流生成の模式図<sup>[19]</sup>。Copyright 2009 Wiley. Used with permission from Ref. 19.

#### 1.4.3.4. 金属クラスター増感酸化チタン光電変換素子

ここまでで直径~3 nm 以上の貴金属ナノ粒子を担持した TiO<sub>2</sub> がプラズモン誘起電荷分離に基づいて様々な光機能を示すことを説明してきた。この現象は、共鳴状態にある金属ナノ粒子から半導体の伝導帯への、外部光電効果または熱電子注入に基づく電子移動によって起こると考えられている。こうした電荷分離は、プラズモン共鳴だけでなく、バンド間遷移に基づく光吸収域でもある程度観測される。とくに、LSPR の弱い直径~3 nm の Au NP を用いた場合にも光電流が観測されたことから、当研究室ではプラズモン共鳴を持たない金属クラスターでも同様の電荷分離が起こると考え、検討を行った。その結果、直径~2 nm 以下の金属クラスターを担持した TiO<sub>2</sub> も光誘起電荷分離に基づいて光電変換特性を示すことが明らかとなった。先述の通り、金属クラスターはその離散的な準位間を電子が遷移することで可視光および近赤外光を吸収する。当研究室では、Au CL を担持した TiO<sub>2</sub> (Au CL/TiO<sub>2</sub>) がヒドロキノンの存在下で、可視光や近赤外光に応答したアノード光電流を生成することを見出した<sup>[50]</sup>。Au<sub>15</sub> から Au<sub>39</sub> のサイズの異なる Au CL を担持した TiO<sub>2</sub> が生成する光電流値の照射波長依存性(作用スペクトル)を検討したところ、それぞれの Au CL の光吸収

スペクトルと一致した(Fig. 1.20a)。このことから、Au CL/TiO<sub>2</sub>の光電変換はAu CLの光吸収に基づいて行われることが示唆され、Au CLの励起電子がTiO<sub>2</sub>に注入されると同時に電子ドナーからAu CLの基底準位へ電子が供給される光誘起電荷分離(Fig. 1.20b)が起こったと考えられる。これまでに検討したAu CL/TiO<sub>2</sub>のうち、Au<sub>25</sub>/TiO<sub>2</sub>が最も高い光電変換特性を示し、~14%の外部量子収率(External Quantum Efficiency: EQE、入射光子-電子変換効率 Incident Photon-to-Electron Conversion Efficiency: IPCE)、~60%の内部量子収率(Internal Quantum Efficiency: IQE、吸収光子-電子変換効率 Absorbed Photon-to-Electron Conversion Efficiency: APCE)、0.3%のエネルギー変換効率を達成した(いずれも本研究開始時において。多孔性TiO<sub>2</sub>膜の下地に緻密なTiO<sub>2</sub>膜を導入してITOから電解液への逆電子移動を抑制するなどの工夫によって、現在はIQE ~ 80%を達成している。またP. V. Kamatらは、Au CLをAuコアをAu(I)-グルタチオン複合体で覆った粒子に置き換えることでエネルギー変換効率2%を達成している<sup>[137]</sup>)。当研究室では、さらに検討を進め、Pt CLやPd CLも増感剤として利用できることを明らかにした<sup>[51]</sup>。この金属クラスター担持TiO<sub>2</sub>光機能材料は、外部量子収率が低いものの、クラスターサイズによって利用する波長を制御できることやクラスターを増感剤としてだけでなく、触媒活性点としても応用できることが期待される。

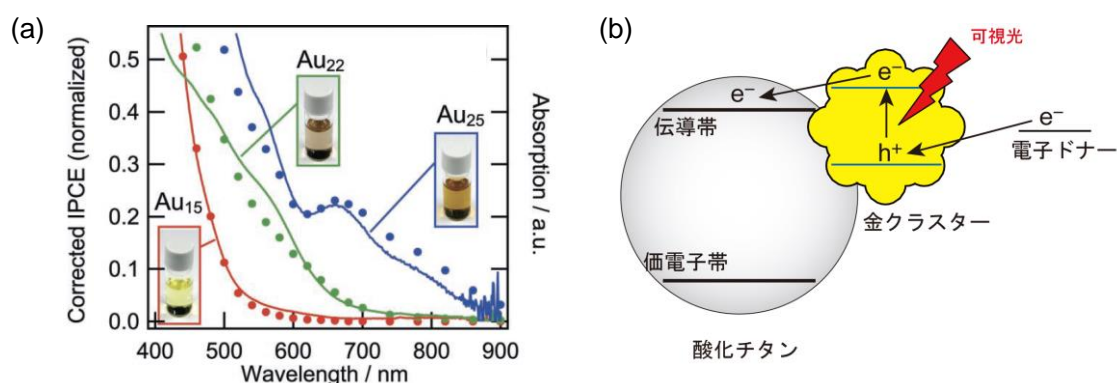


Fig. 1.20. (a) Au CL/TiO<sub>2</sub> 電極が生成する短絡光電流の作用スペクトル<sup>[50]</sup>。Copyright 2010 Wiley. Used with permission from Ref. 50. (b) Au CL-TiO<sub>2</sub> 界面における光誘起電荷分離の模式図。

## 1.5. 本研究の目的

本研究では以下の点を目的とする。まず、Au CL/TiO<sub>2</sub> が可視および近赤外光に応答して光電変換特性を示したことから、Au CL と TiO<sub>2</sub> の界面において光誘起電荷分離が起きていることが明らかとなった。従って、Au CL/TiO<sub>2</sub> が、Au CL 基底準位の正孔および TiO<sub>2</sub> 伝導帯の電子によって酸化および還元反応を誘起する可視-近赤外光応答光触媒としても機能すると予測した。そこで、Au CL/TiO<sub>2</sub> のうち、最も高い光電変換特性を示した Au<sub>25</sub>/TiO<sub>2</sub> を

用い、その光触媒活性を調べた。様々な標準電極電位の電子ドナーおよびアクセプターを用い、 $\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$  の光触媒としての酸化力および還元力を評価した。さらに、熱力学的に不利なため自発的に進行しない、アップヒルな反応を誘起できるかどうかを調べた。

次に、 $\text{Au CL}/\text{TiO}_2$  光機能材料におけるクラスターサイズの効果を検討した。 $\text{Au CL}$  はサイズに応じて電子準位が変化する。大きな  $\text{Au CL}$  ほど HOMO-LUMO ギャップが小さくなり、長波長の光を吸収する。また、クラスターのサイズに応じて HOMO の電位が変わるため、 $\text{Au CL}/\text{TiO}_2$  の光触媒としての酸化力がクラスターサイズに依存して変化すると考えられる。本研究では、サイズの異なる  $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$ 、 $\text{Au}_{38}(\text{SG})_{24}$ 、 $\text{Au}_{102}(\text{SG})_{44}$  を担持した  $\text{TiO}_2$  が示す光電流応答を測定することで、それらの酸化力、効率、作動波長レンジ等について比較検討した。

一方、 $\text{Au CL}/\text{TiO}_2$  は最大~60%の内部量子収率(本研究開始時)で光電流を生成するが、外部量子収率は~14% (460 nm 単色光照射時)と低い<sup>[50]</sup>。 $\text{Au CL}$  の光吸収効率を上げれば、光電変換効率が改善されると考えられる。多孔性  $\text{TiO}_2$  膜の厚みを増やし、 $\text{Au CL}$  の吸着量を増やすことも検討されたが、 $\text{TiO}_2$  膜内部の電子ドナーの拡散が律速し、光電変換特性は十分には改善されなかった。そこで本研究では、 $\text{Au CL}/\text{TiO}_2$  に直径数十 nm の  $\text{Au NP}$  を導入し、電場増強効果による  $\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$  光電流の増強を試みた。さらに、 $\text{Au CL}$  のサイズを変えて光電流の増強効果を検討し、CL-NP 複合システムを最適化した。

さらに、CL- $\text{TiO}_2$  間の光誘起電荷分離を利用した  $\text{Ag CL}$  のサイズ制御について検討した。前述の通り、 $\text{TiO}_2$  上の金属ナノ粒子に光を照射するとプラズモン誘起電荷分離に基づき、 $\text{Ag NP}$  が  $\text{Ag}^+$ へと酸化され、粒子サイズが減少するとともに吸収スペクトルが変化する<sup>[20,29,138]</sup>。同様のことは、金属クラスターでも起こる可能性があると考えた。たとえば、 $\text{TiO}_2$  上の  $\text{Ag CL}$  に光を照射した場合、光誘起電荷分離に基づいて  $\text{Ag CL}$  が  $\text{Ag}^+$ へと酸化され、クラスターサイズの減少とスペクトルの変化が期待される。サイズの大きい金属クラスターほど長波長の光を吸収するため、長波長の光を  $\text{Ag CL}/\text{TiO}_2$  に照射すると、 $\text{Ag CL}$  はその波長の光を吸収しない大きさにまで縮小すると考えられる。そこで、本研究では  $\text{TiO}_2$  上の  $\text{Ag CL}$  について、光エッチングによるクラスターサイズの制御を試みた。

## 1.6. 参考文献

- 1 P. K. Jain, X. Huang, I. H. El-Sayed, and M. A. El-Sayed, *Acc. Chem. Res.*, **2008**, *41*, 1578.
- 2 J. A. Schuller, E. S. Barnard, W. Cai, Y. C. Jun, J. S. White, and M. L. Brongersma, *Nature Mater.*, **2010**, *9*, 193.
- 3 P. L. Stiles, J. A. Dieringer, N. C. Shah, and R. P. V. Duyne, *Annu. Rev. Anal. Chem.*, **2008**, *1*, 601.
- 4 T. Torimoto, H. Horibe, T. Kameyama, K. Okazaki, S. Ikeda, M. Matsumura, A. Ishikawa, and H. Ishihara, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2011**, *2*, 2057.
- 5 K. Awazu, M. Fujimaki, C. Rockstuhl, J. Tominaga, H. Murakami, Y. Ohki, N. Yoshida, and T. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 1676.
- 6 S. Linic, P. Christopher, and D. B. Ingram, *Nature Mater.*, **2011**, *10*, 911.
- 7 P. Wang, B. Huang, Y. Dai, and M.-H. Whangbo, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, *14*, 9813.
- 8 C. Wen, K. Ishikawa, M. Kishima, and K. Yamada, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2000**, *61*, 339.
- 9 M. Ihara, M. Kanno, and S. Inoue, *Physica E*, **2010**, *42*, 2867.
- 10 H. A. Atwater and A. Polman, *Nature Mater.*, **2010**, *9*, 205.
- 11 S. D. Standridge, G. C. Schatz, and J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 8407.
- 12 T. Kawawaki, Y. Takahashi, and T. Tatsuma, *Nanoscale*, **2011**, *3*, 2865.
- 13 Y. Lu and W. Chen, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 3594.
- 14 S. Tanaka, J. Miyazaki, D. K. Tiwari, T. Jin, and Y. Inouye, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 431.
- 15 M. Zhu, C. M. Aikens, M. P. Hendrich, R. Gupta, H. Qian, G. C. Schatz, and R. Jin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 2490.
- 16 M. Haruta, *Chem. Rec.*, **2003**, *3*, 75.
- 17 Y. Tian and T. Tatsuma, *Chem. Commun.*, **2004**, 1810.
- 18 Y. Tian and T. Tatsuma, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 7632.
- 19 N. Sakai, Y. Fujiwara, Y. Takahashi, and T. Tatsuma, *ChemPhysChem*, **2009**, *10*, 766.
- 20 Y. Ohko, T. Tatsuma, T. Fujii, K. Naoi, C. Niwa, Y. Kubota, and A. Fujishima, *Nature Mater.*, **2003**, *2*, 29.
- 21 K. Kawahara, K. Suzuki, Y. Ohko, and T. Tatsuma, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2005**, *7*, 3851.
- 22 Y. Takahashi and T. Tatsuma, *Nanoscale*, **2010**, *2*, 1494.
- 23 T. Yamaguchi, E. Kazuma, N. Sakai, and T. Tatsuma, *Chem. Lett.*, **2012**, *41*, 1340.
- 24 K. Yu, N. Sakai, and T. Tatsuma, *Electrochemistry*, **2008**, *76*, 161.
- 25 Y. Takahashi and T. Tatsuma, *Appl. Phys. Lett.*, **2011**, *99*, 182110.
- 26 K. Naoi, Y. Ohko, and T. Tatsuma, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 3664.
- 27 E. Kazuma and T. Tatsuma, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 1733.

- 28 I. Tanabe and T. Tatsuma, *Nano Lett.*, **2012**, *12*, 5418.
- 29 Y. Konishi, I. Tanabe, and T. Tatsuma, *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 606.
- 30 T. Tatsuma, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2013**, *86*, 1.
- 31 T. Tatsuma, K. Takada, and T. Miyazaki, *Adv. Mater.*, **2007**, *19*, 1249.
- 32 Y. Tian, H. Notsu, and T. Tatsuma, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2005**, *4*, 598.
- 33 Z. H. Chen, Y. B. Tang, C. P. Liu, Y. H. Leung, G. D. Yuan, L. M. Chen, Y. Q. Wang, I. Bello, J. A. Zapien, W. J. Zhang, C. S. Lee, and S. T. Lee, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 13433.
- 34 Y. Nishijima, K. Ueno, Y. Yokota, K. Murakoshi, and H. Misawa, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, *1*, 2031.
- 35 M. W. Knight, H. Sobhani, P. Nordlander, and N. J. Halas, *Science*, **2011**, *332*, 702.
- 36 P. Reineck , G. P. Lee, D. Brick , M. Karg, P. Mulvaney, and U. Bach, *Adv. Mater.*, **2012**, *24*, 4750.
- 37 A. Sobhani, M. W. Knight, Y. Wang, B. Zheng, N. S. King, L. V. Brown, Z. Fang, P. Nordlander, and N. J. Halas, *Nature Commun.*, **2013**, *4*, 1643.
- 38 Y. K. Lee, C. H. Jung, J. Park, H. Seo, G. A. Somorjai, and J. Y. Park, *Nano Lett.*, **2011**, *11*, 4251.
- 39 M.-S. Son, J.-E. Im, K.-K. Wang, S.-L. Oh, Y.-R. Kim, and K.-H. Yoo, *Appl. Phys. Lett.*, **2010**, *96*, 023115.
- 40 S. Mubeen, G. Hernandez-Sosa, D. Moses, J. Lee, and M. Moskovits, *Nano Lett.*, **2011**, *11*, 5548.
- 41 E. Kowalska, R. Abe, and B. Ohtani, *Chem. Commun.*, **2009**, 241.
- 42 H. Kominami, A. Tanaka, and K. Hashimoto, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 1287.
- 43 Y. Ide, M. Matsuoka, and M. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 16762.
- 44 S. Naya, M. Teranishi, T. Isobe, and H. Tada, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 815.
- 45 W. Zhai, S. Xue, A. Zhu, Y. Luo, and Y. Tian, *ChemCatChem*, **2011**, *3*, 127.
- 46 C. G. Silva, R. Juárez, T. Marino, R. Molinari, and H. García *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 595.
- 47 A. Tanaka, K. Hashimoto, and H. Kominami, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 14526.
- 48 N. Crespo-Monterio, N. Destouches, L. Bois, F. Chassagneux, S. Reynaud, and T. Fournel, *Adv. Mater.*, **2010**, *22*, 3166.
- 49 Q. Qiao, X. Zhang, Z. Lu, L. Wang, Y. Liu, X. Zhu, and J. Li, *Appl. Phys. Lett.*, **2009**, *94*, 074104.
- 50 N. Sakai and T. Tatsuma, *Adv. Mater.*, **2010**, *22*, 3185.
- 51 N. Sakai, T. Ikeda, T. Teranishi, and T. Tatsuma, *ChemPhysChem*, **2011**, *12*, 2415.
- 52 Y. Wen, B. Liu, W. Zeng, and Y. Wang, *Nanoscale*, **2013**, *5*, 9739.
- 53 S. Chen and K. Kimura, *Langmuir*, **1999**, *15*, 1075.

- 54 N. Sakai and T. Tatsuma, *J. Mater. Chem. A*, **2013**, *1*, 5915.
- 55 Y. Shichibu, Y. Negishi, H. Tsunoyama, M. Kanehara, T. Teranishi, and T. Tsukuda, *Small*, **2007**, *3*, 835.
- 56 H. Qian, Y. Zhu, and R. Jin, *ACS Nano*, **2009**, *3*, 3795.
- 57 H. Qian, M. Zhu, U. N. Andersen, and R. Jin, *J. Phys. Chem. A*, **2009**, *113*, 4281.
- 58 H. Qian and R. Jin, *Nano Lett.*, **2009**, *9*, 4083.
- 59 Z. Wu, J. Suhan, and R. Jin, *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*, 622.
- 60 M. Zhu, E. Lanni, N. Garg, M. E. Bier, and R. Jin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 1138.
- 61 Y. Negishi, K. Nobusada, and T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 5261.
- 62 K. Kimura, N. Sugimoto, S. Sato, H. Yao, Y. Negishi, and T. Tsukuda, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 14076.
- 63 S. Kumar, M. D. Bolan, and T. P. Bigioni, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 13141.
- 64 J. Guo, S. Kumar, M. Bolan, A. Desireddy, T. P. Bigioni, and W. P. Griffith, *Anal. Chem.*, **2012**, *84*, 5304.
- 65 D. L. Rabenstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, 2797.
- 66 B. Ohtani, Y. Okugawa, S. Nishimoto, and T. Kagiya, *J. Phys. Chem.*, **1987**, *91*, 3550.
- 67 H. Qian, M. Zhu, Z. Wu, and R. Jin, *Acc. Chem. Res.*, **2012**, *45*, 1470.
- 68 R. Jin, H. Qian, Z. Wu, Y. Zhu, M. Zhu, A. Mohanty, and N. Garg, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, *1*, 2903.
- 69 M. Zhu, C. M. Aikens, F. J. Hollander, G. C. Schatz, and R. Jin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 5883.
- 70 M. W. Heaven, A. Dass, P. S. White, K. M. Holt, and R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 3754.
- 71 J. Akola, M. Walter, R. L. Whetten, H. Häkkinen, and H. Grönbeck, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 3756.
- 72 H. Qian, W. T. Eckenhoff, Y. Zhu, T. Pintauer, and R. Jin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 8280.
- 73 O. Lopez-Acevedo, H. Tsunoyama, T. Tsukuda, H. Häkkinen, and C. M. Aikens, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 8210.
- 74 P. D. Jadzinsky, G. Calero, C. J. Ackerson, D. A. Bushnell, and R. D. Kornberg, *Science*, **2007**, *318*, 430.
- 75 E. Hulkko, O. Lopez-Acevedo, J. Koivisto, Y. Levi-Kalisman, R. D. Kornberg, M. Pettersson, and H. Häkkinen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 3752.
- 76 O. Lopez-Acevedo, J. Akola, R. L. Whetten, H. Grönbeck, and H. Häkkinen, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 5035.
- 77 J. Jung, S. Kang, and Y.-K. Han, *Nanoscale*, **2012**, *4*, 4206.
- 78 R. W. Murray, *Chem. Rev.*, **2008**, *108*, 2688.

- 79 S. Chen, R. S. Ingram, M. J. Hostetler, J. J. Pietron, R. W. Murray, T. G. Schaaff, J. T. Khoury, M. M. Alvarez, and R. L. Whetten, *Science*, **1998**, 280, 2098.
- 80 B. M. Quinn, P. Liljeroth, V. Ruiz, T. Laaksonen, and K. Kontturi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 6644.
- 81 斎藤博、今井和明、大石正和、澤田孝幸、鈴木和彦、入門固体物性、共立出版、**1997**.
- 82 R. L. Whetten, M. N. Shafiqullin, J. T. Khoury, T. G. Schaaff, I. Vezmar, M. M. Alvarez, and A. Wilkinson, *Acc. Chem. Res.*, **1999**, 32, 397.
- 83 R. Guo and R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 12140.
- 84 C. M. Aikens, *J. Phys. Chem. A*, **2009**, 113, 10811.
- 85 C. M. Aikens, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 19797.
- 86 J. Koivisto, S. Malola, C. Kumara, A. Dass, H. Häkkinen, and M. Pettersson, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2012**, 3, 3076.
- 87 J. Yguerabide and E. E. Yguerabide, *Anal. Biochem.*, **1998**, 262, 137.
- 88 D. Lee, R. L. Donkers, G. Wang, A. S. Harper, and R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 6193.
- 89 J. Zheng, C. Zhang, and R. M. Dickson, *Phys. Rev. Lett.*, **2004**, 93, 077402.
- 90 O. Varnavski, G. Ramakrishna, J. Kim, D. Lee, and T. Goodson III, *ACS Nano*, **2010**, 4, 3406.
- 91 M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, and N. Yamada, *Chem. Lett.*, **1987**, 16, 405.
- 92 G. J. Hutchings, *J. Catal.*, **1985**, 96, 292.
- 93 A. Corma and P. Serna, *Science*, **2006**, 313, 332.
- 94 L. Prati and M. Rossi, *J. Catal.*, **1998**, 176, 552.
- 95 A. Abad, P. Concepción, A. Corma, and H. García, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 4066.
- 96 G. J. Hutchings, M. Brust and H. Schmidbaur, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, 1759.
- 97 M. Chen and D. W. Goodman, *Acc. Chem. Res.*, **2006**, 39, 739.
- 98 G. Li and R. Jin, *Acc. Chem. Res.*, **2013**, 46, 1749.
- 99 Y. Zhu, H. Qian, and R. Jin, *Chem. Eur. J.*, **2010**, 16, 11455.
- 100 X. Nie, H. Qian, Q. Ge, H. Xu, and R. Jin, *ACS Nano*, **2012**, 6, 6014.
- 101 W. Chen and S. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 4386.
- 102 S. S. Kumar, K. Kwak, and D. Lee, *Electroanalysis*, **2011**, 23, 2116.
- 103 D. R. Kauffman, D. Alfonso, C. Matranga, H. Qian, and R. Jin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 10237.
- 104 M. Brust, and G. J. Gordillo, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 3318.
- 105 M. Lee, P. Amaratunga, J. Kim, and D. Lee, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 18366.
- 106 Y. Negishi, M. Mizuno, M. Hirayama, M. Omatoi, T. Takayama, A. Iwase, and A. Kudo, *Nanoscale*, **2013**, 5, 7188.
- 107 J. Kim and D. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 7706.



- 108 J. Lee, H. S. Shim, M. Lee, J. K. Song, and D. Lee, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2011**, 2, 2840.
- 109 岡本隆之、梶川浩太郎、プラズモニクス—基礎と応用、講談社、**2010**.
- 110 山田淳、プラズモンナノ材料の開発と応用、シーエムシー出版、**2006**.
- 111 J. N. Anker, W. P. Hall, O. Lyandres, N. C. Shah, J. Zhao, and R. P. V. Duyne, *Nature Mater.*, **2008**, 7, 442.
- 112 P. K. Jain, K. S. Lee, I. H. El-Sayed, and M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 7238.
- 113 G. V. Hartland, *Chem. Rev.*, **2011**, 111, 3858.
- 114 P. Anger, P. Bharadwaj, and L. Novotny, *Phys. Rev. Lett.*, **2006**, 96, 113002.
- 115 T. Kawawaki, Y. Takahashi, and T. Tatsuma, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, 117, 5901.
- 116 T. Kawawaki and T. Tatsuma, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, 15, 20247.
- 117 T. Förster, *Discuss. Faraday Soc.*, **1959**, 27, 7.
- 118 M. Pastore and F. D. Angelis, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2012**, 3, 2146.
- 119 B. N. J. Persson and N. D. Lang, *Phys. Rev. B*, **1982**, 26, 5409.
- 120 M. Li, S. K. Cushing, Q. Wang, X. Shi, L. A. Hornak, Z. Hong, and N. Wu, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2011**, 2, 2125.
- 121 X. Zhang, C. A. Marocico, M. Lunz, V. A. Gerard, Y. K. Gun'ko, V. Lesnyak, N. Gaponik, A. S. Susha, A. L. Rogach, and A. L. Bradley, *ACS Nano*, **2012**, 6, 9283.
- 122 S. Chowdhury, Z. Wu, A. Jaquins-Gerstl, S. Liu, A. Dembska, B. A. Armitage, R. Jin, and L. A. Peteanu, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 20105.
- 123 J. Griffin, A. K. Singh, D. Senapati, P. Rhodes, K. Mitchell, B. Robinson, E. Yu, and P. C. Ray, *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 342.
- 124 A. Fujishima and K. Honda, *Nature*, **1972**, 238, 37.
- 125 M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, and D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 69.
- 126 R. Dastjerdi, M. Montazer, *Colloids Surf. B*, **2010**, 79, 5.
- 127 Y. Ohko, S. Saitoh, T. Tatsuma, and A. Fujishima, *J. Electrochem. Soc.*, **2001**, 148, B24.
- 128 X. Chen, and S. S. Mao, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 2891.
- 129 野坂芳雄、野坂篤子、入門光触媒、東京図書、**2004**.
- 130 R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, and Y. Taga, *Science*, **2001**, 293, 269.
- 131 T. Ohno, M. Akiyoshi, T. Umebayashi, K. Asai, T. Mitsui, and M. Matsumura, *Appl. Catal. A*, **2004**, 265, 115.
- 132 H. Irie, Y. Watanabe, and K. Hashimoto, *Chem. Lett.*, **2003**, 32, 772.
- 133 H. Zhang, G. Chen, and D. W. Bahnemann, *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19, 5089.
- 134 A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, and H. Pettersson, *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 6595.
- 135 B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature*, **1991**, 353, 737.
- 136 荒川裕則、色素増感太陽電池、シーエムシー出版、**2001**.
- 137 Y.-S. Chen, H. Choi, and P. V. Kamat, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 8822.

138 K. Matsubara and T. Tatsuma, *Adv. Mater.*, **2007**, *19*, 2802.

## 第 2 章

# Au CL/TiO<sub>2</sub> の可視光下での 光触媒反応

## 2.1. 緒言

第1章で述べたように、当研究室では金クラスター(Au CL)を担持した  $\text{TiO}_2$  電極が適切な電子ドナーの存在下で  $\lambda > 480 \text{ nm}$  の可視光に応答してアノード光電流、負の光電位シフトを安定に示すことを見出し<sup>[1]</sup>、Au CL と  $\text{TiO}_2$  界面における光誘起電荷分離を実証した。この光誘起電荷分離は可視光照射によって Au CL の HOMO から LUMO へ励起された電子の  $\text{TiO}_2$  の伝導帯への移動と、電子ドナーから Au CL の HOMO への電子移動に基づくものであり、光電変換以外にも可視光エネルギーを利用して電子ドナーの酸化反応と電子アクセプターの還元反応を同時に駆動する光触媒としての応用が考えられる(Fig. 2.1)。

本研究では、Au CL のうち最も高い光電変換特性を示したグルタチオン(GSH)保護  $\text{Au}_{25}$  ( $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$ 、以後は  $\text{Au}_{25}$  と略称する)を担持した  $\text{TiO}_2$  ( $\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$ )が光触媒作用を有することを実験により明らかにし、その活性を評価することを目的とした。式量電位の異なる種々の電子ドナーおよび電子アクセプターの酸化・還元反応を、生成する光電流や金属イオンの還元析出に伴う試料の吸光度変化から測定して  $\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$  の酸化力および還元力の評価を行った。また、 $\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$  に UV 照射を行い、その安定性を評価した。

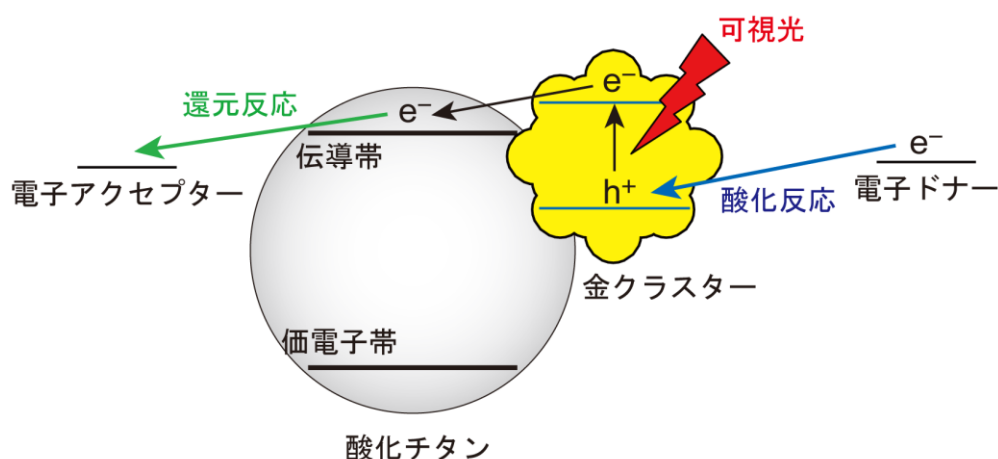


Fig. 2.1. Au CL 担持  $\text{TiO}_2$  の光触媒作用の模式図。

## 2.2. 実験

### 2.2.1. $\text{Au}_{25}$ クラスターの合成

グルタチオン保護  $\text{Au}_{25}$  クラスターは既報<sup>[2,3]</sup>に従って合成した(特記のない限り常温・常圧、大気下)。110 mL のバイアル瓶に入れた 0.25 mM のテトラクロロ金(III)酸四水和物のメタノール溶液 50 mL に 1 mmol のグルタチオン(GSH)粉末を加えて 1 h 攪拌し、グルタチオンを完全に溶解させた。生じた  $-(\text{Au}(\text{I})-\text{SG})_n-$  ポリマーにより、わずかに白く濁った溶液を 30 min 氷冷したのち、激しく攪拌しながら、氷冷した 0.2 M テトラヒドロホウ酸ナトリウム水溶液

12.5 mL を一気に加えた。氷冷を続けながらさらに攪拌を 1 h 続け、様々な構成原子数の  $Au_n(SG)_m$  からなる茶色い沈殿を得た。沈殿を遠心分離(3000 G、5 min)してメタノールによる洗浄を繰り返したのち、室温で 3–4 h 真空乾燥した(Fig. 2.2a)。得られた Au CL 粉末 5 mg を純水 7 mL に溶解し、グルタチオン 130.7 mg を加えて振り混ぜ、328 K の湯煎中で攪拌しながら内径 2 mm のプラスチック管で空気バブリングを 9 h 行い(Fig. 2.2b)、~6 mL の  $Au_{25}$  水溶液を得た。この時、攪拌子には王水で洗浄した後、水で超音波洗浄したものを用いた。これを分画分子量 8000 Da の再生セルロース製透析膜(IB132114、Fisher Scientific)に入れ、暗所で氷冷しながら、~800 mL の水中で 12 h の透析を行い、余剰に含まれるグルタチオンを除いた(Fig. 2.2c)。さらに、透析時に生じた沈殿を孔径 0.20  $\mu\text{m}$  のフィルターを通すことにより除去した。

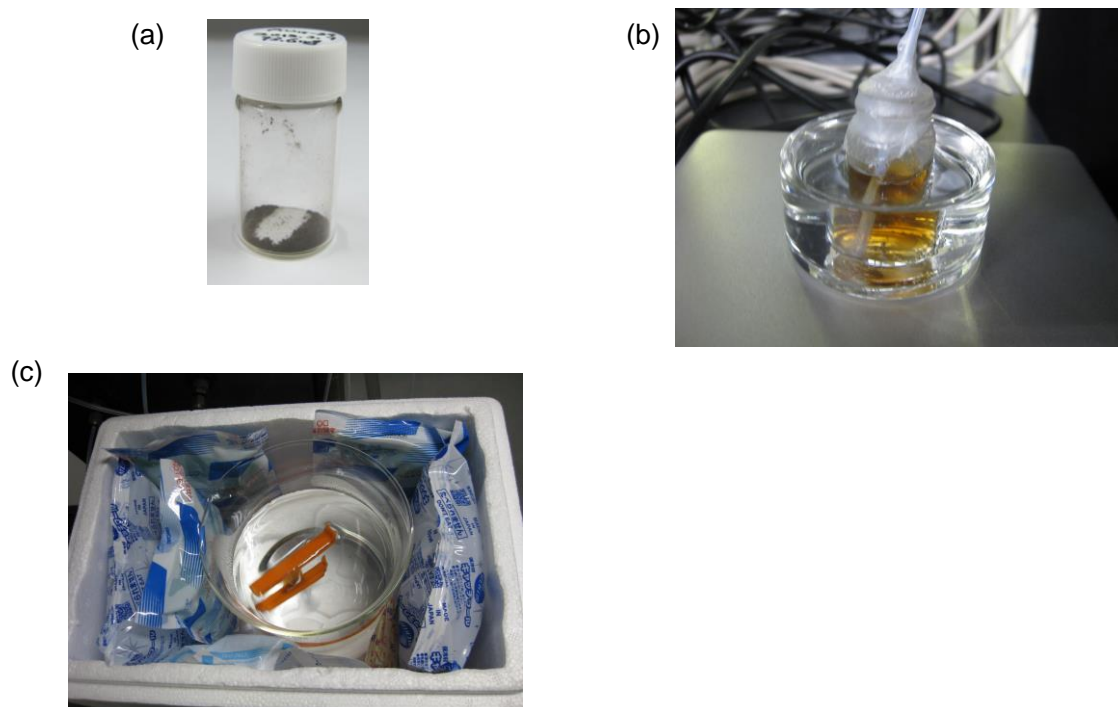


Fig. 2.2. (a)サイズ多分散な Au CL 粉末。(b) Au CL のエッチング(328 K の湯浴で攪拌しながらバブリング)。(c)  $Au_{25}$  水溶液の透析。

### 2.2.2. $Au_{25}/TiO_2$ 膜の作製

1.2 cm  $\times$  4.0 cm の大きさに切った ITO 被覆ガラス基板(サイズ 100  $\times$  100  $\times$  1.1 mm、ITO 厚み~150 nm、シート抵抗 10  $\Omega$   $\text{cm}^{-2}$ 、甲子光学工業)あるいはパイレックスガラスの表面を、0.1 M の水酸化ナトリウム水溶液で湿らせたキムワイプで拭って親水化させ、乾燥した後、超純水で 2 倍希釈したアナターゼ型  $TiO_2$  スラリー(STS-21、石原産業、粒径 20 nm)をスピニングコート(1500 rpm、10 s)した。電気炉により 450  $^{\circ}\text{C}$  で 1 h 焼成することにより、多孔性  $TiO_2$  膜を作製した。

マスキングテープを用いて、作製した  $TiO_2$  基板の面積 1.2 cm  $\times$  2.5 cm 分に 2.2.1.節で合成

した $\sim 2 \times 10^{-5}$  M の  $\text{Au}_{25}$  水溶液を 200  $\mu\text{L}$  だけキャストして常温で密閉容器内に 2 h 静置し、 $\text{Au}_{25}$  が  $\text{TiO}_2$  に吸着した後、試料を純水で洗浄し、エアードスターにより乾燥させた。

### 2.2.3. 光電気化学測定による光触媒酸化力および還元力の評価

Fig. 2.3a に示す 2 室セルを用いて短絡光電流を測定した。 $\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$  作用電極、ITO 対極(電極面積 2.4  $\text{cm}^2$ )をそれぞれ電子ドナーを含む 0.1 M 酢酸緩衝水溶液(pH 5、0.03 M の酢酸と 0.07 M の酢酸ナトリウムを含む水溶液)、電子アクセプターを含む水溶液に浸し、両室を硝酸カリウム塩橋で架橋した。一般的に用いられている塩化カリウム塩橋を本実験に用いると、銀(I)イオンと塩化物イオンが反応して塩化銀沈殿を生成するため、硝酸カリウム塩橋を用いた。30 g の硝酸カリウム、3 g の寒天を 100 mL の水に温めながら溶解し、沸騰させた後、内径 2 mm のプラスチック管に吸い出して自然放冷により固めて作製した。硝酸カリウムの陽イオン輸率は 0.51、陰イオン輸率は 0.49 である<sup>[4]</sup>。

電子ドナーとして、ヒドロキノン、カテコール、フェロシアン化カリウム、*p*-クレゾール、フェノール、硫酸鉄(II)七水和物、メタノール、エタノール、ホルムアルデヒド液、蟻酸を、また、電子アクセプターとして、硝酸銀(I)、硝酸銅(II)三水和物、硝酸鉛(II)、硝酸ニッケル(II)六水和物、酸素を検討した。両室の水溶液には支持電解質として 0.1 M の硝酸リチウムを含ませ、30 min 以上の窒素バブリングにより脱酸素を行った。その後、バブリングチューブを溶液から引き上げて気相に窒素を流通させた状態で作用電極に可視光(波長領域 500–750 nm、強度 10  $\text{mW cm}^{-2}$ )を照射し、生成した光電流を測定した。短絡光電流の測定にはポテンシオスタット(1280C、Solartron)、光源には Xe ランプ(LA-251Xe、Hayashi Tokei)にシャープカットフィルター( $\lambda > 500$  nm、SCF-25C-52Y、Sigma Koki)を装着して用いた。

開回路光電位の測定は Fig. 2.3b に示す 3 電極系で行った。参照電極には  $\text{Ag}|\text{AgCl}$  電極(+0.199 V vs. NHE)を用いた。光源等は短絡光電流の測定と同じものを用いた。

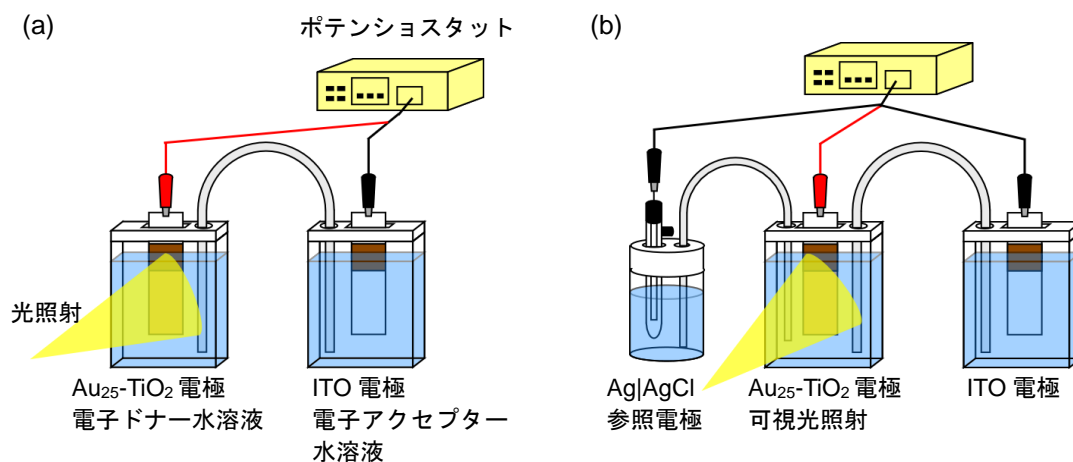


Fig. 2.3. (a)短絡光電流測定と(b)開回路光電位測定のセットアップ。セルの蓋はシリコンゴムを加工して作製した。

#### 2.2.4. 分光測定による光触媒酸化力の評価

ガラス基板上に作製した  $\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$  膜を 0.1 M の電子ドナーと 0.1 M の硝酸銀を含むアセトニトリル溶液に浸し、試料に可視光(波長領域 500–750 nm、強度  $10 \text{ mW cm}^{-2}$ )を照射し、試料の吸光度変化を分光光度計(HR4000CG–UV–NIR、Ocean Photonics)を用いて暗室中で *in situ* で測定した(Fig. 2.4)。電子ドナーとして、ヒドロキノン、カテコール、ビスフェノール A、*p*-クレゾール、フェノール、メタノール、エタノール、蟻酸、水を検討した。プローブ光に含まれる紫外光によって  $\text{TiO}_2$  が励起され、銀(I)イオンを還元するのを防ぐため、シャープカットフィルター( $\lambda > 460 \text{ nm}$ 、SCF–25C–48Y、Sigma Koki)をプローブ光の出射口と試料の間に配置した。また、Xe ランプ(LAX–102、Asahi Spectra)とバンドパスフィルター(半値幅 FWHM 10 nm、Asahi Spectra)を用いて単色光(入射光子数  $6 \times 10^{15} \text{ photons cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ )を照射し、作用スペクトルを測定した。

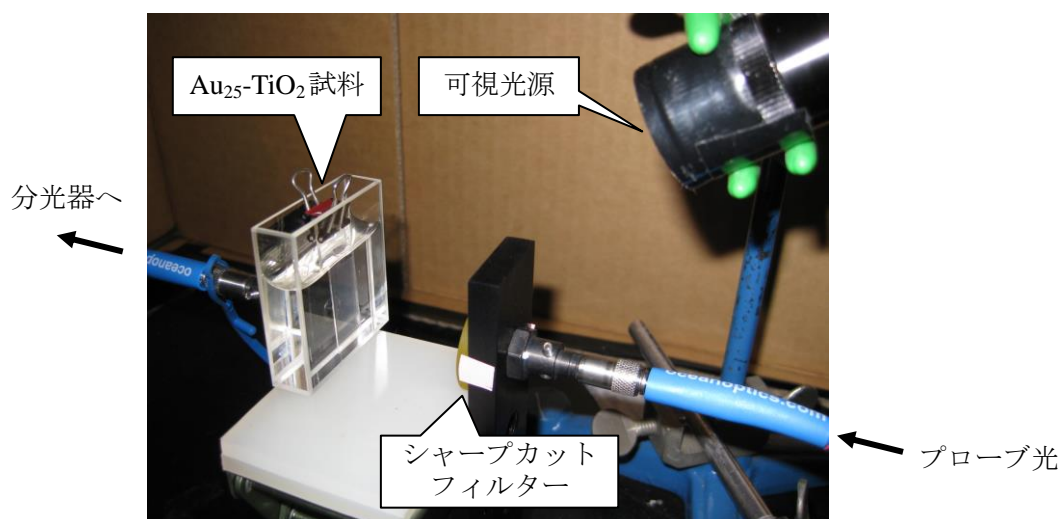


Fig. 2.4. 分光測定のセットアップ。

### 2.3. 結果と考察

#### 2.3.1. $\text{Au}_{25}$ クラスターの合成

得られた  $\text{Au}_{25}$  水溶液の写真と吸収スペクトルを Fig. 2.5 に示す。吸収スペクトルには  $\text{Au}_{25}$  の HOMO から LUMO+1 あるいは LUMO+2 への遷移と HOMO–2 から LUMO への遷移の重ね合わせによる波長 450 nm の吸収ショルダー<sup>[5]</sup>および HOMO→LUMO 電子遷移に由来する波長 670 nm のピーク<sup>[5]</sup>が見られた。 $\text{Au}_{25}$  は+1、0、–1 価の電荷を帯びても安定であり<sup>[6]</sup>、本研究で合成した  $\text{Au}_{25}$  は、吸収スペクトルにおいて波長~700 nm にショルダーが見られることから(Fig. 2.5c 矢印)、0 あるいは–1 価のものと考えられる<sup>[6]</sup>。波長 670 nm における  $\text{Au}_{25}$  水溶液の吸光係数は  $\epsilon = 8.8 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  と報告されており<sup>[2]</sup>、これを用いて  $\text{Au}_{25}$  水溶液の濃度を見積もると  $2 \times 10^{-5} \text{ M}$  程度であった。~6 mL の  $\text{Au}_{25}$  水溶液が得られたので、 $\text{Au}_{25}$  の



収量は $\sim 1 \times 10^{-7}$  mol である。 $1.25 \times 10^{-5}$  mol のテトラクロロ金(III)酸四水和物から 80–100 mg の多分散 Au CL 粉末を合成し、この粉末 5 mg から $\sim 1 \times 10^{-7}$  mol の  $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$  が得られたので、収率は 20% 程度である。600–900 nm の吸収ピークは  $\text{Au}_{25}$  に特徴的なものであるため、このピークの鋭さから  $\text{Au}_{25}$  の純度の情報が得られる。本研究で得られた  $\text{Au}_{25}$  の吸収スペクトルにおける 670 nm のピークと 600 nm の谷の吸光度の比は 1.5–2.2 であった。文献<sup>[3]</sup>で報告されている  $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$  では、吸光度の比が 2.1 であることから、本研究で行った 9 h のエッチングによって得られた  $\text{Au}_{25}$  の純度は必ずしも毎回 100% であるわけではない。しかし、先述の通り、吸収スペクトル形状が  $\text{Au}_{25}$  の特徴を示していることから、主成分は  $\text{Au}_{25}$  であると考えられる。

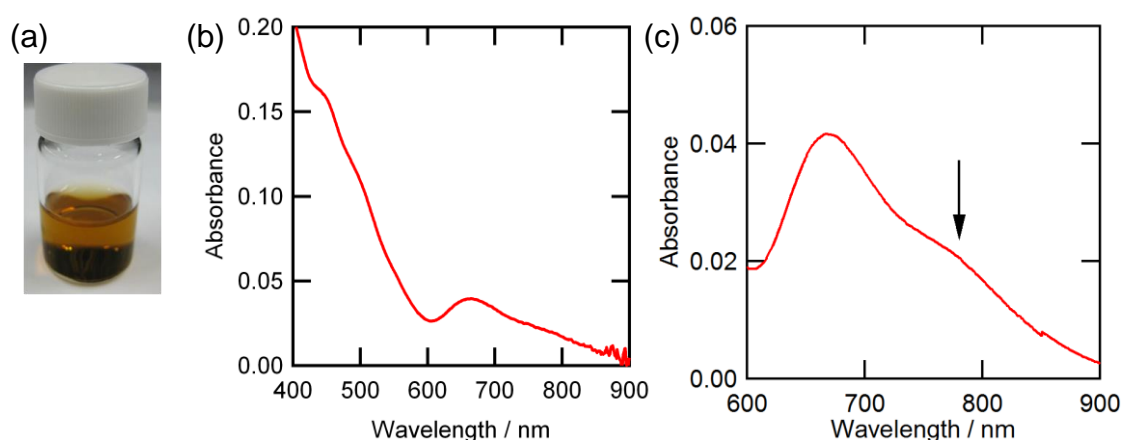


Fig. 2.5. (a)  $\text{Au}_{25}$  水溶液の写真。(b)  $5 \times 10^{-6}$  M  $\text{Au}_{25}$  水溶液の吸収スペクトルと(c)波長 600–900 nm 部分の拡大図。矢印は吸収スペクトルに見られたショルダーを示す。

### 2.3.2. $\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$ 膜の作製

ITO 基板上に作製した  $\text{TiO}_2$  膜の走査型電子顕微鏡(SEM, JSM-7500FA, JEOL)観察像を Fig. 2.6 に示す。直径約 20 nm の  $\text{TiO}_2$  粒子が集まってできた厚み約 600 nm、ポアサイズ $\sim$ 20 nm の膜が確認できた。

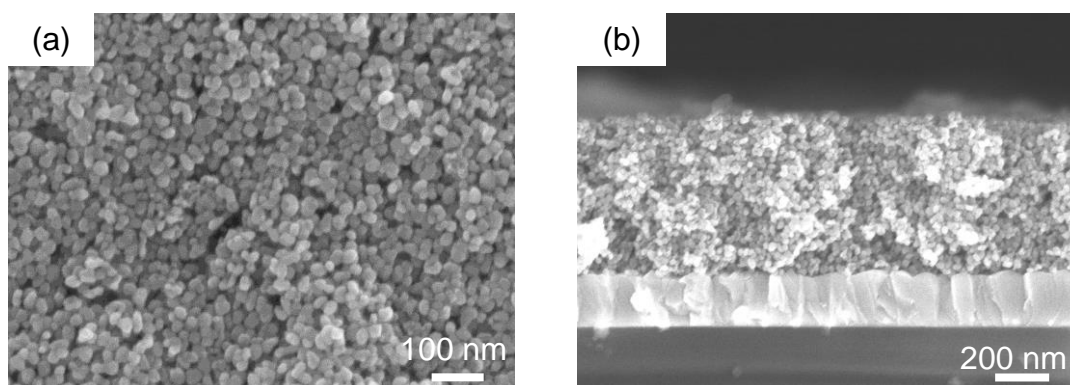


Fig. 2.6. 走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した  $\text{TiO}_2/\text{ITO}$  基板の(a)表面及び(b)断面形状。



Au<sub>25</sub>の吸着により、試料は薄茶色に着色した(Fig. 2.7a)。吸光光度計(V-670、JASCO)に積分球を装着して Au<sub>25</sub>の吸着前後の TiO<sub>2</sub>膜の透過率と反射率をそれぞれ測定し、吸収率(%Absorption) = 100 - 透過率 - 反射率 を計算した。Au<sub>25</sub>の吸着前の TiO<sub>2</sub>膜と比べ、Au<sub>25</sub>/TiO<sub>2</sub>膜の可視領域の光吸収が増加した(Fig. 2.7b,d)。差スペクトルには 670 nm 付近に Au<sub>25</sub>の吸収ピークが確認でき、Au<sub>25</sub>の吸着が示唆される(Fig. 2.7c,e)。Au<sub>25</sub>溶液の吸収スペクトル(Fig. 2.5b)と異なり、差スペクトルにおいて波長が 350 nm 以下の波長領域で光吸収が下がっているように見えるのは、Au<sub>25</sub>の吸着により基板の反射率が増加するが Au<sub>25</sub>/TiO<sub>2</sub>と TiO<sub>2</sub>の透過率がともにほぼゼロであったため、吸収率の増加を正しく見積もることができなかったためと考えられる。また、350 nm 以上の波長領域でも基板の吸収には光の干渉や、吸収率を計算する過程で除去しきれない散乱の影響があり、差スペクトルは Au<sub>25</sub>水溶液と形状がわずかに変化したと考えられる。キャストした Au<sub>25</sub>水溶液は吸着した Au<sub>25</sub>の分だけ吸光度が減少した(Fig. 2.7f)。Au<sub>25</sub>のモル吸光係数 $\epsilon = 8.8 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ <sup>[2]</sup>を用いてキャスト液の吸光度の減少量からピアレックスガラスおよびITO上のTiO<sub>2</sub>膜へのAu<sub>25</sub>の吸着量を計算すると、TiO<sub>2</sub>膜の投影面積に対してそれぞれ $5.3 \pm 0.2 \text{ 個 nm}^{-2}$  (n = 7)、 $5.9 \pm 0.4 \text{ 個 nm}^{-2}$  (n = 8)であった。波長 670 nm における基板の吸収率は、Au<sub>25</sub>の吸着によりピアレックスガラス、ITO上の試料それぞれにおいて $2.0 \pm 0.3\%$ 、 $2.9 \pm 0.2\%$ 増加した。これを吸光度に換算し、Au<sub>25</sub>のモル吸光係数で割って吸着量を見積もるとそれぞれ $6.1 \pm 0.8 \text{ 個 nm}^{-2}$ 、 $8.9 \pm 0.5 \text{ 個 nm}^{-2}$ となった。基板の光吸収から吸着量を計算する場合、上記のように吸収率を計算する過程で除去しきれなかった散乱や膜の干渉の影響があり、誤差が大きいため、TiO<sub>2</sub>基板への吸着前後のキャストした Au<sub>25</sub>水溶液の吸収スペクトル変化をもとに測定した値の方が正確だと考えられる。

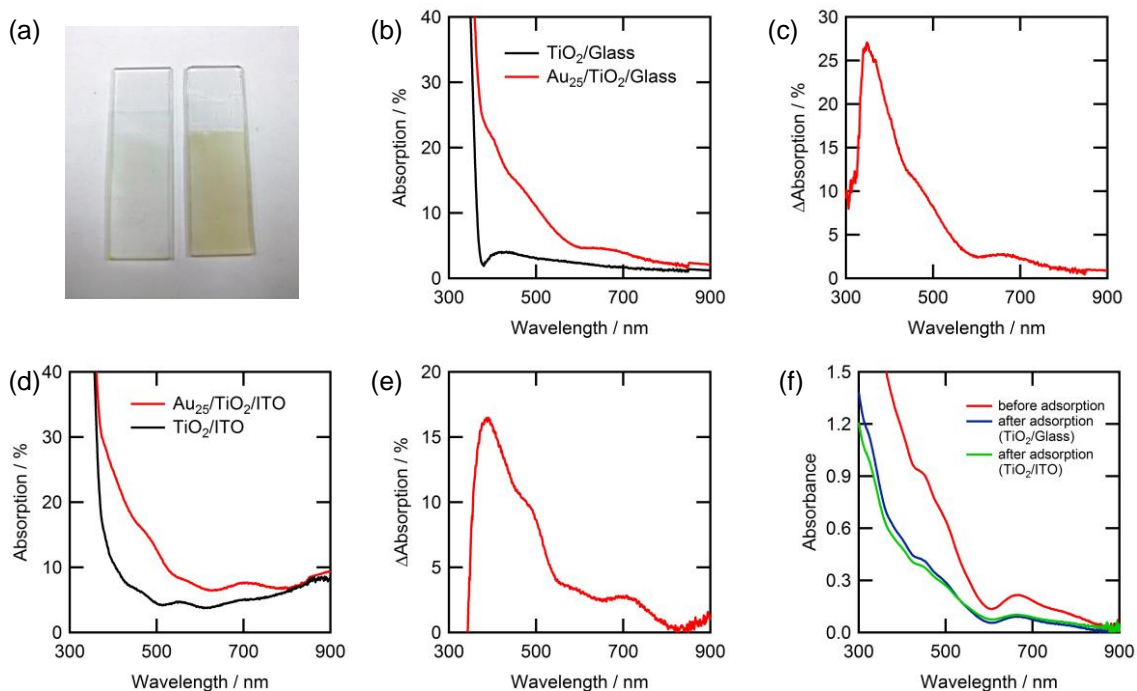


Fig. 2.7. (a)ガラス基板上に作製した  $\text{TiO}_2$  膜(左)と  $\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$  膜(右)。 (b)  $\text{Au}_{25}$  吸着前後の  $\text{TiO}_2/\text{ガラス}$  基板の吸収スペクトルと (c) 差スペクトル。 (d)  $\text{Au}_{25}$  吸着前後の  $\text{TiO}_2/\text{ITO}$  基板の吸収スペクトルと (e) 差スペクトル。 (f) キャストした  $\text{Au}_{25}$  水溶液の吸収スペクトルの変化。

### 2.3.3. $\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$ の還元力評価

#### 2.3.3.1. $\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$ 電極の光電位測定

3 電極系(Fig. 2.3b)を用いて  $\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$  の開回路光電位を測定した。両極室に電子ドナー、アクセプターを添加せずに  $\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$  作用電極に可視光(500–750 nm、 $10 \text{ mW cm}^{-2}$ )を照射したところ、電位が+0.40 V vs. NHE から+0.15 V にシフトした(Fig. 2.8a)。報告されている  $\text{TiO}_2$  伝導帯の電位は-0.5 V (pH 5)<sup>[7]</sup>であるが、光電位が-0.5 V よりも正になったのは、逆電子移動の影響と考えられる。Fig. 2.8b に示すように、電解液や  $\text{Au}_{25}$  と接触したことで  $\text{TiO}_2$  の界面近傍で空間電荷層が形成され、バンドが曲がり、ショットキー障壁が形成される。光照射によって  $\text{Au}_{25}$  の HOMO から LUMO に電子が励起され、さらに LUMO から  $\text{TiO}_2$  伝導帯に電子が注入されると  $\text{TiO}_2$  のフェルミ準位が負にシフトするため光電位もシフトする。伝導帯にさらに電子が蓄積されるとバンドの曲がり小さくなるため、 $\text{TiO}_2$  伝導帯から  $\text{Au}_{25}$  の HOMO への逆電子移動が起こりやすくなる。定常光照射下では、逆電子移動の速度が  $\text{Au}_{25}$  の LUMO から  $\text{TiO}_2$  伝導帯への電子注入の速度と釣り合うことでバンドの曲がり安定し、光電位が決まる。したがって、光電位は  $\text{Au}_{25}$  と  $\text{TiO}_2$  界面での伝導帯の準位(-0.5 V)より正であり、暗所での電位(+0.40 V)より負になる。

光電位が+0.15 V であったことから、この電位より式量電位が正の電子アクセプターの還元が可能だと予想される。

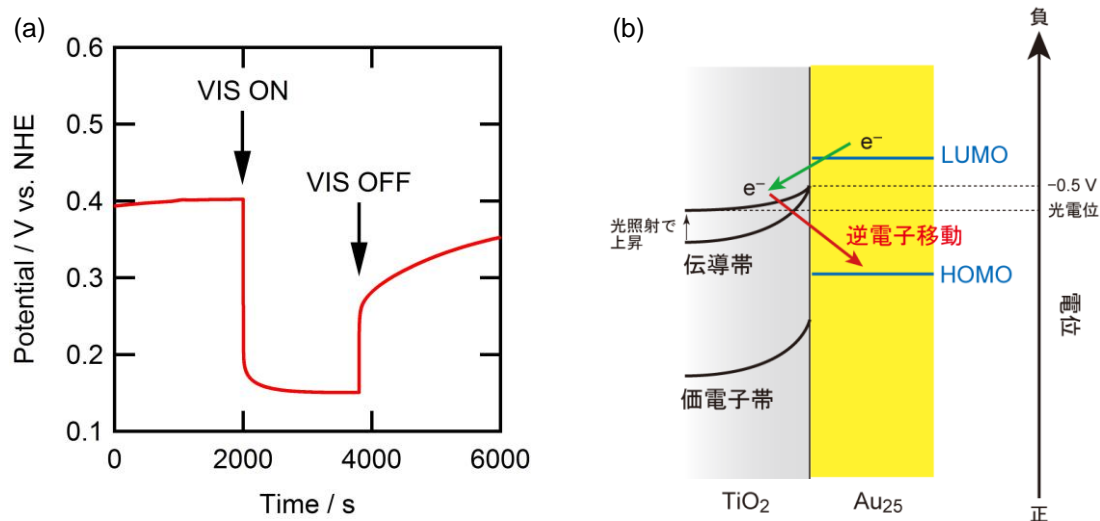


Fig. 2.8. (a)  $\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$  電極の 0.1 M 酢酸緩衝水溶液(pH 5、脱酸素、支持電解質として 0.1 M の硝酸リチウムを含む)中、可視光(500–750 nm、 $10 \text{ mW cm}^{-2}$ )照射下における開回路電位シフト。(b)光電位シフトの原理と逆電子移動の模式図。作用電極： $\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$  (面積  $2.4 \text{ cm}^2$ )、対極：ITO (面積  $2.4 \text{ cm}^2$ )。参照電極：Ag|AgCl。作用極室溶液：0.1 M の硝酸リチウムを含む 0.1 M の酢酸緩衝水溶液(pH 5、脱酸素)、対極室溶液：0.1 M の硝酸リチウムを含む水溶液(脱酸素)。

### 2.3.3.2. 光電流測定による $\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$ の還元力評価

$\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$  の可視光光電変換では、ヒドロキノンが電子ドナーとして効率的に働くことが報告されている<sup>[1]</sup>。そこで本実験ではヒドロキノン電子ドナーに用い、各種電子アクセプターの還元反応を評価した。2室セル(Fig. 2.3a)において作用極室に 0.1 M のヒドロキノン、対極室に 1 mM(酸素の場合は 1.3 mM<sup>[8]</sup>)をバブリングにより導入)の各種電子アクセプターを導入して短絡光電流を測定した。測定した光電流値と各種電子アクセプターの式量電位の関係を Fig. 2.9 に示す。銀(I)イオン、銅(II)イオンをアクセプターに用いると、対極室に電子アクセプターを導入しなかった場合に得られた光電流(ブランク:  $0.06 \mu\text{A cm}^{-2}$ )と比較して、大きな光電流が得られた。バブリングによって酸素をアクセプターとして導入した場合も  $3.7 \mu\text{A cm}^{-2}$  の光電流が得られた。一方、ニッケル(II)イオンや鉛(II)イオンではブランクとほとんど変わらない光電流しか得られなかった。これらの結果から、 $\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$  は銀(I)イオン、銅(II)イオン、酸素の還元が可能であり、鉛(II)イオン、ニッケル(II)イオンは還元できないことが示唆される。銀(I)イオン、銅(II)イオンの式量電位はいずれも、 $\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$  の光電位(+0.15 V)より正であり、鉛(II)イオン、ニッケル(II)イオンの式量電位は負であるため、 $\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$  の光電位に基づく予測と一致した結果が得られた。

UV 照射下の  $\text{TiO}_2$  光触媒は銀(I)や銅(II)イオンを還元できる一方でニッケル(II)イオンや鉛(II)イオンを直接還元することは困難だと報告されており<sup>[9]</sup>、金属イオンの還元に関しては

Au<sub>25</sub>/TiO<sub>2</sub>との違いは見られなかった。これは、UV 照射下の TiO<sub>2</sub> 光触媒と可視光照射下の Au<sub>25</sub>/TiO<sub>2</sub> はいずれも TiO<sub>2</sub> 伝導帯の電子が還元反応を誘起するため、TiO<sub>2</sub> と Au<sub>25</sub>/TiO<sub>2</sub> の還元力は TiO<sub>2</sub> 伝導帯の準位で決定されるためと考えられる。

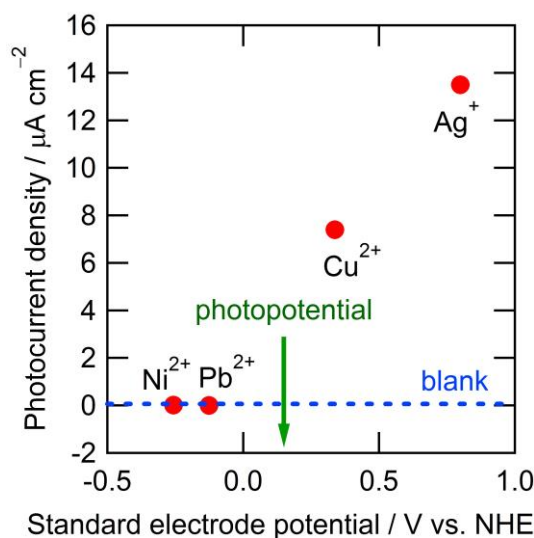


Fig. 2.9. 2室セル(Fig. 2.3a)を用いて測定したヒドロキノンと各種電子アクセプターの光触媒酸化還元反応により生成する短絡光電流と各種電子アクセプターの式量電位<sup>[4]</sup>の関係。作用電極：Au<sub>25</sub>/TiO<sub>2</sub> (2.4 cm<sup>2</sup>)、対極：ITO (2.4 cm<sup>2</sup>)。作用極室溶液：0.1 M のヒドロキノンおよび0.1 M の硝酸リチウムを含む0.1 M の酢酸緩衝水溶液(脱酸素)、対極室溶液：1 mM の金属塩(電子アクセプター)および0.1 M の硝酸リチウムを含む水溶液(脱酸素)、照射光：波長500–750 nm、強度 10 mW cm<sup>-2</sup> の可視光。

#### 2.3.4. Au<sub>25</sub>/TiO<sub>2</sub> の酸化力評価

##### 2.3.4.1. 光電流測定による Au<sub>25</sub>/TiO<sub>2</sub> の酸化力評価

Au<sub>25</sub>/TiO<sub>2</sub> が可視光照射下で銀(I)イオンを還元できることがわかったため、次に硝酸銀を電子アクセプターに用いて Au<sub>25</sub>/TiO<sub>2</sub> の各種電子ドナーに対する酸化力を評価した。2室セルの作用極室に1 mM の各種電子ドナー水溶液、対極室に0.1 M の硝酸銀水溶液(いずれも脱酸素)を導入して、Au<sub>25</sub>/TiO<sub>2</sub> 作用極に光照射を行い(波長500–750 nm、強度10 mW cm<sup>-2</sup>)、短絡光電流を測定した(Fig. 2.10)。ヒドロキノンを電子ドナーに用い、作用極にAu<sub>25</sub>を吸着させたTiO<sub>2</sub>電極を用いた場合に得られた光電流は11.5  $\mu\text{A cm}^{-2}$ であり、Au<sub>25</sub>を吸着させていない場合の光電流値0.18  $\mu\text{A cm}^{-2}$ よりはるかに大きな値であった。還元力の評価(2.3.3.2.節)としてヒドロキノンと銀(I)イオンの酸化還元反応によって生成される光電流を測定した時とはヒドロキノンや銀(I)イオンの濃度が違うため定量的な比較はできないものの、光電流が生成されて酸化還元反応の進行が確認できたという点では一致する結果が得られた。

電子ドナーにヒドロキノン、カテコール、*p*-クレゾール、フェノール、フェロシアン化カ

リウムを用いた場合に、電子ドナーを用いなかった場合(ブランク:  $0.16 \mu\text{A cm}^{-2}$ )よりも大きな光電流が得られたが、メタノール、エタノール、ホルムアルデヒド、蟻酸、硫酸鉄を用いた場合に得られた光電流はブランクより小さかった。熱力学的な観点からは、式量電位が負の電子ドナーほど容易に酸化されるはずであるが、本実験では、式量電位が比較的正のフェノール誘導体やフェロシアン化物イオンは酸化できるが、比較的負であるアルコール、アルデヒド、カルボン酸は酸化できないという結果となった。このことから、 $\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$ の光触媒酸化反応には速度論的な要素が関係していると言える。一般的に電子移動反応には外圏型と内圏型のものがあり、反応物、生成物、中間体が電極材料と強い相互作用を持たず、少なくとも溶媒分子の単層膜を隔てて電子をトンネルさせる反応は外圏型、電極表面との強い相互作用を経て電子移動が起こる反応は内圏型と区別される<sup>[10]</sup>。 $\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$ は、酸化サイトである  $\text{Au}_{25}$  がグルタチオンで覆われているため、内圏型の電子移動反応が起こりにくく、外圏型電気化学活性種を選択的に酸化したのではないかと考えられる。光電流測定の結果から、 $\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$ は光触媒反応を誘起できることが明らかになり、pH 5の水溶液中では式量電位が+0.85 V vs. NHE より負の外圏型電気化学活性な電子ドナーを酸化できることがわかった。

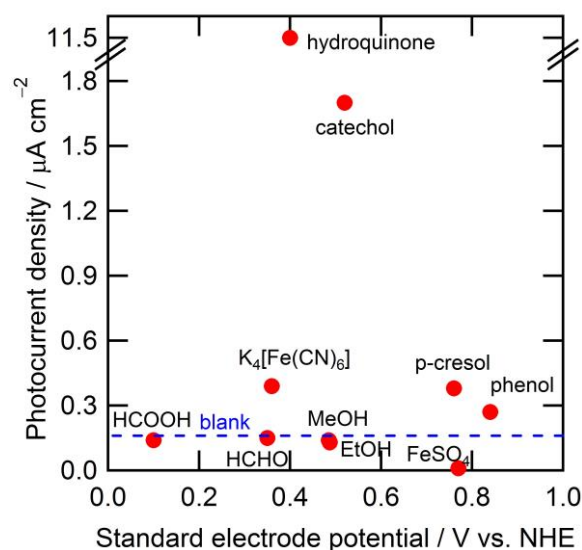


Fig. 2.10. 2室セル(Fig. 2.3a)を用いて測定した各種電子ドナーと銀(I)イオンの酸化還元反応に伴って生成する短絡光電流と電子ドナーの式量電位の関係。各種電子ドナーの式量電位は文献<sup>[4,11-13]</sup>の値をNernstの式を用いてpH 5に補正した。作用電極： $\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$  ( $2.4 \text{ cm}^2$ )、対極：ITO ( $2.4 \text{ cm}^2$ )。作用極室溶液：1 mMの電子ドナーおよび0.1 Mの硝酸リチウムを含む0.1 Mの酢酸緩衝水溶液(脱酸素)、対極室：0.1 Mの硝酸銀および0.1 Mの硝酸リチウムを含む水溶液(脱酸素)、照射光：波長 500–750 nm、強度  $10 \text{ mW cm}^{-2}$ の可視光。

#### 2.3.4.2. 分光測定による Au<sub>25</sub>/TiO<sub>2</sub> の酸化力評価

実際の光触媒反応では酸化サイトと還元サイトが同一基板上にある。この場合、電流を測定できないので反応の進行を生成物による Au<sub>25</sub>/TiO<sub>2</sub> 膜の吸光度変化から測定し、光触媒酸化反応を検討した。Au<sub>25</sub>/TiO<sub>2</sub> 膜を 0.1 M のヒドロキノンと 0.1 M 硝酸銀を含むアセトニトリル溶液に浸し、可視光(波長領域 500–750 nm、強度 1 mW cm<sup>-2</sup>)を照射した。溶媒にアセトニトリルを用いたのは、水溶液中でヒドロキノンと硝酸銀を混合すると、銀あるいは酸化銀と思われる沈殿が瞬時に生成してしまうためである。所定の時間の光照射を終えた基板を取り出して純水で洗浄、エアダスターにより乾燥させ、吸光度計(V-560、JASCO)を用いて吸光度を測定した。このとき Au<sub>25</sub>/TiO<sub>2</sub> 電極の光吸収が増加し、差スペクトルには 430 nm 付近にピークが見られた(Fig. 2.11a)。照射時間が長くなるにつれて吸収は大きくなり、ピーク波長がレッドシフトする傾向が見られた(Fig. 2.11a,b)。ピーク波長における吸光度、波長 500 nm における吸光度は短時間(<15 min)の光照射のうちは直線的に増加したが、長時間(>30 min)の照射によって増加速度が次第に小さくなり、最終的には飽和した(Fig. 2.11c)。この光吸収は生成した銀ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴によるものと考えられる。銀ナノ粒子のプラズモン共鳴による吸光度は粒子の体積に概ね比例し<sup>[14]</sup>、体積が同じなら粒子数に比例するため、銀イオンの還元反応の指標となる。ただし、ナノ粒子のサイズや異方性が大きくなると吸収ピークがレッドシフトし、また、粒子数が増えて粒子間距離が小さくなる場合にもプラズモンカップリングによりピーク波長のレッドシフトが起こる。カップリングが起きると短波長側にもう一つピークが現れることも報告されており<sup>[15]</sup>、本実験でも 60 min 以上の光照射を行った場合にピーク先端に分裂が見られ、ピーク形状が変化した。反応の飽和は、こうしたピーク波長や形状の変化に加え、銀ナノ粒子に被覆されることで Au<sub>25</sub>/TiO<sub>2</sub> への照射光が遮られ、反応速度が低下したことによると考えられる。長時間の光照射を行うと基板の吸光度は析出した銀の量を正確に反映しなくなると考えられるため、析出初期の吸光度増加から反応速度を評価することにした。

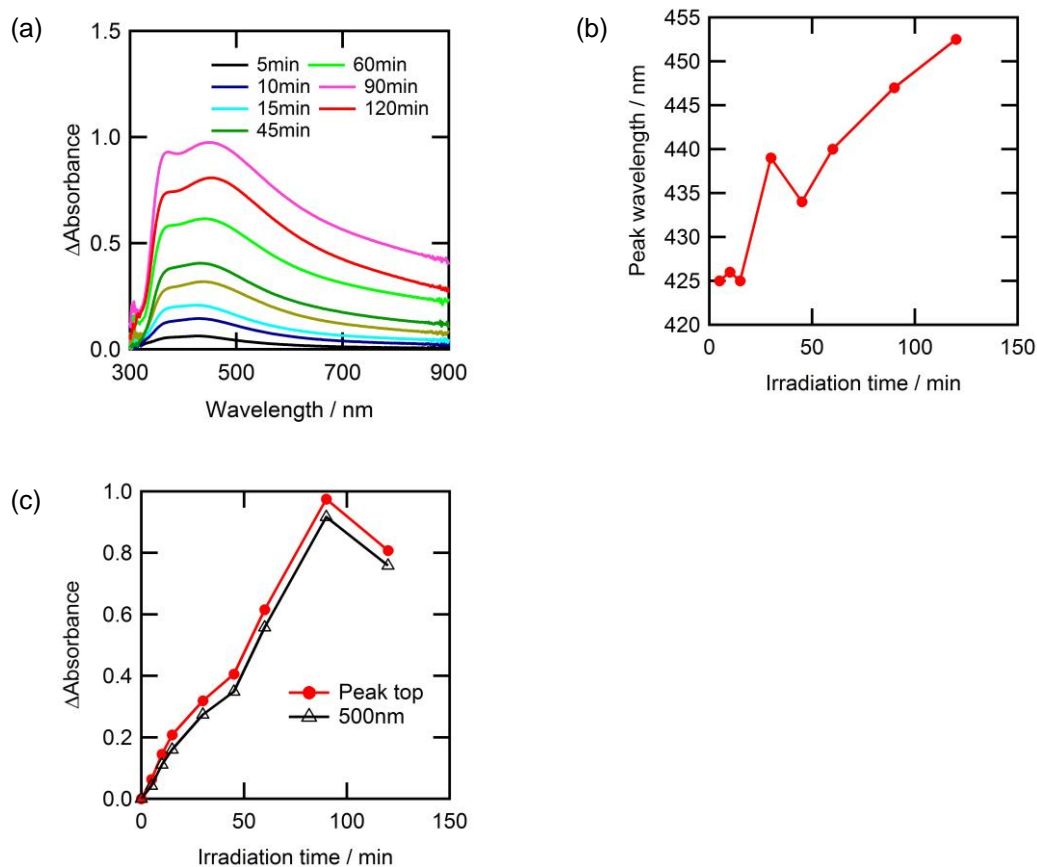


Fig. 2.11. 0.1 M のヒドロキノンおよび0.1 M の硝酸銀を含むアセトニトリル中での可視光 (500–750 nm、 $1 \text{ mW cm}^{-2}$ )照射による Au<sub>25</sub>/TiO<sub>2</sub> 基板の(a)吸収スペクトル変化、(b)差スペクトルのピーク波長の変化、(c)ピーク波長及び波長 500 nm における吸光度の変化。

また、より正確な評価を行うため、基板の吸光度の変化を *in situ* で測定した。光強度を  $10 \text{ mW cm}^{-2}$  として 3 分間照射を行ったところ、波長 500 nm における吸光度がほぼ直線的に増加した(Fig. 2.12a)。また、照射を長時間続けると、やはり吸光度の増加速度が次第に小さくなった(Fig. 2.12b)。先述の通り、基板の吸光度の増加はヒドロキノンの酸化に伴う銀(I)イオンの還元析出によって生成した銀ナノ粒子によるものであり(Fig. 2.13a)、吸光度の増加速度の減少についても上述の通り、銀ナノ粒子の成長やカップリングによるピーク形状の変化や波長シフトおよび銀ナノ粒子によって光が遮蔽されたことによるものである。従って、銀ナノ粒子が小さく数が少ないと考えられる、光照射を始めてから 3 分間の吸光度が直線的に増加する速度を反応速度の指標として、各種電子ドナーを用いて測定を行った。基板の吸光度の増加速度と各種電子ドナーの式量電位の関係を Fig. 2.13b に示す。ヒドロキノン、カテコール、ビスフェノール A、*p*-クレゾール、フェノールなどのフェノール誘導体を電子ドナーとして用いた場合に吸光度の増加速度が大きくなり、メタノールやエタノールでの速度は電子ドナーを含まない場合(ブランク:  $4.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ )と同等であった。アセトニ



トリル中ではメタノールとエタノールの式量電位はフェノール誘導体よりも正なので、これらを酸化できなかった原因は速度論的なものか熱力学的なものかは断定できないが、 $\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$  がフェノール誘導体を酸化できるという結果は光電流測定の結果(2.3.4.1節)と一致し、電子ドナーの酸化と電子アクセプターの還元が共に一つの試料基板上で誘起される実用的な系であっても、 $\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$  の光触媒反応が進行することを示すことができた。さらに、アセトニトリル中では+1.8 V vs. NHE より式量電位が負の電子ドナーを酸化できることがわかった。

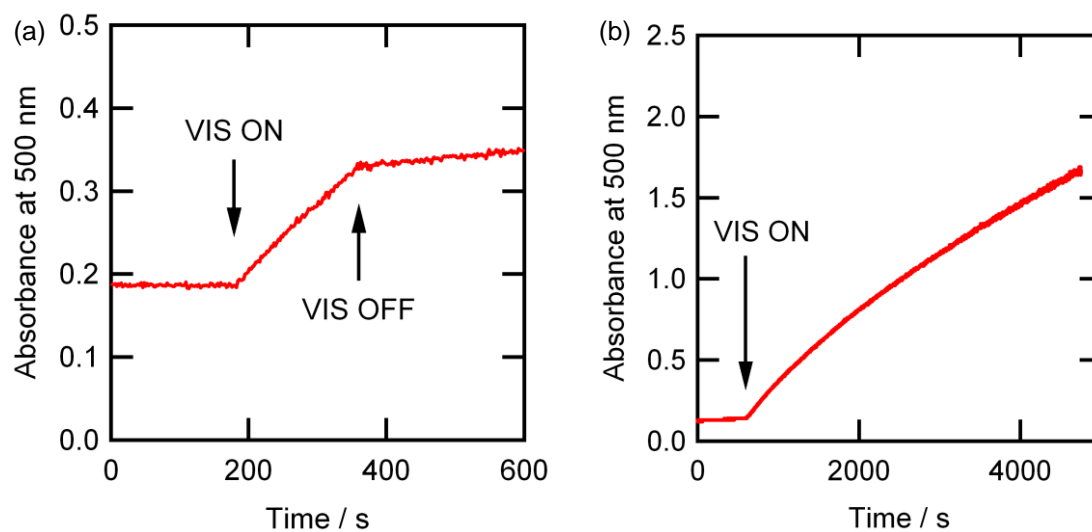


Fig. 2.12. 0.1 M のヒドロキノンおよび 0.1 M の硝酸銀を含むアセトニトリル中の  $\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$  試料への(a) 3 分間、(b)長時間(約 4000 s)の可視光照射(500–750 nm、 $10 \text{ mW cm}^{-2}$ )によって誘起されるヒドロキノン、銀(I)イオンの酸化還元反応に伴う  $\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$  基板の吸光度(波長 500 nm)変化。



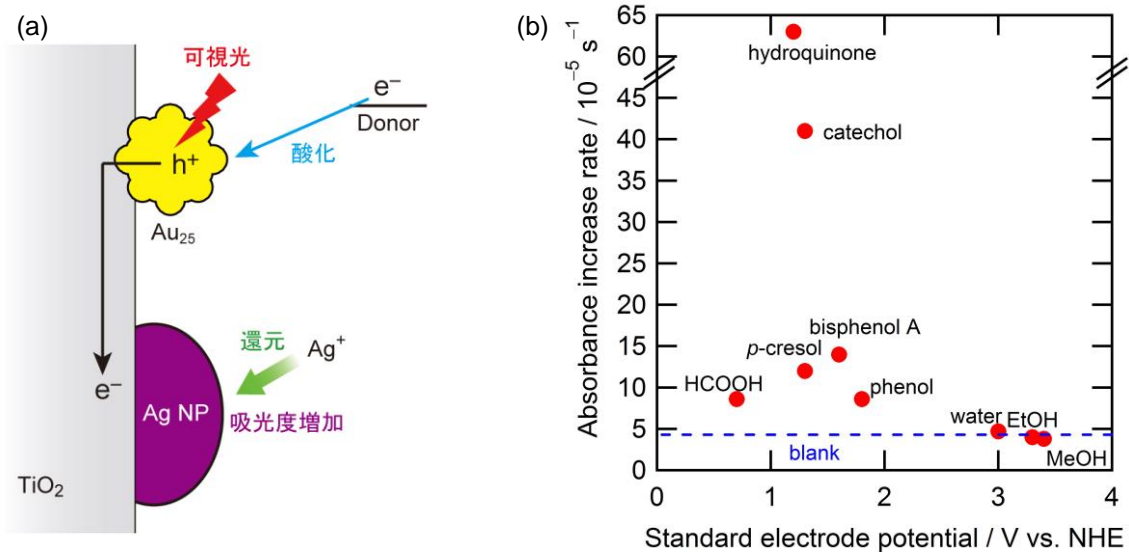


Fig. 2.13. (a)  $\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$  の吸光度増加の原理。 (b) 0.1 M の電子ドナーおよび 0.1 M の硝酸銀を含むアセトニトリル中の  $\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$  試料への可視光照射(500–750 nm、 $10 \text{ mW cm}^{-2}$ )による吸光度(波長 500 nm)増加速度と各種電子ドナーの式量電位<sup>[16-19]</sup>の関係。

#### 2.3.4.3. サイクリックボルタンメトリーによる外圏型および内圏型電子ドナーの検討

以上の検討により、 $\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$  が可視光の照射下でフェノール類やフェロシアン化カリウムを酸化でき、メタノール、エタノール、鉄(II)イオンを酸化できないことが明らかになった。これは、酸化サイトである  $\text{Au}_{25}$  をグルタチオンが覆っているため外圏型電気化学活性な電子ドナーしか酸化できないためと考えられる。外圏型電気化学活性種は電極表面と相互作用せず、溶媒などの分子層を隔てて電極へ電子をトンネルさせるため、内圏型電子ドナーと比較して、電流応答の電極材料に対する依存性が低い<sup>[10]</sup>。本研究では ITO 電極を用いてサイクリックボルタンメトリー(CV)を行い、用いた電子ドナーが外圏型あるいは内圏型電気化学活性種であるかどうか検討した。ITO 電極で酸化できない電子ドナーは内圏型電子移動を行う可能性が高いと判断できる。ITO 作用電極(面積  $1.2 \text{ cm}^2$ )、白金対極を 2 mM の各種電子ドナーと 0.1 M の硝酸リチウムを含む pH 5 の酢酸緩衝液に浸し、 $\text{Ag}|\text{AgCl}$  参照電極を用いて CV を行った。硫酸鉄(II)、フェロシアン化カリウム、ヒドロキノン、カテコール、フェノール、*p*-クレゾールで酸化ピークが見られたことから、これらは外圏型の電子ドナーの可能性がある(Fig. 2.14e-i)。一方、 $\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$  が水溶液中で光触媒酸化できなかったメタノール、ホルムアルデヒド、蟻酸、エタノールは酸化ピークが見られず (Fig. 2.14a-d)、電子移動が電極材料に大きく依存する内圏型の電子ドナーであると考えられ、 $\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$  は外圏型酸化反応を選択的に誘起しているとの仮説が支持された。CV により酸化ピークが確認されたにもかかわらず(Fig. 2.14j)、 $\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$  が Fe(II)イオンの存在下でアノード光電流を生成しなかったのは、 $\text{Au}_{25}$  の LUMO や  $\text{TiO}_2$  の伝導帯から Fe(III)イオンへの逆電子移動速度が大きかったためと考えられる。また、蟻酸が pH5 の水溶液中で  $\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$  により酸化され

ず(Fig. 2.10)、アセトニトリル中で酸化されたのは(Fig. 2.13b)、溶媒の違いにより、Au<sub>25</sub>の表面状態が異なるのが原因と考えられる。Au<sub>25</sub>を保護しているグルタチオン(pKa=2.05、3.40<sup>[20]</sup>)はpH 5の水溶液中で酸解離するため、負に帯電する。一方、非プロトン性溶媒のアセトニトリル中ではグルタチオンが解離せず、Au<sub>25</sub>の表面は帯電していないと考えられる。同様に蟻酸(pKa = 3.8<sup>[21]</sup>)もpHが5の水溶液中では酸解離して負に帯電し、非プロトン性のアセトニトリル中では酸解離しない。従って、水溶液中では蟻酸が静電的な反発力のためにAu<sub>25</sub>に近づけず、内圏型の電子移動ができなかったと考えられる。

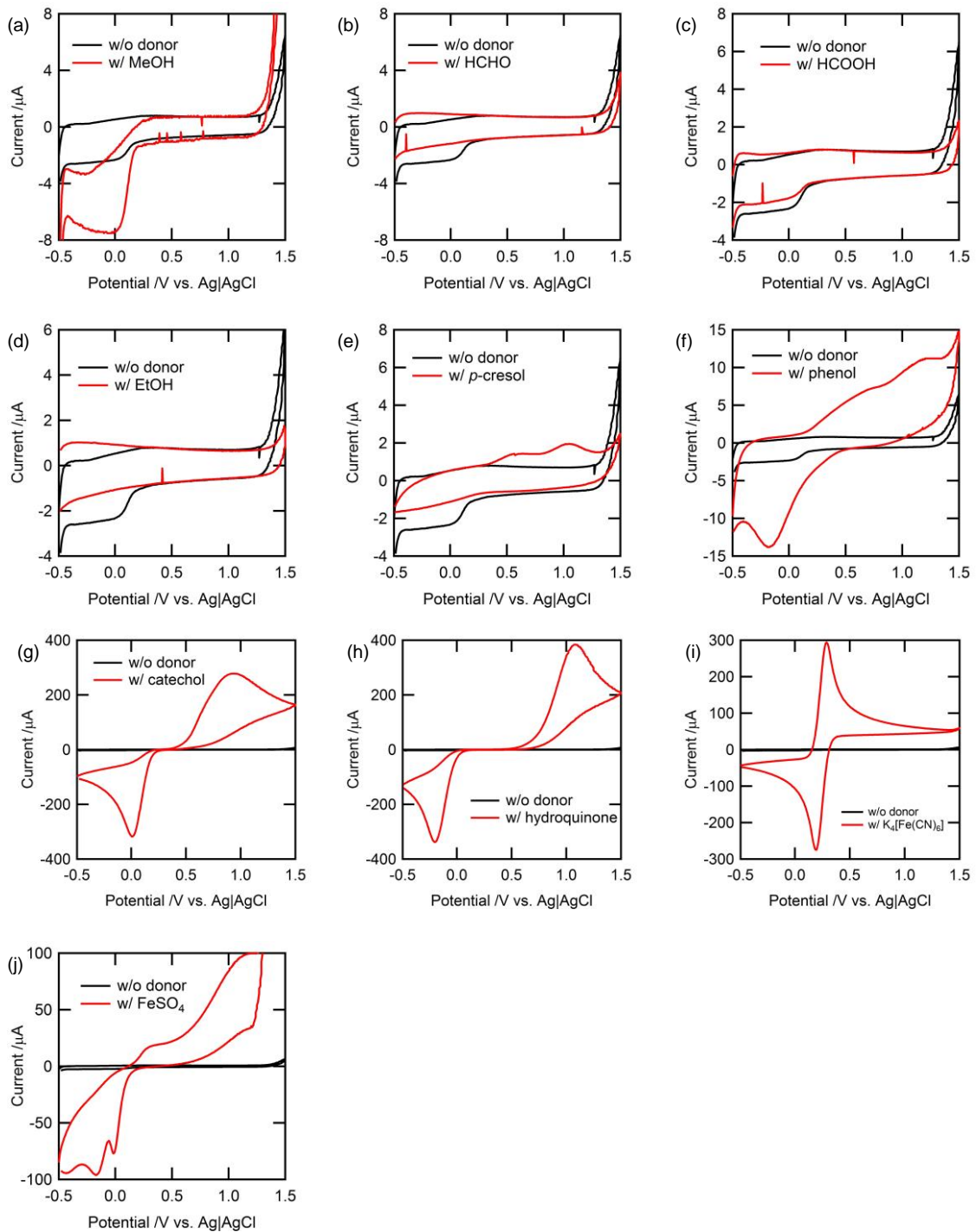


Fig. 2.14. 2 mM の各種電子ドナーおよび 0.1 M の硝酸リチウム(支持電解質)を含む 0.1 M 酢酸緩衝溶液(pH 5、脱酸素)のサイクリックボルタモグラム。作用電極: ITO (面積  $1.2 \text{ cm}^2$ )。対極: Pt ワイヤ。参照電極: Ag|AgCl。電子ドナー: (a)メタノール、(b)ホルムアルデヒド、(c)蟻酸、(d)エタノール、(e) *p*-クレゾール、(f)フェノール、(g)カテコール、(h)ヒドロキノン、(i)フェロシアン化カリウム、(j)硫酸鉄(II)。

### 2.3.5. 熱力学的にアップヒルな光触媒反応

光触媒の特徴の一つに、熱力学的に不利なため自発的に進行しない反応(アップヒルな反応)を光エネルギーによって駆動できるという点がある。フェノールの酸化反応、銅(II)イオンの還元反応の式量電位はそれぞれ $+0.85\text{ V}$  (pH 5)<sup>[11]</sup>、 $+0.34\text{ V}$ <sup>[4]</sup> vs. NHE であり、銅(II)イオンとフェノールを混合しても電位が正のフェノールから負の銅(II)イオンへは電子が移動せず、酸化反応は自発的には進行しない(Fig. 2.15a)。2室セルにおいて、 $\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$  電極を入れた作用極室に  $1\text{ mM}$  のフェノールを、ITO 電極を入れた対極室に  $1\text{ mM}$  の硝酸銅(II)をそれぞれ添加し、短絡光電流を測定したところ、フェノールと硝酸銅を添加しなかった場合に比べて大きな光電流が得られた(Fig. 2.15b)。このことから、 $\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$  は可視光照射下でフェノールの酸化と銅(II)イオンの還元というアップヒルな反応を駆動できることが確かめられた。

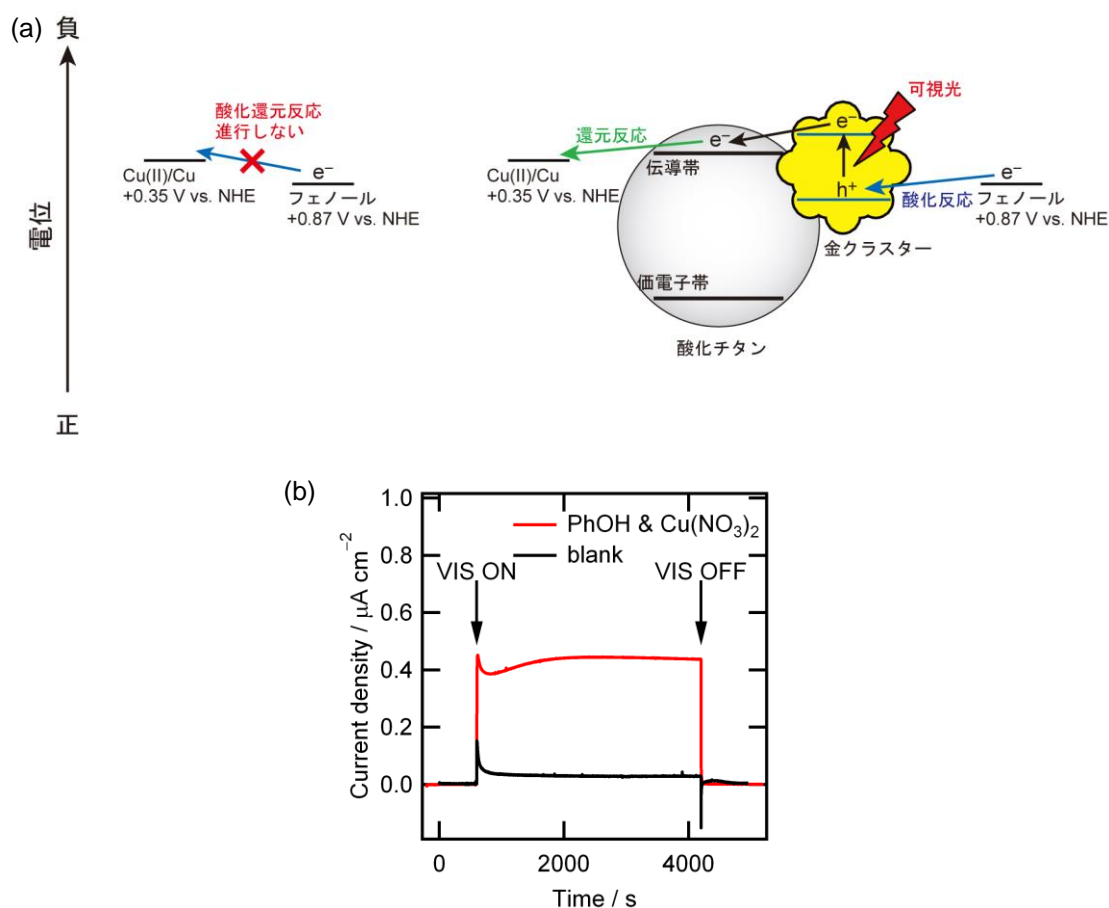


Fig. 2.15. (a)  $\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$  が誘起するフェノールと銅(II)イオンのアップヒルな酸化還元反応の模式図と (b) 2室セル(Fig. 2.3a)を用いて測定したフェノールの酸化、銅(II)イオンの還元に伴う短絡光電流。作用電極： $\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$  ( $2.4\text{ cm}^2$ )、対極：ITO ( $2.4\text{ cm}^2$ )。作用極室溶液： $1\text{ mM}$  のフェノールおよび  $0.1\text{ M}$  の硝酸リチウムを含む  $0.1\text{ M}$  の酢酸緩衝水溶液(pH 5、脱酸素)、対極室： $1\text{ mM}$  の硝酸銅および  $0.1\text{ M}$  の硝酸リチウムを含む水溶液(脱酸素)、照射光：波長  $500\text{--}750\text{ nm}$ 、強度  $10\text{ mW cm}^{-2}$  の可視光。

### 2.3.6. 光触媒反応の作用スペクトル測定

以上で検討した  $\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$  の光触媒反応が  $\text{Au}_{25}$  の可視光吸収に基づくものであることをより明確に示すため、作用スペクトル(銀(I)イオンの還元速度の照射光波長依存性)を測定した。0.1 M の銀(I)イオンと 0.1 M のヒドロキノンを含むアセトニトリルに  $\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$  基板を浸して単色光を照射した。吸光度増加速度の照射光波長依存性と  $\text{Au}_{25}$  水溶液の吸収スペクトルを Fig. 2.16a に示す。作用スペクトルは  $\text{Au}_{25}$  水溶液の吸収スペクトルと形状がよく一致し、 $\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$  の光触媒反応が  $\text{Au}_{25}$  の光吸収に基づいた光誘起電荷分離によって進行することが示された。また、 $\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$  は波長が 860 nm 以下の可視～近赤外光に対して光応答を示すことが確認され、各波長における内部量子収率はほぼ等しいこともわかった。以前検討された  $\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$  の可視光誘起光電変換<sup>[1]</sup>では、ヒドロキノンの光触媒酸化によって発生する光電流の波長依存性が  $\text{Au}_{25}$  の吸収スペクトルと一致し、内部量子収率が約 60% と報告されているが、本研究では還元された銀イオンの量と吸光度増加の対応が明らかでないため、内部量子収率を厳密には求めることはできない。しかし、銀ナノ粒子のサイズと吸収ピーク波長、モル吸光係数の関係は Mie 理論に基づいて計算されており、例えば直径 60 nm の銀ナノ粒子は波長  $\lambda_{\text{LSPR}} = 420$  nm にプラズモン共鳴ピークを持ち、そのモル減衰係数は  $\epsilon_{\text{Ag}} = 6.75 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  と報告されている<sup>[22]</sup>。本研究で反応初期に生成した銀ナノ粒子の吸収ピークは 425 nm であったが(Fig. 2.11a)、 $\text{TiO}_2$  上に生成しているため同じ大きさの銀ナノ粒子単独のプラズモン共鳴ピーク波長よりもレッドシフトしていると考えられる。すなわち、生成した銀ナノ粒子の直径は 60 nm 程度あるいはそれよりも小さいと考えられる。そこで、Mie 理論に基づいた計算結果が与えられている銀ナノ粒子の直径 20 nm、40 nm、60 nm の場合について光触媒反応の内部量子収率を計算した。

銀の密度が  $1.05 \times 10^4 \text{ kg m}^{-3}$  であることから、例えば直径 60 nm の銀ナノ粒子 1 個の質量は  $9.50 \times 10^{-15} \text{ g}$  である。これを銀の原子量  $107.9 \text{ g mol}^{-1}$  で割ると銀ナノ粒子 1 個に含まれる銀の原子数は  $6.63 \times 10^6$  個となる。吸光度の増加速度を銀ナノ粒子の吸光係数  $6.75 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  で割ると単位面積、単位時間当たりの銀ナノ粒子の生成速度がわかる。これに銀ナノ粒子 1 個に含まれる銀原子数をかけることにより銀イオンの還元速度を求め、入射光子数  $6.0 \times 10^{15} \text{ photons cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  で割ると入射光子数に対する反応の外部量子収率(EQE)が計算できる。試料には  $\text{Au}_{25}$  が  $5.7 \text{ 個 nm}^{-2}$  の密度で吸着していることから、各波長における  $\text{Au}_{25}$  の吸収率を計算し、EQE を吸収率で割ることで内部量子収率(IQE)を求めたところ、7–15% となった。銀ナノ粒子の直径を 20 nm ( $\lambda_{\text{LSPR}} = 390 \text{ nm}$ 、 $\epsilon_{\text{Ag}} = 4.16 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )、40 nm ( $\lambda_{\text{LSPR}} = 400 \text{ nm}$ 、 $\epsilon_{\text{Ag}} = 2.87 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )と仮定した場合も同様にして計算した結果、IQE は 4–15% となった(Fig. 2.16b)。 $\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$  の可視光誘起光電変換の IQE60% より小さくなった原因を以下に考察する。まず、IQE を計算する過程で誤差を生じさせた要因として、 $\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$  の光触媒作用を検討する際に可視光を斜めから照射したこと、銀ナノ粒子の吸収ピーク波長ではなく波長 500 nm における吸光度を測定したこと、さらに本研究では銀ナノ粒子のカップリングにより吸収ピークが 2 つに分裂した可能性があることが挙げられる。可視光は

約  $45^\circ$  から照射したため、入射光子数の密度は正面から照射した場合と比べて約  $\sin 45^\circ = 0.71$  倍になると考えられる。また、Fig. 2.11 において、銀ナノ粒子の波長 500 nm における吸光度と吸収ピークの高さの比は 0.67–0.94 倍であった。これらを補正しても IQE は 6–32% であり、光電変換の IQE より低かった。光電変換の系では金対極表面でベンゾキノンが還元されるが、本研究の光触媒の系では  $\text{TiO}_2$  表面で銀イオンが還元される。一般に酸化物表面における酸化還元反応の過電圧は金属表面より大きく、光触媒の系では  $\text{TiO}_2$  表面での銀イオンの還元反応が酸化還元反応全体を律速していることが IQE が低下した原因と考えられる。

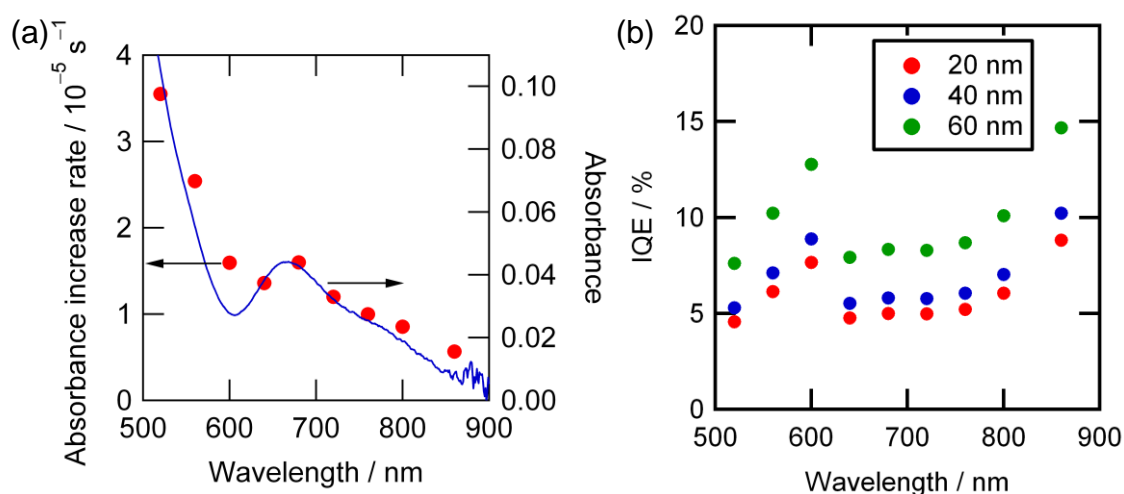


Fig. 2.16. (a) 0.1 M のヒドロキノンおよび 0.1 M の硝酸銀を含むアセトニトリル中の  $\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$  への単色光照射 (FWHM 10 nm,  $6 \times 10^{15} \text{ photons cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) による吸光度増加の作用スペクトル (赤丸) と  $5.0 \times 10^{-6} \text{ M Au}_{25}$  水溶液の吸収スペクトル (青線)、(b) 生成した銀ナノ粒子径を 20、40、60 nm と仮定した場合の内部量子収率 (IQE) の照射光波長依存性。

### 2.3.7. UV 照射下における $\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$ の安定性の評価

最後に  $\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$  の UV 照射に対する安定性を評価した。0.1 M のヒドロキノン、0.1 M の硝酸銀をそれぞれ 2 室セル (Fig. 2.3a) の作用極室、対極室に導入し、作用電極に可視光 (VIS 1: 波長 500–750 nm、強度  $10 \text{ mW cm}^{-2}$ )、紫外～可視光 (UV+VIS: 波長 300–750 nm、強度  $26.6 \text{ mW cm}^{-2}$ )、可視光 (VIS 2: 波長・強度は VIS 1 と同様) の順に 1 h ずつ照射して光電流を測定した。紫外～可視光の照射には、Xe ランプ (LA-251Xe, Hayashi Tokai) にシャープカットフィルターを装着せずに用いた (Fig. 2.17, UV+VIS)。また、可視光の照射にはシャープカットフィルター ( $\lambda > 500 \text{ nm}$ , SCF-25C-52Y, Sigma Koki) を装着して用いた (Fig. 2.17, VIS)。

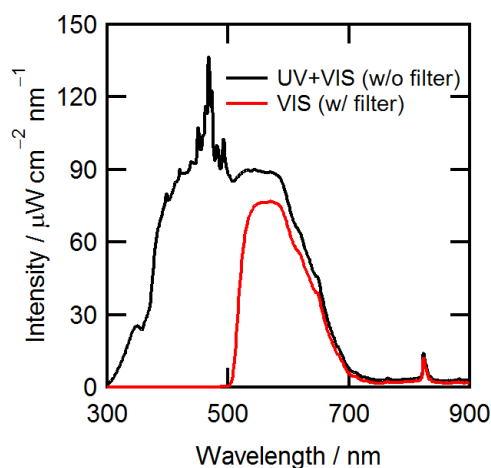


Fig. 2.17 照射光のスペクトル。黒：フィルターを装着していないXeランプ。赤： $\lambda > 500$  nm シャープカットフィルターを装着したXeランプ。

測定した光電流を Fig. 2.18a に示す。1 回目の可視光照射(VIS 1)に対し、2 回目の可視光照射(VIS 2)で生成した電流ははるかに小さな値になった。可視光照射中は電流値が安定していたのに対し、紫外～可視光照射中(UV+VIS)は  $28 \mu\text{A cm}^{-2}$  から  $13 \mu\text{A cm}^{-2}$  に光電流は徐々に低下した。光電流測定後、 $\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$  電極の光吸収は増加し、 $\text{Au}_{25}$  の  $670 \text{ nm}$  における吸収ピークは消失した(Fig. 2.18b)。UV 照射下では  $\text{TiO}_2$  の光励起により  $\text{Au}_{25}$  の保護剤であるグルタチオンが酸化分解され、 $\text{Au}_{25}$  が凝集してプラズモン共鳴を示すほどのサイズの金ナノ粒子が形成された結果、光吸収が増加し、 $\text{Au}_{25}$  の吸収ピークが消滅したと考えられる。UV 照射の効果をより明確に確認するため、UV 照射時のみ  $\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$  作用極を電子ドナーを含まない電解液に移して同様の測定を行った。UV 照射による電流は電子ドナー存在時より極端に電流値が下がり(Fig. 2.19a)、光電流測定後の  $\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$  の吸収スペクトルには波長  $500 \text{ nm}$  付近に金ナノ粒子のプラズモン共鳴によると思われる光吸収ピークが見られた(Fig. 2.19b)。このことから、 $\text{Au}_{25}$  が凝集して金ナノ粒子が生成していると考えられ、 $\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$  は UV 照射下では安定ではなく、実際に光触媒として用いる際には UV を含まない光源を用いるなど、UV から保護する必要があることがわかった。

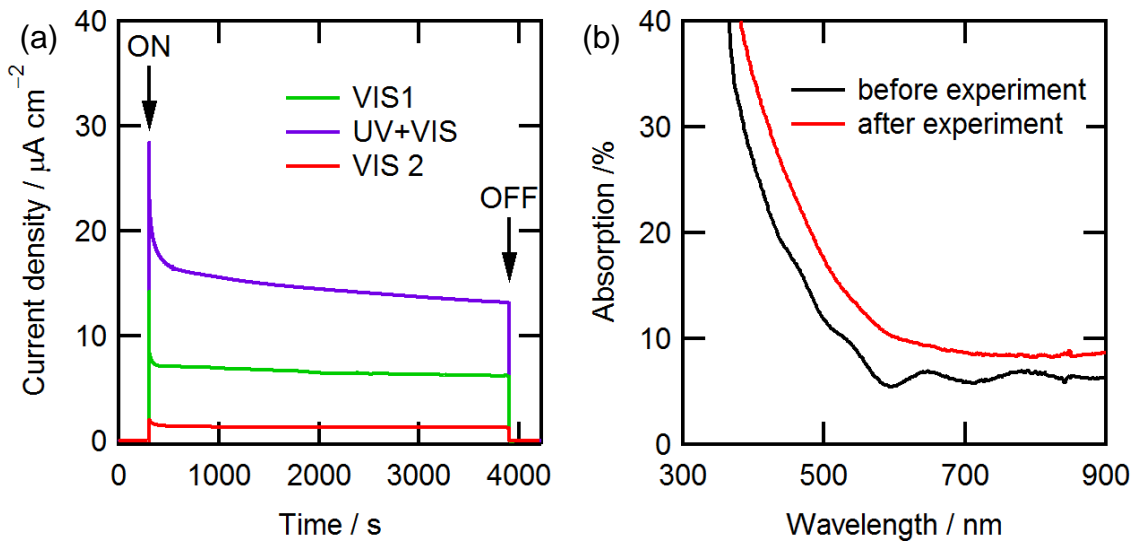


Fig. 2.18. (a) 2室セル(Fig. 2.3a)を用いて測定したヒドロキノン存在下における  $\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$  電極への可視光、紫外～可視光照射によって生成した短絡光電流。作用電極： $\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$  ( $2.4 \text{ cm}^2$ )、対極：ITO ( $2.4 \text{ cm}^2$ )。作用極室溶液：0.1 M のヒドロキノンおよび0.1 M の硝酸リチウムを含む0.1 M の酢酸緩衝水溶液(pH 5、脱酸素)、対極室：0.1 M の硝酸銀および0.1 M の硝酸リチウムを含む水溶液(脱酸素)、照射光：(VIS)波長 500–750 nm、強度  $10 \text{ mW cm}^{-2}$  あるいは(UV+VIS)波長 300–750 nm、強度  $26.6 \text{ mW cm}^{-2}$ 。(b) UV+VIS および VIS 照射による光電流生成前後の  $\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$  電極の吸収スペクトル。



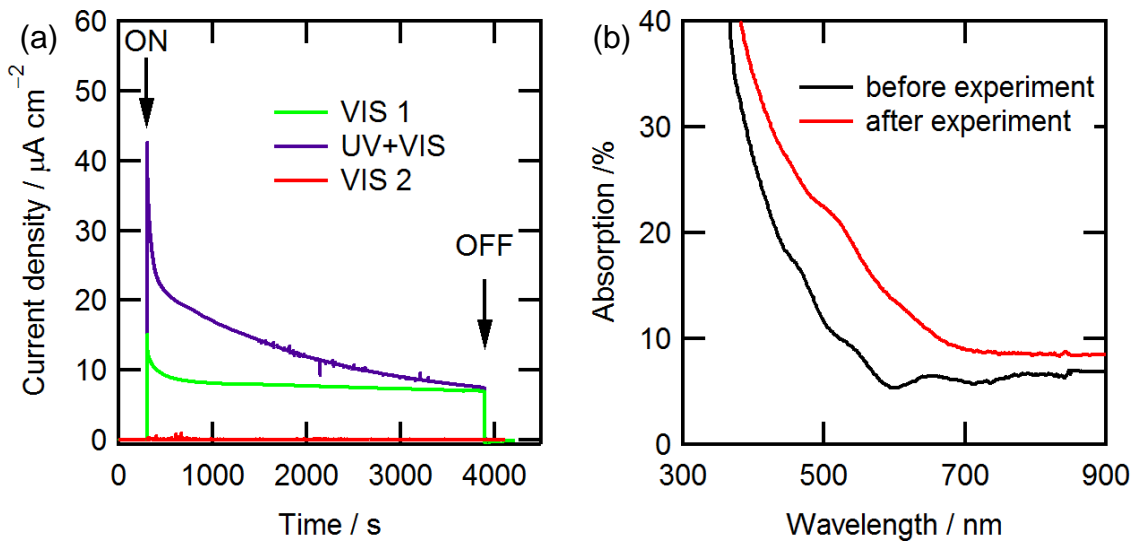


Fig. 2.19. (a) 2室セル(Fig. 2.3a)を用いて測定したヒドロキノン存在下における  $\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$  電極への可視光照射、非存在下における紫外～可視光照射によって生成した短絡光電流。作用電極： $\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$  ( $2.4 \text{ cm}^2$ )、対極：ITO ( $2.4 \text{ cm}^2$ )。作用極室溶液：VIS 照射時は  $0.1 \text{ M}$  のヒドロキノンおよび  $0.1 \text{ M}$  の硝酸リチウムを含む  $0.1 \text{ M}$  の酢酸緩衝水溶液(pH 5、脱酸素)、UV+VIS 照射時は  $0.1 \text{ M}$  の硝酸リチウムを含む  $0.1 \text{ M}$  の酢酸緩衝水溶液(脱酸素)、対極室： $0.1 \text{ M}$  の硝酸銀および  $0.1 \text{ M}$  の硝酸リチウムを含む水溶液(脱酸素)、照射光：(VIS)波長  $500\text{--}750 \text{ nm}$ 、強度  $10 \text{ mW cm}^{-2}$  あるいは(UV+VIS)波長  $300\text{--}750 \text{ nm}$ 、強度  $26.6 \text{ mW cm}^{-2}$ 。(b) UV+VIS および VIS 照射による光電流生成前後の  $\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$  電極の吸収スペクトル。

## 2.4. 結論

本章では  $\text{Au}_{25}$  クラスター担持  $\text{TiO}_2$  の光触媒反応について検討を行った。光電気化学測定、分光測定によって  $\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$  の可視光下における光触媒反応を評価した。 $\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$  は UV 照射下では安定性に欠けるが、 $>500 \text{ nm}$  の可視光照射下では銀(I)イオン、銅(II)イオン、酸素の還元が可能であり、フェノール誘導体やフェロシアン化物イオンを酸化できた。 $\text{Au}_{25}$  を吸着させていない  $\text{TiO}_2$  電極では可視光下で光触媒活性が見られず、また、 $\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$  の光触媒反応の作用スペクトルと  $\text{Au}_{25}$  水溶液の光吸収スペクトルの形状が一致することから、光触媒活性は  $\text{Au}_{25}$  の光吸収に基づいていることがわかった。さらに、波長が  $860 \text{ nm}$  以下の可視・近赤外光下で光触媒活性を示すことも確認できた。加えて、フェノールと銅(II)イオンの酸化還元反応のような、熱力学的にアップヒルな反応も誘起することができた。 $\text{Au}_{25}$  の保護剤が  $\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$  の光触媒活性に影響を及ぼし、外圏型の電子ドナーの酸化を可能にしていることから、今後、保護剤の異なる Au CL を用いることで選択性や反応速度などを制御した Au CL/ $\text{TiO}_2$  光触媒の創製が期待できる。

## 2.5. 参考文献

- 1 N. Sakai and T. Tatsuma, *Adv. Mater.*, **2010**, 22, 3185.
- 2 Y. Negishi, K. Nobusada, and T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 5261.
- 3 Y. Shichibu, Y. Negishi, H. Tsunoyama, M. Kanehara, T. Teranishi, and T. Tsukuda, *Small*, **2007**, 3, 835.
- 4 電気化学会編、電気化学便覧第5版、丸善、**2000**.
- 5 M. Zhu, C. M. Aikens, F. J. Hollander, G. C. Schatz, and R. Jin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 5883.
- 6 Y. Negishi, N. K. Chaki, Y. Shichibu, R. L. Whetten, and T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 11322.
- 7 L. Kavan, M. Grätzel, S. E. Gilbert, C. Klemenz, and H. J. Scheel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 6716.
- 8 R. Battino and H. L. Clever, *Chem. Rev.*, **1966**, 66, 395.
- 9 M. I. Litter, *Appl. Catal. B*, **1999**, 23, 89.
- 10 A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons Inc., New York, 2nd edn., **2001**.
- 11 J. C. Suatoni, R. E. Snyder, and R. O. Clark, *Anal. Chem.*, **1961**, 33, 1894.
- 12 P. J. Elving and A. F. Krivis, *Anal. Chem.*, **1958**, 30, 1645.
- 13 W. M. Latimer, *The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions*, Prentice-Hall Inc., New York, 2nd edn., **1952**.
- 14 S. Link and M. A. El-Sayed, *Int. Rev. Phys. Chem.*, **2000**, 19, 409.
- 15 T. Jensen, L. Kelly, A. Lazarides, and G. C. Schatz, *J. Cluster. Sci.*, **1999**, 10, 295.
- 16 A. J. Bard and H. Lund, *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements Organic Section vol. 12*, Marcel Dekker Inc., New York and Basel, **1973**.
- 17 D. T. Sawyer, A. Sobkowiak, and J. L. Roberts Jr., *Electrochemistry for Chemists*, John Wiley & Sons Inc., New York, 2nd edn., **1995**.
- 18 M. A. Méndez, M. F. Suárez, and M. T. Cortés, *J. Electroanal. Chem.*, **2006**, 590, 181.
- 19 G. Sundholm, *Acta Chem. Scand.*, **1971**, 25, 3188.
- 20 D. L. Rabenstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 2797.
- 21 P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, Oxford University Press, 6th edn., **1998**.
- 22 J. Yguerabide and E. E. Yguerabide, *Anal. Biochem.*, **1998**, 262, 137.

## 第 3 章

# Au CL/TiO<sub>2</sub> の光機能における CL サイズ効果

### 3.1. 緒言

第1章で述べた通り、直径が~2 nm 以下、構成原子数が~250 個以下の金属クラスター(CL)は量子サイズ効果に基づいた離散的な電子準位を持ち、準位間の電子遷移に基づく光吸収など、バルクや直径~3 nm 以上の金属ナノ粒子(NP)とは異なる物性を示す。当研究室では、親水性保護剤であるグルタチオンにより保護された Au CL を担持した TiO<sub>2</sub> (Au CL/TiO<sub>2</sub>)が可視光および近赤外光に応答して光電変換特性を示すことを明らかにし<sup>[1]</sup>、また本研究において、光触媒作用を示すことを見出した(第2章)。これらの光電気化学的作用は、Au CL の励起電子が TiO<sub>2</sub> 伝導帯へ注入され、Au CL の基底準位の正孔が電子ドナーに移動することで起こる光誘起電荷分離(Fig. 3.1)によるものである。

Au CL を利用したこのような光機能デバイスや電気化学デバイスを開発するに当たり、Au CL の電子構造を知ることは、材料設計において重要な指針となる。Au CL の電子準位を調べるため、これまでは電気化学測定<sup>[2]</sup>や量子化学計算<sup>[3-8]</sup>が用いられてきた。電気化学測定を行うには、水の電位窓(水自体の反応の影響を受けずに測定可能な電位の範囲)は狭いため、水の代わりにアセトニトリルやテトラヒドロフランなど電位窓の広い有機溶媒を用いるのが望ましいが、親水性の保護剤を持つ Au CL はこれらの溶媒にはほとんど溶解しない。電極に吸着させて測る方法もあるが、電極材料によって吸着の仕方も違い、それによって電子準位も変わる可能性がある。実際に用いる TiO<sub>2</sub> に吸着させて測っても、半導体ということもあり、正確な評価はできなかった。また、疎水性の Au CL よりも保護剤の構造が複雑な親水性 Au CL は、量子化学計算にも不向きである。そこで本研究では、Au CL/TiO<sub>2</sub> 電極の光電流応答に基づいてグルタチオン保護 Au CL の電子準位を決定することを目的とした。

Au CL と TiO<sub>2</sub> の界面では、Fig. 3.1 に示す光誘起電荷分離が達成される。電子ドナーの電位が Au CL の基底準位よりも負である場合、ドナーから Au CL へ電子が移動し、光電流を生成する。一方で、電子ドナーの電位が Au CL の基底準位よりも正である場合、ドナーから Au CL の基底準位への電子移動は起こらず、光電流を生成しない。従って、様々な電位の電子ドナーを用いて光電流応答を調べると、電流を生成したドナーと生成しなかったドナーの電位の間 Au CL の基底準位があることがわかる。本研究ではサイズの異なる3種のグルタチオン保護 Au CL (Au<sub>25</sub>(SG)<sub>18</sub>、Au<sub>38</sub>(SG)<sub>24</sub>、Au<sub>102</sub>(SG)<sub>44</sub>、以後はそれぞれ Au<sub>25</sub>、Au<sub>38</sub>、Au<sub>102</sub> と略称する)の電子準位を決定し、さらに光電流応答のサイズ依存性を検討した。

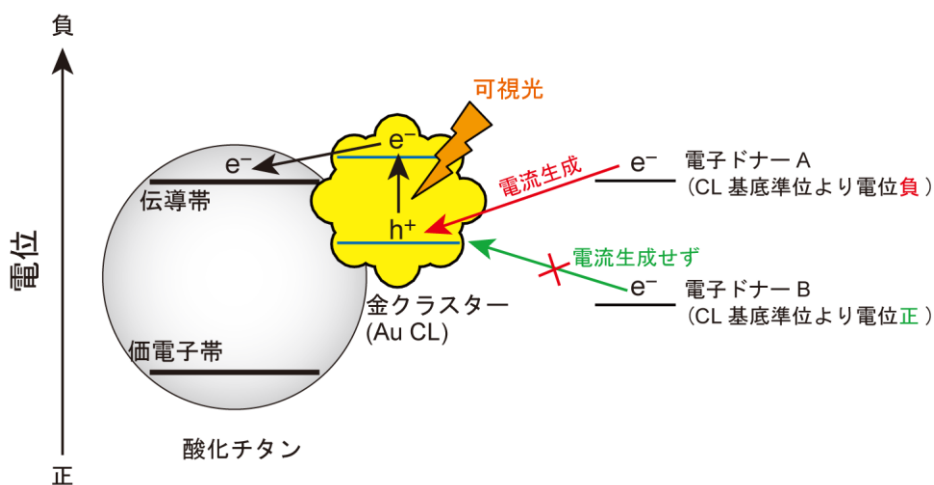


Fig. 3.1. Au CL-TiO<sub>2</sub> 界面における光誘起電荷分離の模式図。

## 3.2. 実験

### 3.2.1. Au<sub>25</sub> クラスターの合成

Au<sub>25</sub>(SG)<sub>18</sub> は第 2 章 2.2.1.節と同じ方法で合成した。

### 3.2.2. Au<sub>38</sub>、Au<sub>102</sub> クラスターの合成

#### 3.2.2.1. 多分散 Au CL 粉末の合成

サイズ多分散な Au 粒子を合成し、ポリアクリルアミドゲル電気泳動法<sup>[9]</sup>によって Au<sub>38</sub>(SG)<sub>24</sub> および Au<sub>102</sub>(SG)<sub>44</sub> クラスターを分離して用いた。多分散な Au 粒子は以下のようにして合成した(特記のない限り常温・常圧、大気下)。110 mL のバイアル瓶に入れた 5 mM のテトラクロロ金(III)酸四水和物水溶液(Fig. 3.2a) 40 mL を氷冷し、0.8 mmol のグルタチオン(GSH)粉末を加えて氷冷しながら 30 min 攪拌し、グルタチオンを完全に溶解させた。生じた-(Au(I)-SG)<sub>n</sub>-ポリマーにより、わずかに白く濁った溶液(Fig. 3.2b)を、室温で激しく攪拌しながら、氷冷した 0.2 M テトラヒドロホウ酸ナトリウム水溶液 10 mL を一気に加えた(Fig. 3.2c)。攪拌をさらに 12 h 続け、様々な構成原子数の Au<sub>n</sub>(SG)<sub>m</sub> の水溶液を得た。この溶液を 4 つに分け、18.75 mL のメタノールに滴下して多分散な Au 粒子の茶色い沈殿を得た(Fig. 3.2d)。沈殿を遠心分離(13000 G、10 min)してメタノールによる洗浄を繰り返したのち、室温で 3-4 h 真空乾燥した。

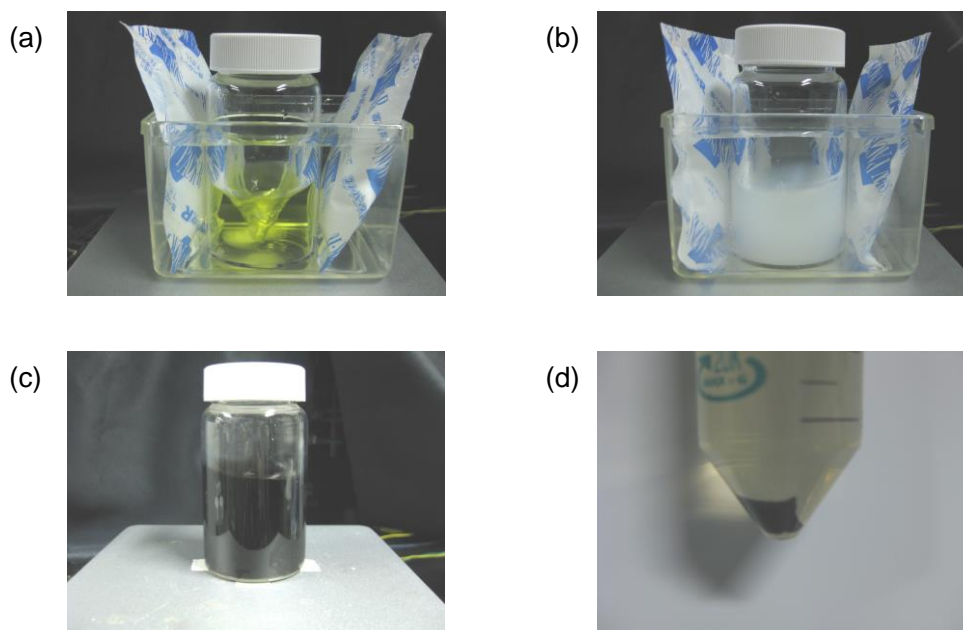


Fig. 3.2. グルタチオン保護多分散 Au CL の合成。(a) 5 mM テトラクロロ金(III)酸四水和物水溶液、(b)グルタチオン添加後の反応水溶液、(c)  $\text{NaBH}_4$  添加後の反応水溶液、(d)メタノールに滴下した後に遠心分離(13000G、10 min)した Au CL 沈殿の写真。

### 3.2.2.2. ポリアクリルアミドゲル電気泳動(PAGE)

合成した多分散 Au 粒子粉末をポリアクリルアミドゲル電気泳動によってサイズ分離し、分離ゲルから  $\text{Au}_{38}$  および  $\text{Au}_{102}$  を抽出した。 $\text{Au}_{158}$  より小さい Au CL を構成原子数によって分離できる 16–26 wt% 濃度勾配ゲル<sup>[9]</sup>を分離ゲルに用いた。

#### ・分離ゲルの作製

アクリルアミドと  $\text{N,N}'$ -メチレンビスアクリルアミドを重量比 95:5 で混合した 21.3 wt%、34.7 wt% モノマー水溶液各 6 mL に 1.5 M Tris-HCl 緩衝水溶液(pH 8.8)、 $\text{N,N,N}',\text{N}'$ -テトラメチルエチレンジアミン、10 wt% 過硫酸アンモニウム水溶液をそれぞれ 2 mL、10  $\mu\text{L}$ 、25  $\mu\text{L}$  ずつ加えて攪拌し、グラジエントメーカーを用いて、2 枚のガラス板(16 cm  $\times$  16 cm  $\times$  0.5 cm、隙間 2 mm)の間に勾配注入した。さらに 50 vol% 2-プロパノール水溶液 2 mL を上から注入し、モノマー溶液と空気の接触を防ぎ、3 h 静置した。

#### ・濃縮ゲルの作製

分離ゲルが固まったら、2-プロパノール水溶液を除去し、濃縮ゲルを積層した。アクリルアミドと  $\text{N,N}'$ -メチレンビスアクリルアミドを重量比 94:6 で混合した 4 wt% モノマー水溶液 7.5 mL に 0.5 M Tris-HCl 緩衝水溶液(pH 6.8)、 $\text{N,N,N}',\text{N}'$ -テトラメチルエチレンジアミン、10 wt% 過硫酸アンモニウムをそれぞれ 2.5 mL、10  $\mu\text{L}$ 、25  $\mu\text{L}$  ずつ加えて攪拌し、ガラス板の隙間に流し込み、ユームを差して数十分静置した。

#### ・電気泳動

3.2.2.1.節で得た多分散 Au CL 粉末 1.5 mg を 5 vol% グリセリン水溶液 1 mL に溶解し、ゲルに注入した。192 mM のグリシンおよび 25 mM のトリスヒドロキシメチルアミン水溶液を泳動バッファーに用い、氷冷しながらゲルに 150 V の電圧を~10 h かけて電気泳動を行った。

#### ・ Au<sub>38</sub>、Au<sub>102</sub> クラスターの抽出

得られた電気泳動パターンからバンドを切り出して細かく刻み、2 mL の純水に浸して冷蔵庫に 1 晩静置した。その後、溶液を孔径 0.20 μm のフィルターに通し、ゲルを除去した。

#### 3.2.3. Au CL/TiO<sub>2</sub> 電極の作製

1.2 cm × 4.0 cm の大きさに切った ITO 被覆ガラス基板(サイズ 100 × 100 × 1.1 mm、ITO 厚み~150 nm、シート抵抗 10 Ω cm<sup>-2</sup>、甲子光学工業)の表面を、0.1 M の水酸化ナトリウム水溶液で湿らせたキムワイプで拭って親水化させ、自然乾燥した後、超純水で 2 倍希釈したアナターゼ型 TiO<sub>2</sub> スラリー(STS-21、石原産業、粒径 20 nm)をスピコート(1500 rpm、10 s)した。電気炉中において 450 °C で 1 h 焼成することにより、膜厚~600 nm、ポアサイズ~20 nm の多孔性 TiO<sub>2</sub> 膜を作製した。

マスキングテープを用いて、作製した TiO<sub>2</sub> 基板の面積 1.2 cm × 2.5 cm 分に 3.2.1.節で合成した~2 × 10<sup>-5</sup> M の Au<sub>25</sub> 水溶液(pH 3.3)を 200 μL キャストして、常温で密閉容器内に 2 h 静置し、Au<sub>25</sub> を TiO<sub>2</sub> に吸着させた。その後、試料を純水で洗浄し、エアードスターにより乾燥させた。

グルタチオンで保護された Au<sub>38</sub> および Au<sub>102</sub> 水溶液の吸光係数は報告されていないためキャストした水溶液の濃度を決定することができなかったが、分離ゲルから抽出した Au<sub>38</sub> および Au<sub>102</sub> 水溶液を 300 nm における吸光度がそれぞれ~1.5、~3.0 になるように希釈し、酢酸を加えて pH を 5 に調整した。これを TiO<sub>2</sub> 基板にキャストして吸着させた。キャスト液の pH を調整したのは、第 1 章 1.2.1.節に記載した通り、pH が 2-6 の条件では、グルタチオンの酸解離によって負に帯電した Au CL が正に帯電した TiO<sub>2</sub> 表面と静電的に結合するためである。

#### 3.2.4. TiO<sub>2</sub> 電極の伝導帯下端電位の測定

作製した TiO<sub>2</sub> 電極のフラットバンド電位をサイクリックボルタンメトリー(CV)により測定した。TiO<sub>2</sub>/ITO 電極、白金ワイヤー対極を 0.1 M の過塩素酸テトラ-*n*-ブチルアンモニウムを含むアセトニトリル溶液(電解液)に浸した。電解液を Ag|AgCl 参照電極の飽和塩化カリウム水溶液と、塩化カリウム塩橋を介して接続し、ポテンショスタット(1280C、Solartron)を用いて CV を行った(Fig. 3.3)。

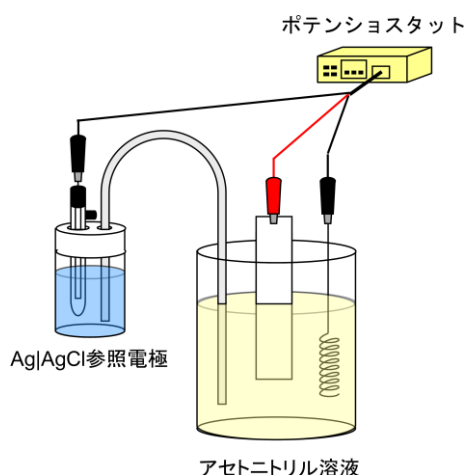


Fig. 3.3. TiO<sub>2</sub> 電極の伝導帯下端電位の測定セットアップ。

### 3.2.5. 光電流測定

1.2 cm × 2 cm の大きさに切った ITO 被覆ガラス基板に 300 秒間スパッタリング(E-1030、日立)することにより白金ナノ粒子(Pt NP)を担持させて対極として用い、作製した Au CL/TiO<sub>2</sub> 作用電極に光照射した際に流れる短絡光電流を測定した。電解液には 0.1 M の電子ドナーおよび支持電解質として 0.1 M の過塩素酸テトラ-*n*-ブチルアンモニウムを溶解したアセトニトリルを N<sub>2</sub> ガスバブリングにより脱酸素して用いた。電子ドナーには、ヨウ化リチウム、チオシアン酸ナトリウム、トリエタノールアミン、ヒドロキノン、フェノール、ベンジルアルコールを用いた。大きさ 1.2 cm × 1.2 cm の 50 μm 厚ハイミランフィルム(#1652、Du Pont-Mitsui Polychemicals)に 5 mm 角の正方形の穴をあけ、これをスペーサーに用い、作用電極と対極の間に挟んで 120 °C に加熱したホットプレートに押し付けることで熱融着した。対極には予めドリルで 0.8 mmφ の穴をあけており、サンドイッチセルを作製した後、穴に電解液を滴下して真空引きを行うことにより電解液をセル内部に導入した。最後に対極の穴をハイミランフィルムで塞ぎ、熱融着してセルを密封した(Fig. 3.4)。このサンドイッチセルではスペーサーの 5 mm 角の穴の部分があるため、電極面積は 0.25 cm<sup>2</sup> である。

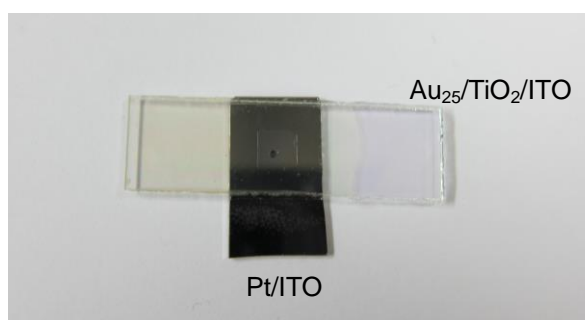


Fig. 3.4. 光電気化学セル(ITO/TiO<sub>2</sub>/Au<sub>25</sub>/電解液/Pt/ITO)。



サンドイッチセルをポテンショスタット(1280C、Solartron)に接続し、可視光を照射して短絡光電流を測定した。460–800 nm の可視光照射には Xe ランプ(LAX-102、Asahi Spectra) にシャープカットフィルター(SCF-25C-48Y、Sigma Koki)を装着して用いた。作用スペクトルの測定には、Xe ランプ(LAX-102、Asahi Spectra)とバンドパスフィルター(半値幅 FWHM 10 nm、Asahi Spectra)、あるいは回折格子(FWHM 20 nm)を内蔵した Xe ランプ(SM-25、分光計器)を用いて単色光を照射した。波長が 1200 nm 以上の近赤外光を照射する場合は、>850 nm の光を透過するロングパスフィルター(ITF-50S-85IR、Sigma Koki)と 1400 nm あるいは 1535 nm の光を透過するバンドパスフィルター(それぞれ FWHM 100nm、90 nm、Spectrogon)を併せて装着したハロゲンランプ(HA-150UX、Myutron)を用いた。

### 3.3. 結果と考察

#### 3.3.1. Au CL の合成

本研究で合成したグルタチオン保護 Au CL の吸収スペクトルを Fig. 3.5a-c に示す。Au CL の吸収スペクトルを光子エネルギーに対してプロットする場合、長波長の弱い光吸収を見やすくするために吸光度(Abs(w))に波長の 2 乗を掛けることが多い。第 1 章 1.2.3.1.節で述べた通り、Au CL の吸収スペクトルはサイズに依存して変化するため<sup>[7,9-13]</sup>、その特徴からサイズを同定することができる。特に HOMO-LUMO エネルギーギャップに相当する吸収端は、大きなクラスターほど長波長になるため<sup>[11,14,15]</sup>、金属クラスターのサイズを同定するのに効果的である。

Au<sub>25</sub> 水溶液の吸収スペクトル(Fig. 3.5a)には、1.84 eV (674 nm)、2.75 eV (451 nm)、3.86 eV (321 nm)に吸収ピークあるいはショルダーが見られ、吸収端は 1.3 eV (950 nm)であった。これらの特徴は報告されている Au<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub><sup>[10,11,16,17]</sup>の特徴とよく一致している。

多分散な Au 粒子の電気泳動パターンを Fig. 3.5d に示す。泳動距離が 27 nm 以下のバンドは、局在表面プラズモン共鳴(LSPR)による赤紫色の発色が見られ、直径 3 nm 以上の Au ナノ粒子であると考えられる。

ポリアクリルアミドゲルから抽出した Au<sub>38</sub> 水溶液の吸収スペクトル(Fig. 3.5b)には 1.20 eV (1033 nm)、1.69 eV (734 nm)、1.98 eV (626 nm)、2.60 eV (477 nm)、3.69 eV (336 nm)のピークおよびショルダーが見られ、吸収端は 0.9 eV (1400 nm)であった。これらの特徴は既報の Au<sub>38</sub>(SR)<sub>24</sub><sup>[11,12,15,18]</sup>と一致する。

また、Au<sub>102</sub> 水溶液の吸収スペクトル(Fig. 3.5c)には 2.78 eV (446 nm)および 3.79 eV (327 nm)にピークおよびショルダーが見られ、吸収端は 0.5 eV (2500 nm)であった。これらの特徴は既報の Au<sub>102</sub>(SR)<sub>44</sub><sup>[7,11,13,15]</sup>と一致した。

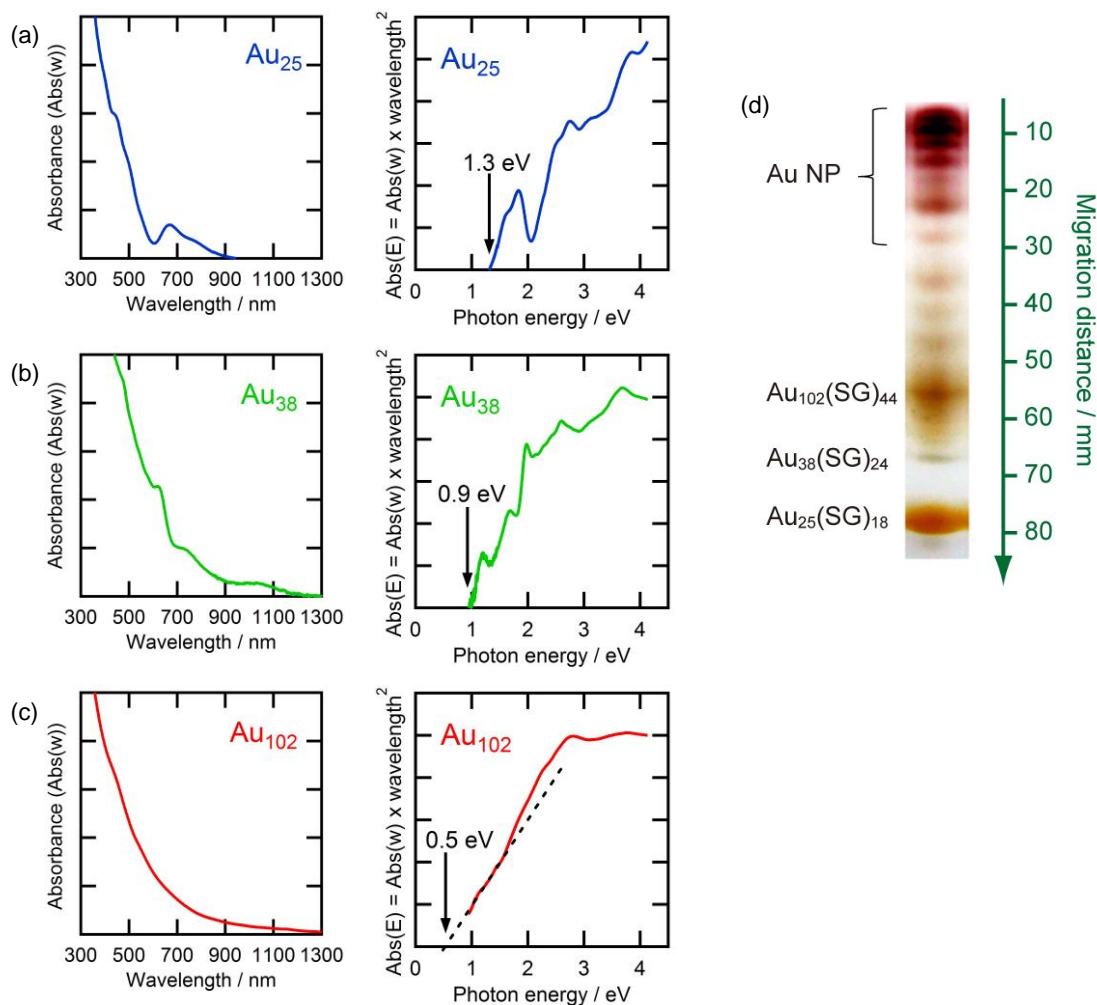


Fig. 3.5. 本研究で用いた(a)  $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$ 、(b)  $\text{Au}_{38}(\text{SG})_{24}$ 、(c)  $\text{Au}_{102}(\text{SG})_{44}$  水溶液の吸収スペクトル。(d)多分散 Au CL の電気泳動パターン(印加電圧 150 V、泳動時間 10 h)。

### 3.3.2. $\text{TiO}_2$ 電極伝導帯下端電位の測定

まず、本研究で用いた  $\text{Ag}|\text{AgCl}$  参照電極の電位を決定した。 $\text{Ag}|\text{AgCl}$  参照電極の電位は理論値が  $+0.20 \text{ V vs. NHE}^{[19]}$  であるが、実験系に依存してずれる可能性があるため、フェロセンの式量電位を測定し、これが標準電極電位の文献値  $+0.69 \text{ V vs. NHE}^{[19]}$  に等しいと仮定して補正を行った。ITO 作用電極、白金ワイヤー対極を  $1 \text{ mM}$  のフェロセンおよび  $0.1 \text{ M}$  の過塩素酸テトラ-*n*-ブチルアンモニウムを含むアセトニトリルに浸し、塩化カリウム塩橋を用いて電解液を  $\text{Ag}|\text{AgCl}$  参照電極の飽和塩化カリウム水溶液と架橋した三電極系で CV を行った。 $+0.49 \text{ V}$ 、 $+0.39 \text{ V vs. Ag}|\text{AgCl}$  に酸化および還元ピークが観測され(Fig. 3.6a)、フェロセンの式量電位は  $+0.44 \text{ V vs. Ag}|\text{AgCl}$  となった。これがアセトニトリル中のフェロセンの標準電極電位  $+0.69 \text{ V vs. NHE}^{[19]}$  に等しいと仮定し、本研究で用いた  $\text{Ag}|\text{AgCl}$  参照電極の電位は  $+0.25 \text{ V vs. NHE}$  であるとした。理論値  $+0.20 \text{ V vs. NHE}^{[19]}$  との  $0.05 \text{ V}$  の違いは、 $\text{Ag}|\text{AgCl}$  参照電極側の飽和塩化カリウム水溶液をアセトニトリル電解液に塩橋を介して接続したこと

に起因する、両溶媒間のイオン移動度の違いによって生じた液間電位差が主な原因と考えられる。

次に、TiO<sub>2</sub> 作用電極および白金ワイヤー対極を 0.1 M の過塩素酸テトラ-*n*-ブチルアンモニウムを含むアセトニトリル電解液に浸し、電解液を Ag|AgCl 参照電極の飽和塩化カリウム水溶液と塩化カリウム塩橋で架橋した三電極系で CV を行い、TiO<sub>2</sub> 電極のフラットバンド電位の測定を試みたところ、-0.13 V vs. Ag|AgCl より負の電位を印加した場合に還元電流が見られた(Fig. 3.6b)。これは、TiO<sub>2</sub> 電極の電位が負になるにつれて伝導帯の曲がり角が小さくなりショットキー障壁が失われ、TiO<sub>2</sub> 伝導帯からアセトニトリル中の溶存酸素などへ電子が移動したためと考えられる(Fig. 3.6c)。従って、この還元電流の立ち上がり電位(-0.13 V vs. Ag|AgCl)は TiO<sub>2</sub> のフラットバンド電位に相当し、先ほど見積もった Ag|AgCl の電極電位 +0.25 V vs. NHE から、本研究で用いた TiO<sub>2</sub> 電極のフラットバンド電位は+0.12 V vs. NHE であることがわかった。

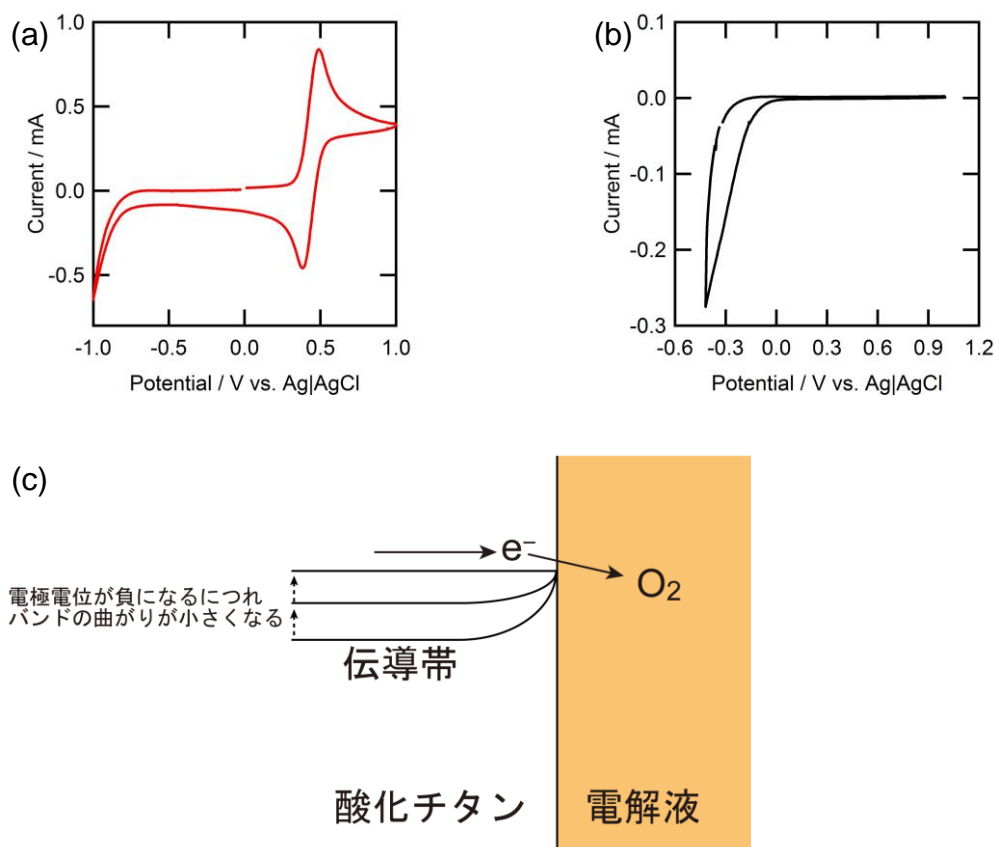


Fig. 3.6. (a) 1 mM のフェロセンおよび 0.1 M の過塩素酸テトラ-*n*-ブチルアンモニウム(支持電解質)を含むアセトニトリル中の ITO 作用電極のサイクリックボルタモグラム。(b) 0.1 M の過塩素酸テトラ-*n*-ブチルアンモニウムを含むアセトニトリル中の TiO<sub>2</sub> 作用電極のサイクリックボルタモグラム。(c)還元電流生成の模式図。対極：白金ワイヤー電極、参照電極：Ag|AgCl。

### 3.3.3. Au CL/TiO<sub>2</sub> 電極の作製

吸光光度計(V-670、JASCO)に積分球を装着して Au CL の吸着前後における TiO<sub>2</sub> 電極の透過率と反射率をそれぞれ測定し、吸収率(%Absorption) = 100 - 透過率 - 反射率 を計算した。Au CL の吸着前の TiO<sub>2</sub> 電極と比べ、Au CL/TiO<sub>2</sub> 膜では可視領域の光吸収が増加した(Fig. 3.7a-f)。

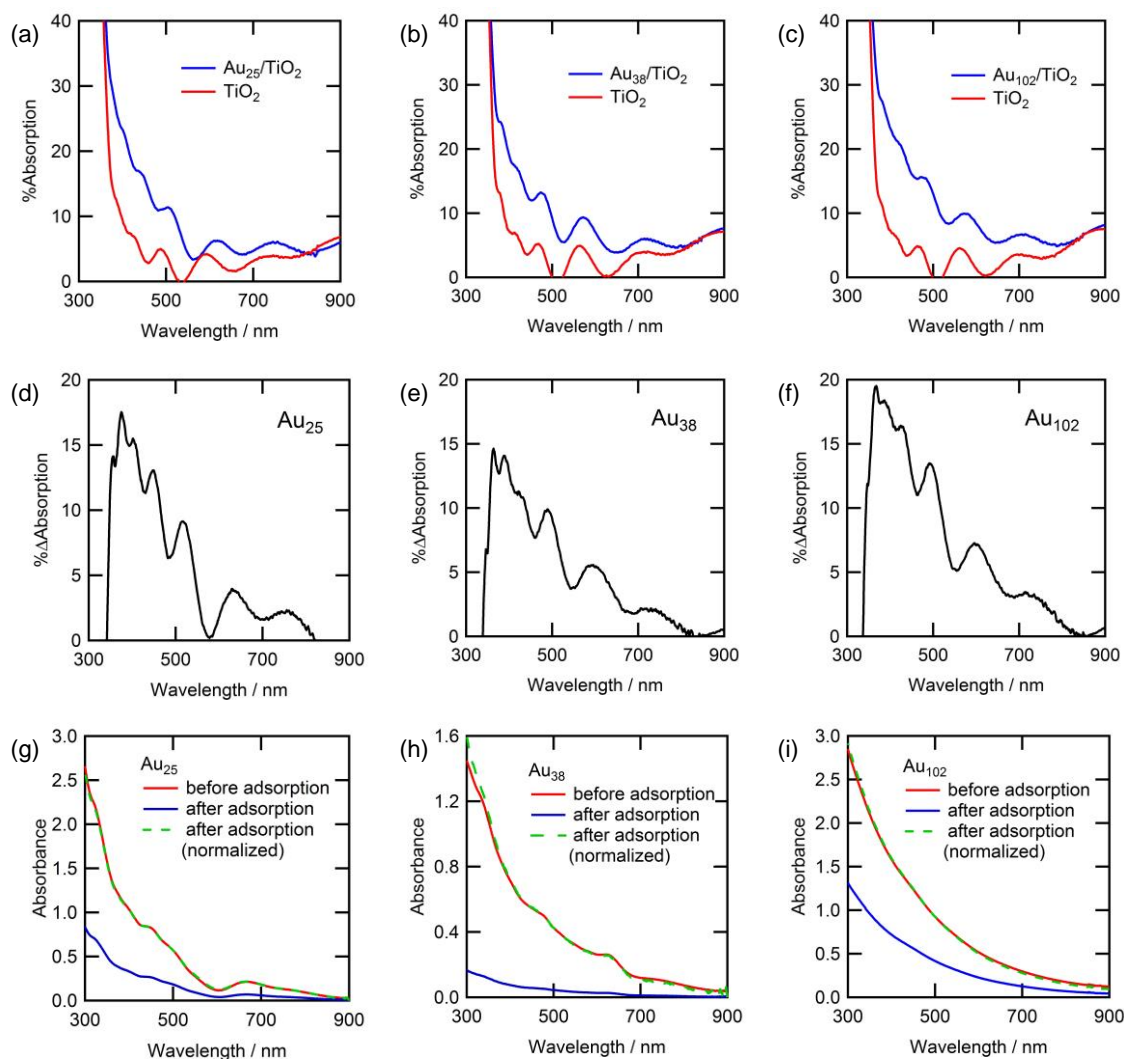


Fig. 3.7. Au<sub>25</sub>、Au<sub>38</sub>、Au<sub>102</sub> の吸着前後の TiO<sub>2</sub> 電極の(a-c)吸収スペクトルと(d-f)差スペクトル。(g) Au<sub>25</sub>、(h) Au<sub>38</sub>、(i) Au<sub>102</sub> の吸着前後のキャスト水溶液の吸収スペクトル。

一方で、Au CL が TiO<sub>2</sub> 電極に吸着して濃度が減少した分、キャストした液の吸光度が減少した(Fig. 3.7g-i)。吸着前のキャスト液の 500 nm における吸光度と等しくなるよう、吸着後の Au CL 水溶液の吸収スペクトルを規格化したところ、吸着前後の吸収スペクトル形状が一致することから、吸着させた条件(pH 5、室温、大気雰囲気)では Au CL が凝集や分解などの変性を示さないことがわかった。Au<sub>25</sub> 水溶液は吸光係数( $\epsilon = 8.8 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[10]</sup>が既知

なため、吸着前後の Au<sub>25</sub> 水溶液の濃度を決定でき、その差から TiO<sub>2</sub> 電極上の吸着密度  $5.5 \pm 1.1$  個 nm<sup>-2</sup> (n = 16)を見積もることができた。

#### 3.3.4. ヨウ化物イオン(I<sup>-</sup>)の存在下における光電流測定

ヨウ化物イオンの存在下で Au<sub>25</sub>、Au<sub>38</sub>、Au<sub>102</sub> を担持した TiO<sub>2</sub> が 460–800 nm、75 mW cm<sup>-2</sup> の可視光照射により生成した短絡光電流を Fig. 3.8a に示す。いずれの Au CL を担持した TiO<sub>2</sub> 電極も 460–800 nm の可視光照射下で光電流を生成した。Au CL を担持していない TiO<sub>2</sub> 電極が示した光電流は微小だったので(0.7 μA cm<sup>-2</sup>)、Au<sub>25</sub>、Au<sub>38</sub>、Au<sub>102</sub> が TiO<sub>2</sub> の増感剤として機能したと言える。電子ドナーの非存在下では、Au<sub>25</sub>/TiO<sub>2</sub>、Au<sub>38</sub>/TiO<sub>2</sub>、Au<sub>102</sub>/TiO<sub>2</sub> はそれぞれ 4.2 μA cm<sup>-2</sup>、2.1 μA cm<sup>-2</sup>、1.0 μA cm<sup>-2</sup> の光電流(ブランク光電流)を示した。これは、光照射下の各 Au CL/TiO<sub>2</sub> 電極が電解液中の不純物を酸化したため光電流が生成したと考えられる。一方で、ヨウ化物イオンの存在下ではそれぞれ 450 μA cm<sup>-2</sup>、70 μA cm<sup>-2</sup>、30 μA cm<sup>-2</sup> とブランクより十分に大きな光電流を生成した。これらのことから、ヨウ化物イオンから全ての Au CL の基底準位へ電子が移動したと考えられ、クラスターの基底準位がアセトニトリル中のヨウ化物イオンの電位+0.35 V vs. NHE<sup>[20]</sup>よりも正であることがわかった。

次に、各 Au CL/TiO<sub>2</sub> に単色光(FWHM 20 nm、 $1 \times 10^{14}$  photons s<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup>)を照射し、生成した光電流の作用スペクトルを測定した。Au<sub>25</sub>/TiO<sub>2</sub> および Au<sub>102</sub>/TiO<sub>2</sub> 電極が示した光電流の作用スペクトルはそれぞれの Au CL 水溶液の吸収スペクトルと形状が一致し、Au CL の光吸収に基づいて光電流を生成したことがわかった(Fig. 3.8b,d)。Au<sub>38</sub>/TiO<sub>2</sub> 電極が生成する光電流の作用スペクトルも Au<sub>38</sub> 水溶液の吸収スペクトルと形状が概ね一致したが、吸収スペクトルで見られた~630 nm のピークが作用スペクトルには見られなかった(Fig. 3.8c)。この吸収ピークは Au<sub>38</sub> の HOMO-2、HOMO-1、HOMO から LUMO、LUMO+1、LUMO+2、LUMO+3 への電子遷移が重なり合ったものであり<sup>[6]</sup>、すべての電子遷移が同じ効率で光電流生成に寄与したわけではないことが示唆される。

測定した外部量子収率(入射光子-電子変換効率 IPCE)を、電極の光吸収率のうち Au CL の寄与する部分(Fig. 3.7d-f)で割り、内部量子収率(吸収光子-電子変換効率 APCE)を計算した(Fig. 3.8e)。吸収スペクトルに光の干渉の影響が強く表れているため(Fig. 3.7d-f)、計算した APCE も波長に依存して変化した。Au<sub>25</sub>/TiO<sub>2</sub>、Au<sub>38</sub>/TiO<sub>2</sub>、Au<sub>102</sub>/TiO<sub>2</sub> はそれぞれ~40%、~5%、~1%の APCE を示した。このことから Au CL/TiO<sub>2</sub> はクラスターのサイズが小さいほど効率よく光電流を生成することがわかった。

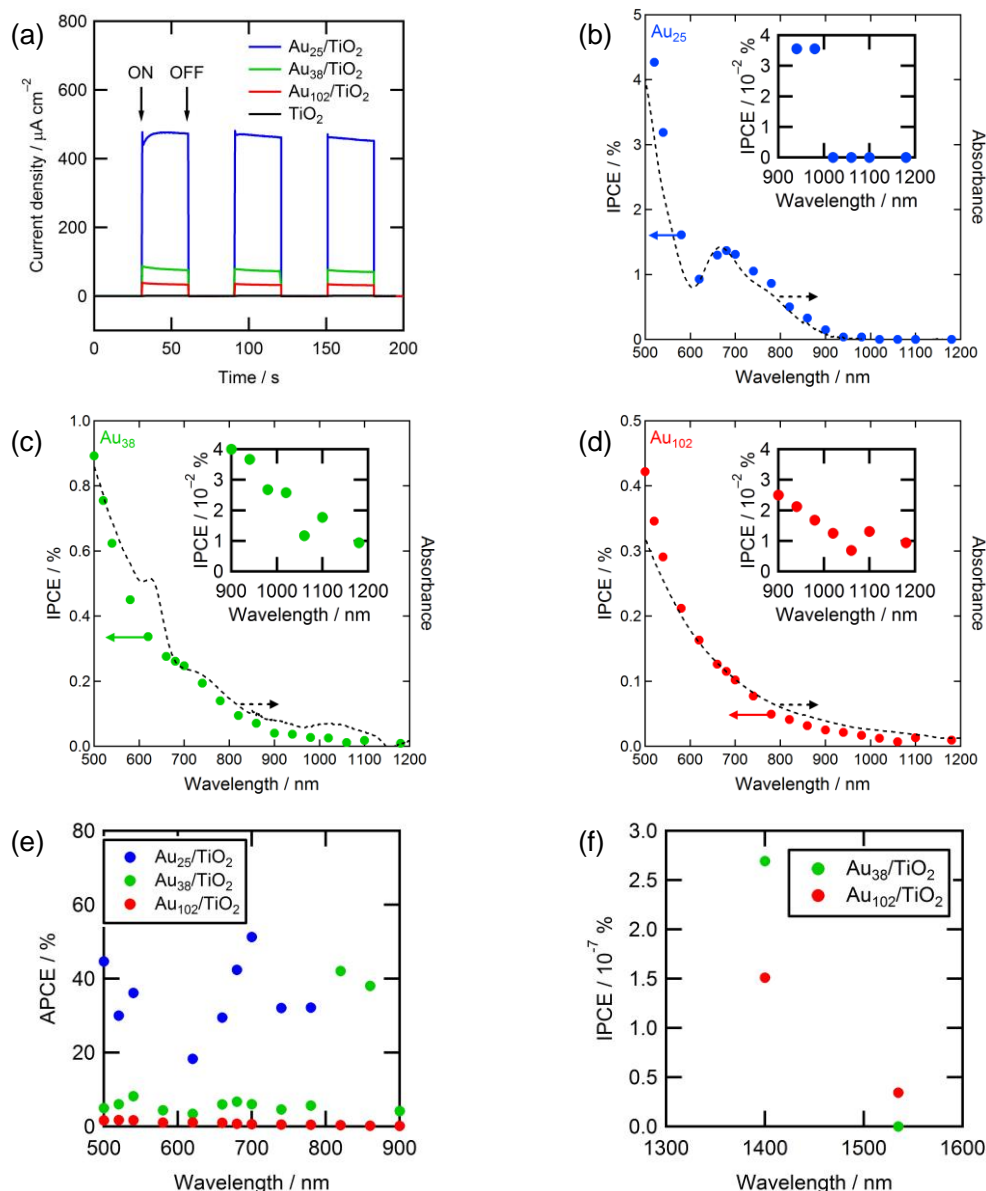


Fig. 3.8. (a) Au CL/TiO<sub>2</sub> および TiO<sub>2</sub> 電極が可視光(460–800 nm、75 mW cm<sup>-2</sup>)照射下で生成した短絡光電流。(b) Au<sub>25</sub>/TiO<sub>2</sub>、(c) Au<sub>38</sub>/TiO<sub>2</sub>、(d) Au<sub>102</sub>/TiO<sub>2</sub> が単色光(FWHM 20 nm、照射光子数  $1 \times 10^{14}$  photons cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>)照射下で生成した短絡光電流の作用スペクトルおよび各 Au CL(溶液)の吸収スペクトル(破線)、挿入図は>900 nm 領域の拡大図。(e)光電流生成の内部量子収率(吸収光子-電子変換効率 APCE)の照射波長依存性。(f)波長 1400 nm (FWHM 100 nm、 $4.6 \times 10^{19}$  photons cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>)および 1535 nm (FWHM 90 nm、 $5.2 \times 10^{19}$  photons cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>)の近赤外光照射下における Au<sub>38</sub>/TiO<sub>2</sub> 電極、Au<sub>102</sub>/TiO<sub>2</sub> 電極の光電流応答。電解液:ヨウ化リチウム(0.1 M)および過塩素酸テトラ-*n*-ブチルアンモニウム(0.1 M)を含むアセトニトリル。対極:白金担持 ITO 電極。

$\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$ はヨウ化物イオンの存在下で波長が980 nm以下の単色光を照射した場合にのみ光電流を生成した(Fig. 3.8b 挿入図)。これは~950 nmの吸収端(Fig. 3.5a)を持つ $\text{Au}_{25}$ が1000 nmより長波長の光を吸収できなかったためである。一方、 $\text{Au}_{38}/\text{TiO}_2$ と $\text{Au}_{102}/\text{TiO}_2$ は波長1180 nm以下の範囲では、どの波長の光に対しても光電流応答を示した(Fig. 3.8c,d 挿入図)。さらに長波長の光射下における $\text{Au}_{38}/\text{TiO}_2$ と $\text{Au}_{102}/\text{TiO}_2$ の光電流応答を調べたところ、1400 nm (FWHM 100 nm,  $4.6 \times 10^{19}$  photons  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ )の光照射下で $\text{Au}_{38}/\text{TiO}_2$ と $\text{Au}_{102}/\text{TiO}_2$ の両方が光電流を生成したのに対し、1535 nm (FWHM 90 nm,  $5.2 \times 10^{19}$  photons  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ )の光照射下では $\text{Au}_{102}/\text{TiO}_2$ だけが光電流を生成した(Fig. 3.8f)。 $\text{Au}_{38}$ および $\text{Au}_{102}$ の吸収端がそれぞれ1400 nm、2500 nmであることから(Fig. 3.5b,c)、 $\text{Au}_{38}/\text{TiO}_2$ が1400 nm以下の光に対してのみ応答を示し、 $\text{Au}_{102}/\text{TiO}_2$ が1400 nmおよび1535 nmの光照射下で光電流を生成したのは妥当な結果である。以上の結果より、 $\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$ と $\text{Au}_{38}/\text{TiO}_2$ はそれぞれ波長が980 nm、1400 nm以下の光に対して光電流を生成し、 $\text{Au}_{102}/\text{TiO}_2$ は波長が1535 nmの光に対しても光電流応答を示すことがわかった。これらのことから、 $\text{Au CL}/\text{TiO}_2$ はクラスターのサイズが大きくなるほど、長波長の光に対して光電流応答を示すことが明らかになった。

### 3.3.5. 光電流応答の電子ドナー依存性

次に、電子ドナーを変えて $\text{Au CL}/\text{TiO}_2$ の光電流応答を調べた。3.3.4.節で検討したヨウ化物イオン以外に Table 1 に示す式量電位が異なる6種の電子ドナーを用いた。

Table 1. 本研究で用いた電子ドナーとアセトニトリル中での式量電位。

| 電子ドナー                                       | 式量電位<br>(vs. NHE) | Ref. |
|---|-------------------|------|
| チオシアン酸イオン( $\text{SCN}^-$ )                 | +0.8 V            | 21   |
| トリエタノールアミン<br>( $\text{N}(\text{EtOH})_3$ ) | +1.1 V            | 22   |
| ヒドロキノン (HQ)                                 | +1.4 V            | 23   |
| フェノール                                       | +1.8 V            | 19   |
| ベンジルアルコール                                   | +2.2 V            | 19   |

用いた電子ドナーの電位と各 $\text{Au CL}/\text{TiO}_2$ 電極が可視光(460–800 nm,  $75 \text{ mW cm}^{-2}$ )照射下で示した光電流値の関係を Fig. 3.9 に示す。先述の通り、電子ドナーの非存在下では $\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$ 、 $\text{Au}_{38}/\text{TiO}_2$ 、 $\text{Au}_{102}/\text{TiO}_2$ はそれぞれ $4.2 \mu\text{A cm}^{-2}$ 、 $2.1 \mu\text{A cm}^{-2}$ 、 $1.0 \mu\text{A cm}^{-2}$ の光電流(ブランク光電流)を生成した。 $\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$ は、本研究で用いたいずれの電子ドナーの存在下でも、ブランクより大きな光電流を生成した。一方、 $\text{Au}_{38}/\text{TiO}_2$ は電位が+1.8 V vs. NHEより負の電子ドナー(ヨウ化物イオン、チオシアン酸イオン、トリエタノールアミン、ヒドロキノン)の存在下でブランク光電流より大きな光電流を生成した。 $\text{Au}_{102}/\text{TiO}_2$ は電位が+1.1 V vs. NHEより負の電子ドナー(ヨウ化物イオン、チオシアン酸イオン)の存在下で、ブランク光電流よ



り大きな光電流を生成した。従って  $\text{TiO}_2$  に吸着したグルタチオン保護  $\text{Au}_{25}$ 、 $\text{Au}_{38}$ 、 $\text{Au}_{102}$  の基底準位はそれぞれ +2.2 V より正、+1.4 V と +1.8 V の間、+0.8 V と +1.1 V の間 (vs. NHE) であることがわかった。

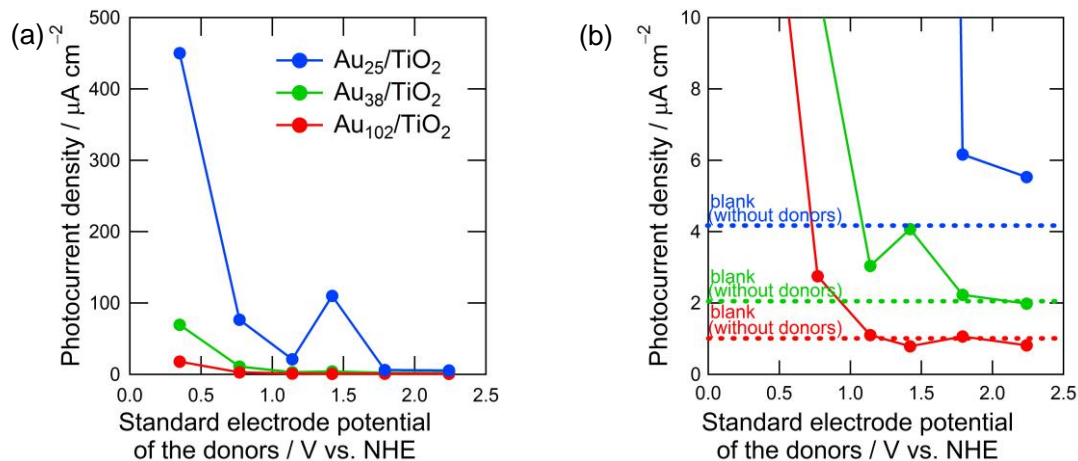


Fig. 3.9.  $\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$ 、 $\text{Au}_{38}/\text{TiO}_2$ 、 $\text{Au}_{102}/\text{TiO}_2$  が可視光(460–800 nm、 $75 \text{ mW cm}^{-2}$ )照射下で生成した短絡光電流値と用いた電子ドナーの式量電位<sup>[19–23]</sup>の関係。(b)は(a)の拡大図。破線は電子ドナーの非存在下で生成した短絡光電流値(ブランク光電流)。電解液：0.1 M の電子ドナーおよび 0.1 M の過塩素酸テトラ-*n*-ブチルアンモニウムを含むアセトニトリル。対極：白金担持 ITO 電極。

$\text{Au}_{25}$  は波長 450–600 nm の光照射下では HOMO–2 から LUMO、HOMO から LUMO+1 および LUMO+2 への電子遷移に基づいて光を吸収する。一方、波長 600 nm 以上の光照射下では HOMO–LUMO 遷移に基づいて光を吸収する(Fig. 3.10a)<sup>[3]</sup>。従って波長が 600 nm 以上の光照射下による  $\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$  の光電流応答を調べることで、電子ドナーから Au CL の HOMO への電子移動を調べることができる。 $\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$  電極が生成する光電流の作用スペクトルを測定したところ、式量電位が比較的負のヨウ化物イオン、トリエタノールアミン、ヒドロキノンを用いた場合に 600–900 nm のピークが見られた(Fig. 3.8b,3.10b,d)。一方で、電位が比較的正のフェノールおよびベンジルアルコールを用いた場合はピークが見られなかった(Fig. 3.10e,f)。このことから、 $\text{Au}_{25}$  の HOMO はヒドロキノンとフェノールの電位の間での +1.4 V–1.8 V vs. NHE に存在すると考えられる。式量電位が +0.8 V vs. NHE のチオシアン酸イオンを電子ドナーとした場合も光電流の作用スペクトルに 600–900 nm のピークが見られなかった(Fig. 3.10c)。しかし、チオシアン酸イオンより式量電位が正のトリエタノールアミンやヒドロキノンを用いた場合の作用スペクトルにピークが観測され、これらのドナーから  $\text{Au}_{25}$  の HOMO へ電子が移動したと考えられることから、チオシアン酸イオンから  $\text{Au}_{25}$  の HOMO への電子移動が起こらなかったのは熱力学的な要因ではなく、速度論的な原因により電子が移動しなかったと考えられる。チオシアン酸イオンが非プロトン性溶媒中で酸化される場合、その濃度や酸化電位によっては電解重合し、生成したポ



リマーが電極に付着して電子移動を妨げることがあると報告されている<sup>[24]</sup>。本研究においても電解重合した(SCN)<sub>x</sub>がAu<sub>25</sub>/TiO<sub>2</sub>に付着して電流生成を妨げた可能性が考えられる。

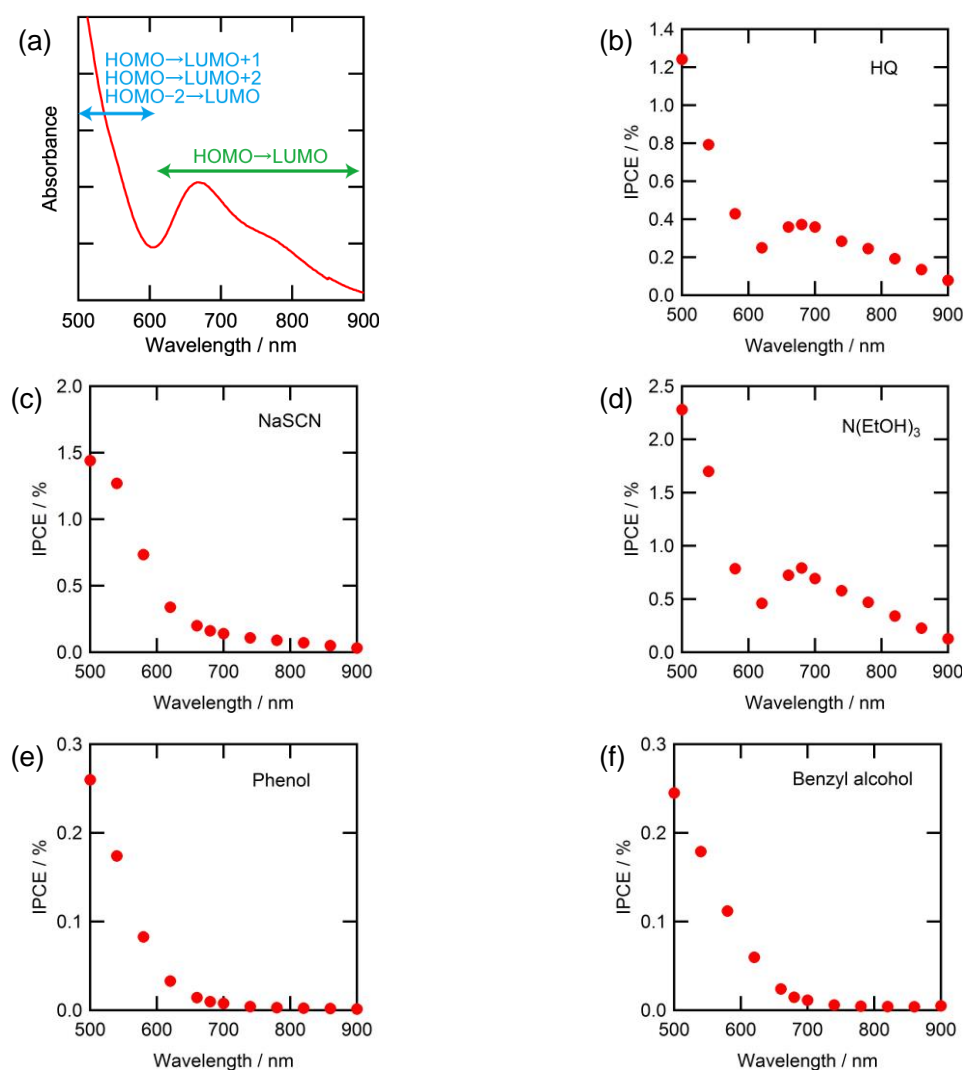


Fig. 3.10. (a) Au<sub>25</sub> 水溶液の吸収スペクトルと電子遷移の関係。(b)ヒドロキノン、(c)チオシアン酸イオン、(d)トリエタノールアミン、(e)フェノール、(f)ベンジルアルコールの存在下で Au<sub>25</sub>/TiO<sub>2</sub> 電極が単色光照射(FWHM 10 nm、 $6 \times 10^{15}$  photons cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>、トリエタノールアミンを用いた場合はドナーの拡散律速の影響が見られたため  $1 \times 10^{14}$  photons cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> に強度を下げた)により生成した短絡光電流の作用スペクトル。電解液:0.1 M の電子ドナーおよび0.1 M の過塩素酸テトラ-*n*-ブチルアンモニウムを含むアセトニトリル。対極:白金担持 ITO 電極。

### 3.3.6. 光電流応答に基づく Au CL の電子構造解析

Au<sub>25</sub> の HOMO、HOMO-2 がそれぞれ+1.4 V と+1.8 V の間、2.2 V より正(vs. NHE)にあり、Au<sub>38</sub> および Au<sub>102</sub> の HOMO がそれぞれ+1.4 V と+1.8 V の間、+0.8 V と+1.1 V の間(vs. NHE)にあることが光電流応答から明らかになった。Au<sub>25</sub> の HOMO-LUMO 遷移が 600–950 nm (2.1–1.3 eV)に広がることから(Fig. 3.10a)、HOMO 上端-LUMO 下端およびHOMO 下端-LUMO 上端のエネルギー差がそれぞれ 1.3 eV、2.1 eV と考えられる。一方、HOMO-2-LUMO 遷移が波長 600 nm 以下の光照射で誘起されるので、HOMO-2 上端-LUMO 下端のエネルギー差は 2.1 eV である。従って、Au<sub>25</sub> の電子軌道には 0.4 V 程度の広がりがあると考えられる。Au<sub>38</sub> および Au<sub>102</sub> の軌道の広がりも同程度と考え、さらに、Au<sub>25</sub>、Au<sub>38</sub>、Au<sub>102</sub> の吸収端から見積もった HOMO-LUMO エネルギーギャップ 1.3 eV、0.9 eV、0.5 eV を加えることで各クラスターの LUMO の準位を決定できた(Au<sub>25</sub>、Au<sub>38</sub>、Au<sub>102</sub> それぞれ-0.3→+0.1 V、+0.1→+0.5 V、-0.1→+0.3 V vs. NHE、Fig. 3.11)。Au<sub>25</sub>/TiO<sub>2</sub> および Au<sub>38</sub>/TiO<sub>2</sub> はクラスターの吸収端まで長波長の光電流応答が見られたため、HOMO-LUMO 遷移に基づいた光電流応答が行われたと考えられ、LUMO から TiO<sub>2</sub> 伝導帯への電子が注入したと言えるが、TiO<sub>2</sub> 伝導帯のフラットバンド電位が+0.1 V vs. NHE であり、Au<sub>38</sub> の LUMO の電位より負になった。これは、用いた電子ドナーの電位の間隔が 0.3–0.4 V であるため、Au CL の電子準位に同程度の誤差があり得ることや、Au<sub>38</sub> の励起電子が TiO<sub>2</sub> のショットキー障壁をトンネルしたことが原因と考えられる。以上のようにして、Au<sub>25</sub>、Au<sub>38</sub>、Au<sub>102</sub> の電子構造を決定することができた。

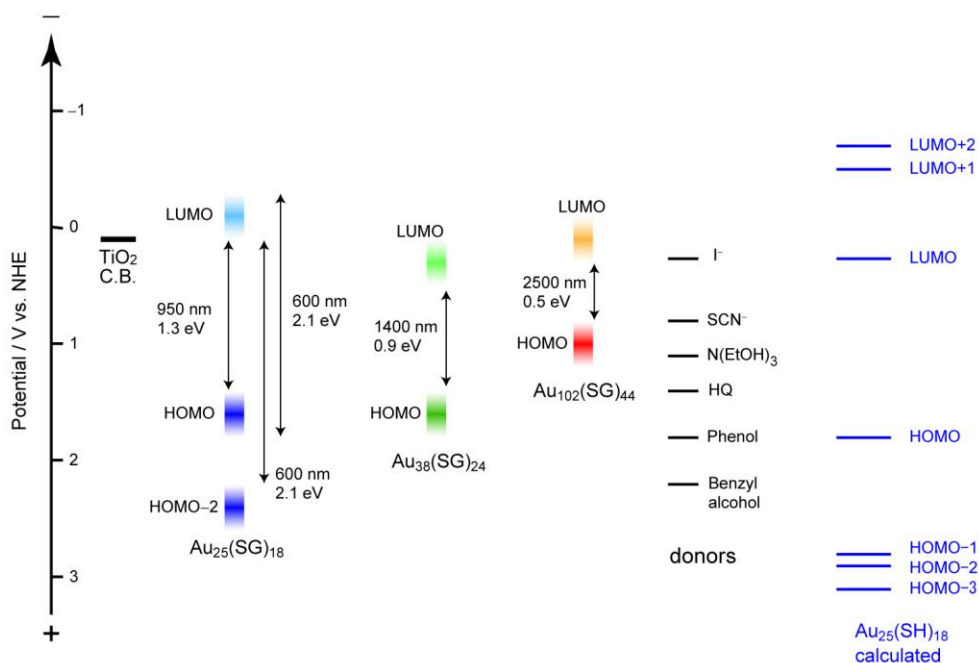


Fig. 3.11. 本研究で Au CL/TiO<sub>2</sub> の光電流応答に基づいて決定した Au CL の電子準位と既報<sup>[3]</sup>で示された密度汎関数法による真空中の Au<sub>25</sub>(SH)<sub>18</sub> の電子準位。

本研究で決定した  $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$  の電子準位を既報で密度汎関数法によって決定された真空中の  $\text{Au}_{25}(\text{SH})_{18}$  の電子構造<sup>[3]</sup>と比較したところ、0.2–0.9 V の違いがあったが、これは、保護剤や溶媒の違いによる電位のシフトが原因と考えられる。

### 3.4. 結論

本研究では  $\text{Au CL}/\text{TiO}_2$  の光電流生成において、クラスターサイズの効果を検討した。また、電子ドナーに対する依存性を検討することで、 $\text{TiO}_2$  に担持された  $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$ 、 $\text{Au}_{38}(\text{SG})_{24}$ 、 $\text{Au}_{102}(\text{SG})_{44}$  の電子構造を決定した。

$\text{Au}_{25}$ 、 $\text{Au}_{38}$ 、 $\text{Au}_{102}$  を担持した  $\text{TiO}_2$  電極は、ヨウ化物イオンの存在下で内部量子収率~40%。~5%。~1%で光電流を生成し、クラスターサイズが小さいほど効率よく光電流を生成することがわかった。また、クラスターサイズが小さいほど  $\text{Au CL}/\text{TiO}_2$  は電位が正の電子ドナーを光触媒酸化でき、強い酸化力をもつことがわかった。

一方、大きいクラスターを担持した  $\text{TiO}_2$  は、式量電位が比較的負の電子ドナーを選択的に酸化することが可能である。また、クラスターが大きいほど長波長の光を吸収できるため、 $\text{Au CL}/\text{TiO}_2$  が長波長の光を利用して光電流を生成できることがわかった。

さらに、電位の異なる電子ドナーの存在下における光電流応答を調べたことで、 $\text{Au}_{25}$ 、 $\text{Au}_{38}$ 、 $\text{Au}_{102}$  のフェルミ準位近傍の電子構造を決定することができた。本研究は、酸化物半導体に化学的に吸着できる親水性保護剤を持つ  $\text{Au CL}$  の電子構造を決定した初めての例であり、今後の  $\text{Au CL}$  担持酸化物半導体デバイスの開発に当たり、重要な知見となることが期待される。

### 3.5. 参考文献

- 1 N. Sakai and T. Tatsuma, *Adv. Mater.*, **2010**, 22, 3185.
- 2 R. W. Murray, *Chem. Rev.*, **2008**, 108, 2688.
- 3 M. Zhu, C. M. Aikens, F. J. Hollander, G. C. Schatz, and R. Jin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 5883.
- 4 C. M. Aikens, *J. Phys. Chem. A*, **2009**, 113, 10811.
- 5 C. M. Aikens, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 19797.
- 6 O. Lopez-Acevedo, H. Tsunoyama, T. Tsukuda, H. Häkkinen, and C. M. Aikens, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 8210.
- 7 E. Hulkko, O. Lopez-Acevedo, J. Koivisto, Y. Levi-Kalisman, R. D. Kornberg, M. Pettersson, and H. Häkkinen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 3752.
- 8 J. Koivisto, S. Malola, C. Kumara, A. Dass, H. Häkkinen, and M. Pettersson, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2012**, 3, 3076.
- 9 K. Kimura, N. Sugimoto, S. Sato, H. Yao, Y. Negishi, and T. Tsukuda, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 14076.
- 10 Y. Negishi, K. Nobusada, and T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 5261.
- 11 T. Tsukuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2012**, 85, 151.
- 12 H. Qian, Y. Zhu, and R. Jin, *ACS Nano*, **2009**, 3, 3795.
- 13 Y. Levi-Kalisman, P. D. Jadzinsky, N. Kalisman, H. Tsunoyama, T. Tsukuda, D. A. Bushnell, and R. D. Kornberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 2976.
- 14 S. Chen, R. S. Ingram, M. J. Hostetler, J. J. Pietron, R. W. Murray, T. G. Schaaff, J. T. Khoury, M. M. Alvarez, and R. L. Whetten, *Science*, **1998**, 280, 2098.
- 15 H. Tsunoyama, P. Nickut, Y. Negishi, K. Al-Shamery, Y. Matsumoto, and T. Tsukuda, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 4153.
- 16 Y. Shichibu, Y. Negishi, H. Tsunoyama, M. Kanehara, T. Teranishi, and T. Tsukuda, *Small*, **2007**, 3, 835.
- 17 D. Lee, R. L. Donkers, G. Wang, A. S. Harper, and R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 6193.
- 18 H. Qian, M. Zhu, U. N. Andersen, and R. Jin, *J. Phys. Chem. A*, **2009**, 113, 4281.
- 19 D. T. Sawyer, A. Sobkowiak, and J. L. Roberts Jr, *Electrochemistry for Chemists*, John Wiley & Sons Inc., New York, 2nd edn, **1995**.
- 20 J. Datta, A. Bhattacharya, and K. K. Kundu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1988**, 61, 1735.
- 21 G. Oskam, B. V. Bergeron, G. J. Meyer, and P. C. Searson, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 6867.
- 22 G. Ruiz, F. Rodriguez-Nieto, E. Wolcan, and M. R. Féliz, *J. Photochem. Photobiol., A*, **1997**, 107, 47.

- 23 M. D. Stallings, M. M. Morrison, and D. T. Sawyer, *Inorg. Chem.*, **1981**, 20, 2655.
- 24 G. A. Bowmaker, P. A. Kilmartin, and G. A. Wright, *J. Solid State Electrochem.*, **1999**, 3, 163.

## 第 4 章

# Au CL/TiO<sub>2</sub> の光機能の プラズモン共鳴による改善

## 4.1. 緒言

第1章で述べた通り、直径~2 nm 以下、構成原子数~250 個以下の金属クラスター(CL)は量子サイズ効果に基づき離散的な電子準位をとり、準位間の遷移によって可視~近赤外域の光を吸収する<sup>[1-3]</sup>。当研究室では Au CL を担持した TiO<sub>2</sub> 電極が適切な電子ドナー存在下で可視光および近赤外光に対する光電変換特性を示すことを見出した<sup>[4]</sup>。さらに本研究において、Au CL 担持 TiO<sub>2</sub> が可視光および近赤外光下において光触媒として機能することも示した(第2章)。Au<sub>25</sub>(SG)<sub>18</sub>、Au<sub>38</sub>(SG)<sub>24</sub>、Au<sub>102</sub>(SG)<sub>44</sub> を担持した TiO<sub>2</sub> 電極の光電流応答についても調べ、小さな Au CL を担持した TiO<sub>2</sub> は高い内部量子収率で光電流を生成し、強い光触媒酸化力を示すことと、大きな Au CL を担持した TiO<sub>2</sub> は長波長の光を利用でき、酸化力が弱いため式量電位が比較的負の電子ドナーを選択的に酸化できることを明らかにした(第3章)。

Au CL/TiO<sub>2</sub> は最大で~60%の内部量子収率(吸収光子-電子変換効率 APCE)(本研究開始時。多孔性 TiO<sub>2</sub> 膜の下地に緻密な TiO<sub>2</sub> 膜を導入して ITO から電解液への逆電子移動を抑制するなどの工夫によって現在は~80%)を示したが、外部量子収率(入射光子-電子変換効率 IPCE)は~14% (460 nm 単色光照射時)と低い<sup>[4]</sup>。これは、Au CL の光吸収(吸光係数 $\epsilon \sim 10^4\text{--}10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ <sup>[2,5]</sup>)が小さいためと考えられる。電極の光吸収を増やすため多孔性 TiO<sub>2</sub> の膜厚を増やし、Au CL を多量に固定化したのでは、TiO<sub>2</sub> 多孔膜中における電子の輸送や、細孔内におけるドナーやその酸化体、支持電解質イオンなどの輸送が円滑に進まず、光電変換においては内部抵抗の増加、すなわちフィルファクターの低下に結びつくと考えられる。

このような問題を解決するため、本研究では Au CL/TiO<sub>2</sub> 電極に光捕集アンテナとして直径数十 nm の金ナノ粒子(Au NP)を導入した。1.3節に述べたように、直径数十から数百 nm の貴金属ナノ粒子は、局在表面プラズモン共鳴(LSPR)に基づいて強い光吸収を示す(吸光係数 $\epsilon \sim 10^9\text{--}10^{12} \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ <sup>[6]</sup>)。この時ナノ粒子周囲に発生する局在電場が近傍の色素や半導体を励起することから、表面増強ラマン散乱(SERS)<sup>[7]</sup>、蛍光増強<sup>[8]</sup>、光触媒反応の増強<sup>[9-12]</sup>、太陽電池の光電流の増強<sup>[13-15]</sup>などへの応用が研究され始めている。

本研究では、LSPR を示す Au NP を導入することにより Au CL/TiO<sub>2</sub> 電極の光吸収を増強し、光電変換特性を改善することを目的とした。さらに、Au<sub>25</sub>(SG)<sub>18</sub>、Au<sub>38</sub>(SG)<sub>24</sub>、Au<sub>102</sub>(SG)<sub>44</sub> を用いて、増強係数の Au CL サイズ依存性について調べた。こうして、Au CL と Au NP を組み合わせた Au CL-NP 複合システムの開発・最適化を行った。

## 4.2. 実験

### 4.2.1. Au<sub>25</sub>、Au<sub>38</sub>、Au<sub>102</sub> クラスターの合成

Au<sub>25</sub>(SG)<sub>18</sub> (以降は Au<sub>25</sub> と略称する)は第2章 2.2.1節と同じ方法で合成した。Au<sub>38</sub>(SG)<sub>24</sub> および Au<sub>102</sub>(SG)<sub>44</sub> (以降は Au<sub>38</sub>、Au<sub>102</sub> と略称する)は第3章 3.2.2節と同じ方法で合成した。

#### 4.2.2. ITO/Au NP/TiO<sub>2</sub>/Au CL 電極および ITO/TiO<sub>2</sub>/Au CL 電極の作製

本研究では、Fig. 4.1 に示す ITO/Au NP/TiO<sub>2</sub>/Au CL 電極と ITO/TiO<sub>2</sub>/Au CL 電極を作製し、可視光照射下の光電流応答を比較した。1.2 cm × 4.0 cm あるいは 1.2 cm × 3.0 cm の大きさに切った平滑 ITO 被覆ガラス基板(ITO 厚さ 190 nm、倉本製作所)に真空蒸着機(VPC-260F、ULVAC)を用いて金を蒸着した(ITO/Au)。金の蒸着速度は 0.02 nm s<sup>-1</sup> で一定になるよう水晶発振式成膜コントローラ(CRTM-6000、ULVAC)でモニタリングしながら行い、10 nm 厚の金を蒸着した。ITO/Au 基板をホットプレートにより 500 °C で 1 h 加熱することで蒸着した金薄膜から Au NP を作製した(ITO/Au NP)。基板の加熱(500 °C)を続けたまま TiO<sub>2</sub> 前駆体溶液を距離 25 cm、60°の角度で 0.12 MPaG で 1.0 秒間吹き付け(Fig. 4.2)、さらに 30 分間加熱を続けることで TiO<sub>2</sub> を製膜した(ITO/Au NP/TiO<sub>2</sub>)。なお、光電流測定において回路につながるための ITO 電極が露出した部分を残すために、溶液噴霧時に基板の一部をアルミホイルで包んだステンレス板でマスキングした。ここで TiO<sub>2</sub> 前駆体溶液には、titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate)の 2-プロパノール溶液を用いた。溶液の濃度や噴霧回数を変えることで異なる膜厚の TiO<sub>2</sub> 被覆を行った。金を蒸着していない平滑 ITO 基板でも同様に TiO<sub>2</sub> 被覆を行い、これらを一晩以上ブラックライト(~0.11 mW cm<sup>-2</sup>)下で保存した後、Au CL を吸着させた。マスキングテープを用いて、作製した ITO/Au NP/TiO<sub>2</sub> 基板、ITO/TiO<sub>2</sub> 基板の面積 1.2 cm × 2.5 cm 分(電極の長さが 3.0 cm の場合は 1.2 cm × 2.0 cm 分)に Au CL 水溶液を 200 μL(電極の長さが 3.0 cm の場合は 160 μL)をキャストし、常温、遮光した状態で密閉容器内に 2 h 静置した。第 1 章 1.2.1.節で述べたが、キャスト液の pH が 2-6 の条件では、グルタチオンが酸解離して負に帯電した Au CL と、プロトン化により正に帯電した TiO<sub>2</sub> 表面が静電的に結合する。合成した Au<sub>25</sub> 水溶液の pH は 3.3 であったため、pH を調整することなくそのまま TiO<sub>2</sub> 表面に吸着させた。670 nm における吸光係数  $\epsilon = 8.8 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ <sup>[2]</sup>を用いて見積もった Au<sub>25</sub> のキャスト液の濃度は  $\sim 2 \times 10^{-5} \text{ M}$  であった。グルタチオンで保護された Au<sub>38</sub> および Au<sub>102</sub> 水溶液は吸光係数が報告されていないため、キャスト液の濃度を決定することができなかったが、分離ゲルから抽出した Au<sub>38</sub> および Au<sub>102</sub> 水溶液を 300 nm における吸光度がそれぞれ ~0.4、~1.8 になるように純水で希釈し、酢酸を加えて pH を 5 に調整して TiO<sub>2</sub> 表面にキャストした。Au CL を TiO<sub>2</sub> に吸着した後、電極を純水で洗浄し、エアードスターにより乾燥させた(ITO/Au NP/TiO<sub>2</sub>/Au CL 電極、ITO/TiO<sub>2</sub>/Au CL 電極)。



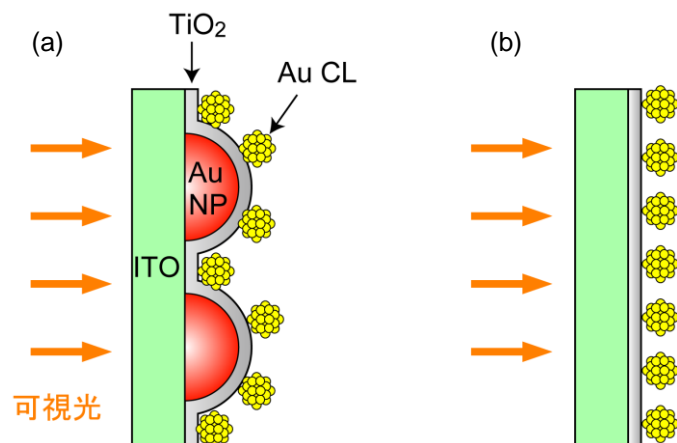


Fig. 4.1. (a) ITO/Au NP/TiO<sub>2</sub>/Au CL 電極および(b) ITO/TiO<sub>2</sub>/Au CL 電極の模式図。

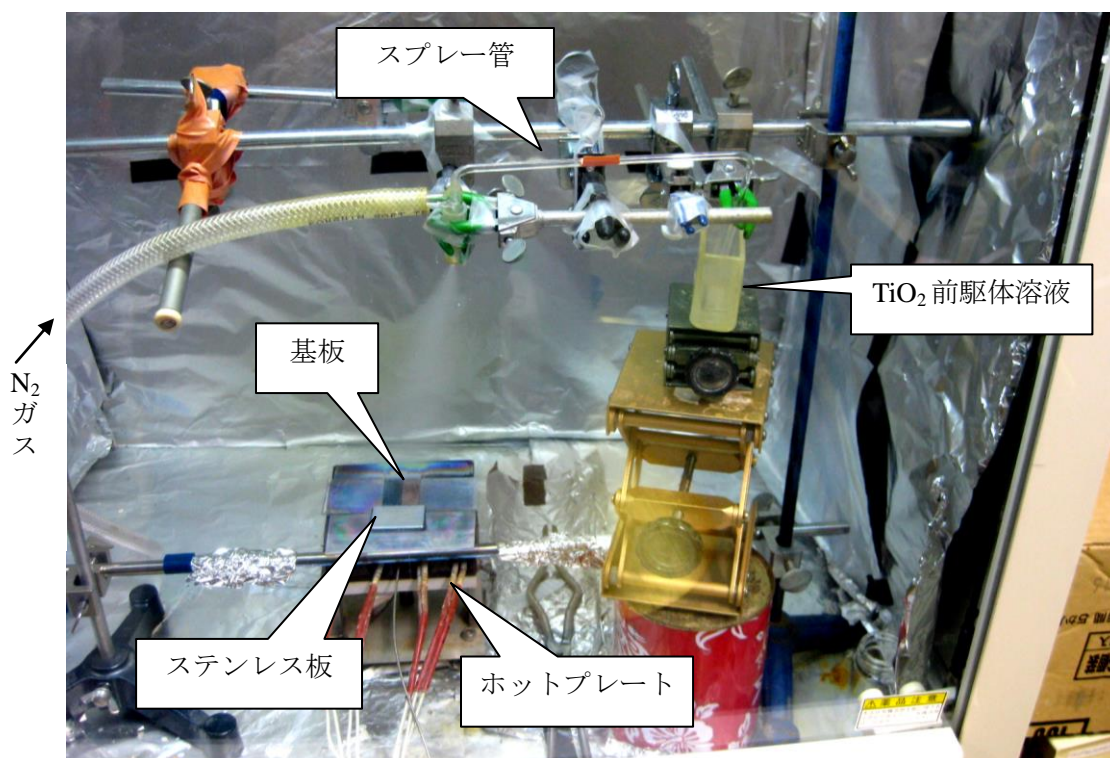


Fig. 4.2. スプレーパイロリシスのセットアップ。ホットプレートの設定温度が 600 °C の時、基板温度は 500 °C であることを非接触放射温度計(IT-550、堀場製作所)により確かめた。

#### 4.2.3. 光電流測定

1.2 cm × 2.0 cm の大きさに切った ITO 被覆ガラス基板(ITO 厚み~150 nm、シート抵抗 10 Ω cm<sup>-2</sup>、甲子光学工業)に 10 秒間スパッタリング(E-1030、日立)することにより白金ナノ粒子を担持させて対極として用い、作製した ITO/Au NP/TiO<sub>2</sub>/Au CL 電極および ITO/TiO<sub>2</sub>/Au CL 電極の光電気化学測定を行った。電解液には 0.1 M の電子ドナー(ヒドロキノンあるいは

ヨウ化リチウム)と、支持電解質として 0.1 M の過塩素酸テトラ-*n*-ブチルアンモニウムをとともに溶解したアセトニトリルを窒素バブリングにより脱酸素して用いた。5 mm 角の正方形あるいは直径 5 mm の円形の穴を空けた大きさ 1.2 cm × 1.2 cm の 50 μm 厚ハイミランフィルム(#1652、Du Pont-Mitsui Polychemicals)をスペーサーに用い、作用電極と対極の間に挟んで 120 °C に加熱したホットプレートに押し付けることで熱融着した(Fig. 4.3)。対極には予めドリルで 0.8 mmφの穴をあけており、サンドイッチセルを作製した後、穴に電解液を滴下して真空引きを行うことにより電解液をセル内部に導入した。最後に対極の穴をハイミランフィルムで塞ぎ、熱融着してセルを密封した。このサンドイッチセルではスペーサーに空けた穴の部分がセルの構造になるため、電極面積は 0.25 cm<sup>2</sup> (スペーサーの穴が 5 cm 角の正方形の場合)あるいは 0.20 cm<sup>2</sup> (スペーサーの穴が直径 5 mm の円形の場合)である。

サンドイッチセルをポテンショスタット(1280C、Solartron)に接続し、可視光を照射して光電気化学測定を行った。光源は Xe ランプ(LAX-102、Asahi Spectra)にシャープカットフィルター(λ > 480 nm、SCF-25C-48Y、Sigma Koki)あるいはバンドパスフィルター(半値幅 FWHM 10 nm、Asahi Spectra)を装着して用いた。

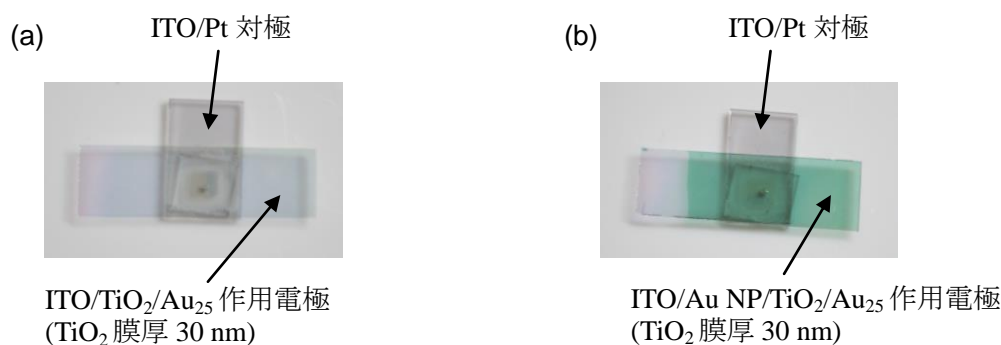


Fig. 4.3. サンドイッチセルの写真(作用電極：(a) ITO/TiO<sub>2</sub>/Au<sub>25</sub>、(b) ITO/TiO<sub>2</sub>/Au NP/Au<sub>25</sub>)。

#### 4.2.4. 結合誘導プラズマ質量分析(ICP-MS)による電極表面の Au CL 吸着量の評価

ITO/Au NP/TiO<sub>2</sub> 電極は Au NP による凹凸の影響で、ITO/TiO<sub>2</sub> 電極よりも大きな表面積を持つため、両方の電極表面の Au CL の吸着量が違う可能性が考えられる。そこで、電極表面の Au CL を脱離させて ICP-MS により定量した。マスキングテープを用いて ITO/TiO<sub>2</sub>/Au CL および ITO/Au NP/TiO<sub>2</sub>/Au CL 電極表面の 0.5 cm × 1.0 cm 分に 0.05 M の NaOH 水溶液(pH 12)を 50 μL キャストして 4 h 静置した。先述の通り、Au CL は酸解離した保護剤のグルタチオンを介して TiO<sub>2</sub> 表面と静電的に結合しているが、pH > 6 の条件では酸解離したグルタチオンおよび TiO<sub>2</sub> 表面がともに負に帯電するため静電反発して TiO<sub>2</sub> 表面から脱離する。この手法は色素増感太陽電池において有機色素を脱離させる時にも用いられている<sup>[16]</sup>。その後、NaOH 水溶液に含まれる Au 原子の濃度を ICP-MS 装置(SPQ9000、日立ハイテクサイエンス)によって定量し、Au CL の構成原子数で割ることで水溶液中の Au CL 濃度を決定し、

電極表面の Au CL の吸着量を見積もった。

### 4.3. 結果と考察

#### 4.3.1. ITO/Au NP/TiO<sub>2</sub>/Au CL 電極および ITO/TiO<sub>2</sub>/Au CL 電極の作製

##### 4.3.1.1. Au NP の観察

ITO 基板に金を蒸着し、500 °C で加熱する前後の吸収スペクトルを Fig.4.4a に示す。加熱後には、加熱前の ITO/Au 電極には見られなかった波長 626 nm の吸収ピークが見られたことから、LSPR を示すサイズの Au NP が形成され、ITO/Au NP になったと考えられる。

ITO/Au NP 電極の表面を原子間力顕微鏡(AFM、NanoNavi Station、日立ハイテクサイエンス)によって観察したところ、Au NP が多数観察された(Fig. 4.4b)。Au NP は密度  $2.5 \times 10^{10}$  個  $\text{cm}^{-2}$  で分布し、粒径の幅、粒子の高さはそれぞれ  $42.3 \pm 17.6$  nm (チップサイズの効果はモルフロジーフィルターにより補正)、 $14.6 \pm 5.4$  nm ( $n = 37$ )であった(Fig. 4.4c,d)。以上の結果から、LSPR を示す Au NP が平滑 ITO 基板上に生成されていることが確認された。

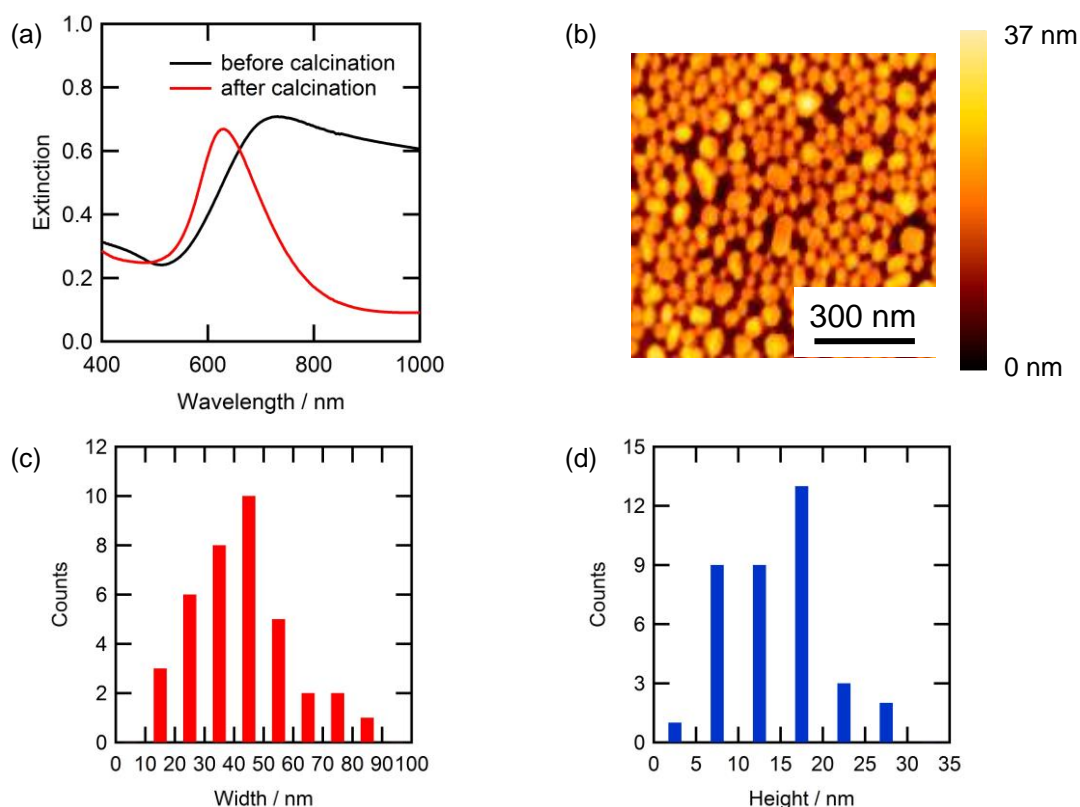


Fig. 4.4. (a) 500 °C の加熱前後の ITO/Au 電極の吸収スペクトルと(b)加熱により生成した ITO/Au NP 電極の表面 AFM 観察画像。観察された Au NP の(c)幅および(d)高さのヒストグラム。

#### 4.3.1.2. TiO<sub>2</sub> 膜厚の測定

ITO/Au NP 電極や ITO 電極を TiO<sub>2</sub> で被覆する際、1.6、2.0、2.7、3.9、7.5、13.6 wt% の TiO<sub>2</sub> 前駆体溶液(titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate))を 1 秒間、1 回噴霧あるいは 13.6 wt% の前駆体溶液を 60 秒間隔で 3 回噴霧することで膜厚の異なる TiO<sub>2</sub> 膜を製膜した(スプレーパイロリシス法<sup>[17-19]</sup>)。最終的に作製した ITO/Au NP/TiO<sub>2</sub>/Au<sub>25</sub> 電極および ITO/TiO<sub>2</sub>/Au<sub>25</sub> 電極の断面を走査型電子顕微鏡(SEM、JSM-7500FA、JEOL)で観察することにより、TiO<sub>2</sub> 膜の厚みを評価した。代表して 7.5 wt% の前駆体溶液を用いて作製した ITO/Au NP/TiO<sub>2</sub>/Au<sub>25</sub> 電極および ITO/TiO<sub>2</sub>/Au<sub>25</sub> 電極の断面観察像を Fig. 4.5 に示す。ITO/Au NP/TiO<sub>2</sub>/Au<sub>25</sub> 電極の断面像からは、直径~40 nm の半球状の Au NP が TiO<sub>2</sub> に被覆されているのが観察された。また、Au NP の凹凸により TiO<sub>2</sub> 膜表面にも凹凸ができていたことがわかった。ITO/TiO<sub>2</sub>/Au<sub>25</sub> 電極の断面像からも、TiO<sub>2</sub> 薄膜が確認され、さらにその膜厚を~24 nm と見積もることができた。なお、直径が 2 nm 以下の Au<sub>25</sub> は SEM の分解能では観察できなかった。

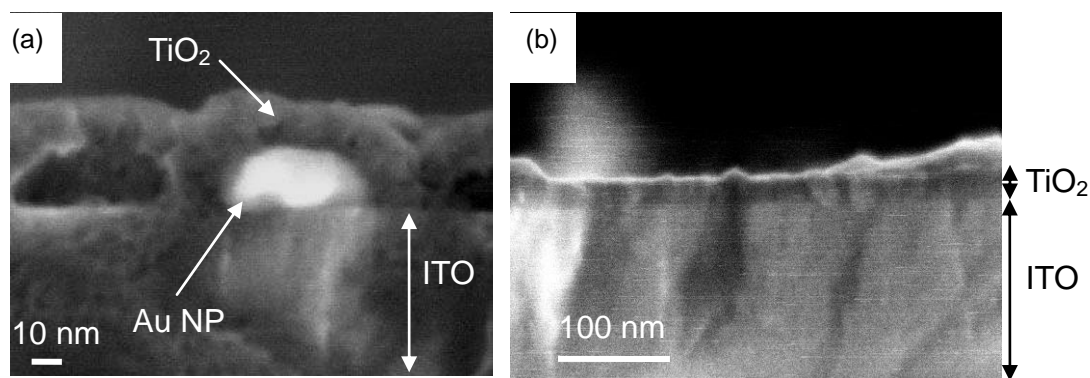


Fig. 4.5. 7.5 wt% の TiO<sub>2</sub> 前駆体溶液を用いて作製した(a) ITO/Au NP/TiO<sub>2</sub>/Au<sub>25</sub> 電極および(b) ITO/TiO<sub>2</sub>/Au<sub>25</sub> 電極の断面 SEM 観察像。

異なる前駆体溶液濃度あるいは噴霧回数によって作製した ITO/TiO<sub>2</sub>/Au<sub>25</sub> 電極も同様に断面 SEM 像から TiO<sub>2</sub> 膜厚を見積もった。ITO/Au NP/TiO<sub>2</sub>/Au<sub>25</sub> 電極の断面 SEM 像では、観察される Au NP が切断した断面に完全に露出しているとは限らず、膜厚の測定が困難な場合があるため、Au NP を含まない ITO/TiO<sub>2</sub>/Au<sub>25</sub> 電極から TiO<sub>2</sub> の膜厚を見積もった。前駆体溶液の濃度と TiO<sub>2</sub> 膜厚の関係を Fig. 4.6 に示す。ただし、最も濃度の低い 1.6 wt% の溶液を用いて作製した ITO/TiO<sub>2</sub>/Au<sub>25</sub> 電極の TiO<sub>2</sub> 膜は薄すぎて観察できなかったため、代わりに ITO/Au NP/TiO<sub>2</sub>/Au<sub>25</sub> 電極の TiO<sub>2</sub> 膜厚を採用した。なお、13.6 wt% の前駆体溶液を 3 回噴霧した場合、膜厚 106 nm の TiO<sub>2</sub> 膜ができた。なお、この方法で作製した TiO<sub>2</sub> の膜厚には~30% のばらつきがある<sup>[18,19]</sup>。

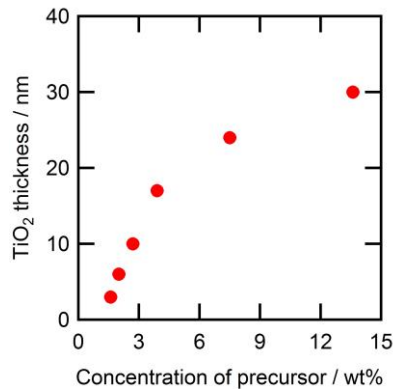


Fig. 4.6. 前駆体溶液の濃度とスプレーパイロリシス法で作製した TiO<sub>2</sub> 膜厚の関係。

#### 4.3.1.3. Au CL 吸着量の評価

Au NP の導入により ITO/Au NP/TiO<sub>2</sub>/Au<sub>25</sub> 電極の表面に凹凸ができていたことが電極の断面を観察することで、明らかになった(Fig. 4.5a)。ITO/Au NP/TiO<sub>2</sub>/Au CL 電極と ITO/TiO<sub>2</sub>/Au CL 電極の表面積が異なれば、両者の Au CL の吸着量も異なる可能性が考えられる。そこで、Au CL を吸着させる前の ITO/Au NP/TiO<sub>2</sub> 電極および ITO/TiO<sub>2</sub> 電極の表面を AFM で観察し、表面積を測定した。断面 SEM を観察した時と同様に ITO/Au NP/TiO<sub>2</sub> 電極の表面には Au NP によるものと思われる凹凸が見られた(Fig. 4.7a)。一方で Au NP のない ITO/TiO<sub>2</sub> 電極は平滑だった(Fig. 4.7b)。各電極の表面積比(S ratio、単位投影面積当たりの実際の表面積)を TiO<sub>2</sub> 膜厚に対してプロットすると Fig. 4.8 のようになった。Au NP を含む電極の表面積は Au NP の無い電極に対して 1.0–1.2 倍の表面積を持つことがわかった。従って、仮に表面積の違いにより ITO/Au NP/TiO<sub>2</sub>/Au CL 電極と ITO/TiO<sub>2</sub>/Au CL 電極で Au CL の吸着量が異なるとしてもその違いは最大で 1.2 倍だと考えられる。また、TiO<sub>2</sub> 膜厚が 17 nm 以上の場合、TiO<sub>2</sub> 膜が厚くなるほど Au NP を導入した電極の表面積が減少し、Au NP による凹凸が軽減されることがわかった。



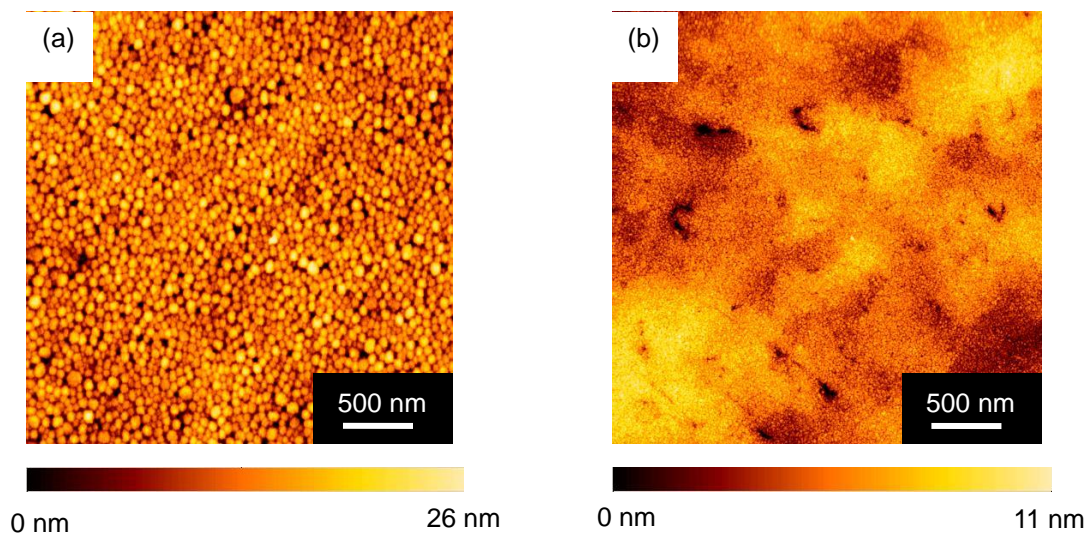


Fig. 4.7. AFMにより観察した(a)ITO/Au NP/TiO<sub>2</sub>電極と(b)ITO/TiO<sub>2</sub>電極の表面形状(TiO<sub>2</sub>膜厚はいずれも24 nm)。

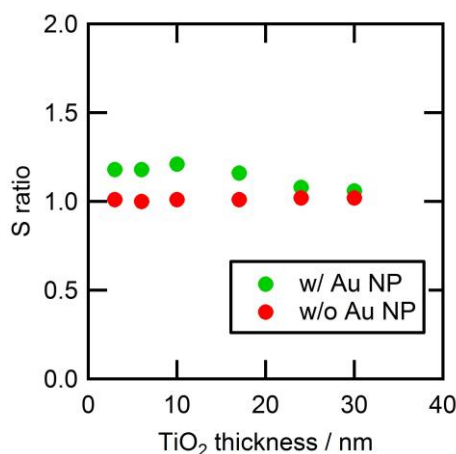


Fig. 4.8. 電極の表面積比(S ratio)と TiO<sub>2</sub>膜厚の関係。

Au NPの有無で電極の表面積の違いが最も大きかったITO/Au NP/TiO<sub>2</sub>(膜厚10 nm)/Au CL電極とITO/TiO<sub>2</sub>(10 nm)/Au CL電極の表面に吸着したAu CLをICP-MSにより定量した結果をTable 1に示す。ITO/Au NP/TiO<sub>2</sub>/Au CL電極表面への吸着量は、ITO/TiO<sub>2</sub>/Au CL電極表面の吸着量の1.2–1.4倍であり、表面積の比1.2と同程度であった。このことから、ITO/Au NP/TiO<sub>2</sub>/Au CL電極がITO/TiO<sub>2</sub>/Au CL電極よりも大きな光電流を示した場合、Au CLの吸着量の違いによる効果は1.4倍以下と考えられる。

Table 1. ITO/Au NP/TiO<sub>2</sub>/Au CL 電極と ITO/TiO<sub>2</sub>/Au CL 電極表面の各 Au CL の吸着量<sup>a</sup>。

|   | Au <sub>25</sub>        | Au <sub>38</sub>        | Au <sub>102</sub>        |
|---|-------------------------|-------------------------|--------------------------|
| ITO/Au NP/TiO <sub>2</sub> /Au CL<br>(Au NP あり) | 0.33 個 nm <sup>-2</sup> | 0.18 個 nm <sup>-2</sup> | 0.066 個 nm <sup>-2</sup> |
| ITO/TiO <sub>2</sub> /Au CL<br>(Au NP なし)       | 0.27 個 nm <sup>-2</sup> | 0.14 個 nm <sup>-2</sup> | 0.048 個 nm <sup>-2</sup> |
| 吸着量比<br>(NP あり/NP なし)                           | 1.2                     | 1.2                     | 1.4                      |

<sup>a</sup> 電極に 0.05 M NaOH 水溶液をキャストし、Au CL を脱離させた後、水溶液中の Au を ICP-MS により定量した。

#### 4.3.1.4. 電極の吸収スペクトル

吸光光度計(V-670, JASCO)によって測定した Au<sub>25</sub> を吸着させる前の ITO/Au NP/TiO<sub>2</sub> 電極と ITO/TiO<sub>2</sub> 電極の吸収スペクトルを Fig. 4.9 に示す。Au NP のある電極の吸収スペクトルには 600–1000 nm に渡って吸収ピークが見られ、TiO<sub>2</sub> の膜厚が 30 nm 以下の電極では膜が厚くなるほどピークは高くなり、長波長にシフトした(Fig. 4.9b)。この吸収ピークは Au NP の LSPR によるものと考えられ、TiO<sub>2</sub> 膜が厚くなるにつれてナノ粒子周囲の誘電率が増加したため、吸収波長が長波長にシフトし、強度が増加したと考えられる。TiO<sub>2</sub> 膜厚が 24 nm 以上の電極の吸収ピーク波長は飽和し、強度は膜厚が大きくなるにつれて低下した。ピーク波長が飽和したのは、TiO<sub>2</sub> 膜が十分厚くなり、NP 周囲の振動電磁場が及ぶ距離を完全に被覆したためと考えられる。吸収強度が低下したのは、TiO<sub>2</sub> 膜が厚くなったことにより Au NP に由来する電極表面の凹凸が失われたため電極の反射率が低下したのが原因と考えられる。一方、Au NP を含まない ITO/TiO<sub>2</sub> 電極ではこのような吸収ピークは見られず、光の干渉によるわずかな減衰が観測された(Fig. 4.9a)。

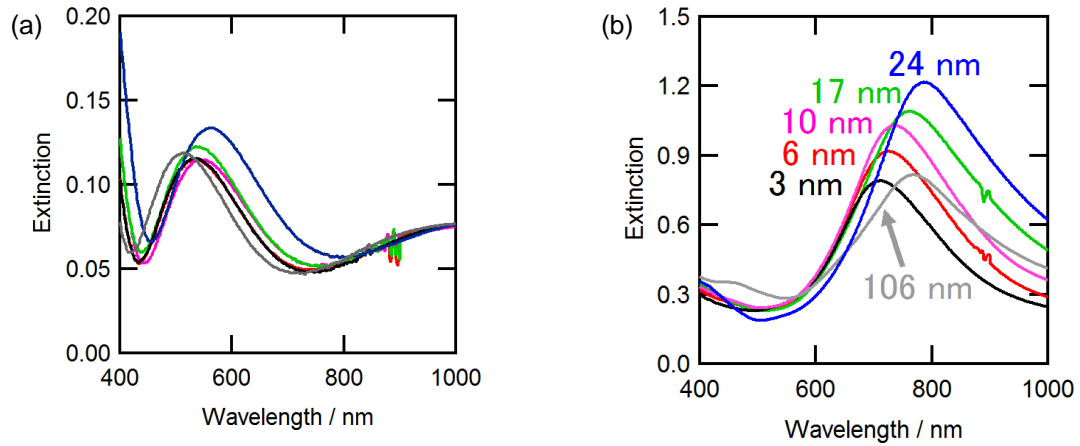


Fig. 4.9. 各 TiO<sub>2</sub> 膜厚の(a) ITO/TiO<sub>2</sub> 電極と(b) ITO/Au NP/TiO<sub>2</sub> 電極の吸収スペクトル。TiO<sub>2</sub> 膜厚は(黒) 3 nm、(赤) 6 nm、(桃) 10 nm、(緑) 17 nm、(青) 24 nm、(灰) 106 nm である。

Au<sub>25</sub> の吸着前後の電極(TiO<sub>2</sub> 膜厚 10 nm)の吸収スペクトルを Fig. 4.10a に示す。Au<sub>25</sub> を吸着させても電極の吸収スペクトルにはほとんど変化が見られなかった。また、キャストした Au<sub>25</sub> 水溶液の吸光度も吸着前後でほとんど変化しなかった(Fig. 4.10b)。この電極表面の Au<sub>25</sub> の吸着量は 0.33 個 nm<sup>-2</sup> (Au NP を含む電極)および 0.27 個 nm<sup>-2</sup> (Au NP を含まない電極)であるため(Table 1)、Au<sub>25</sub> 水溶液の波長 670 nm におけるモル吸光係数  $\epsilon = 8.8 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1[2]}$  を用いて、電極に吸着した Au<sub>25</sub> の波長 670 nm における吸光度を計算するとそれぞれ  $4.8 \times 10^{-21}$  および  $3.9 \times 10^{-21}$  であり、吸光度計では検出できなかったと考えられる。

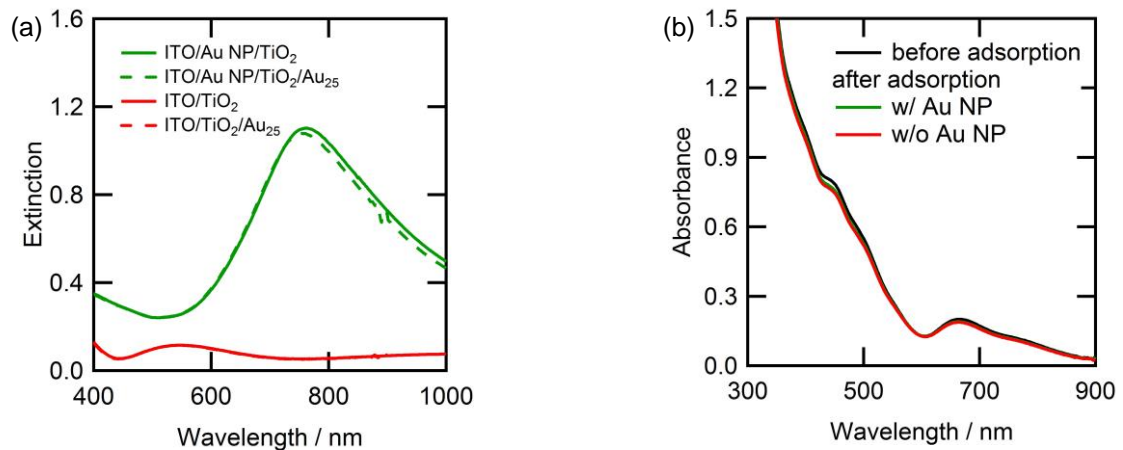


Fig. 4.10. Au<sub>25</sub> 吸着前後の(a) ITO/Au NP/TiO<sub>2</sub> 電極および ITO/TiO<sub>2</sub> 電極(いずれも TiO<sub>2</sub> 膜厚 10 nm)の光吸収スペクトルと(b)電極表面にキャストした Au<sub>25</sub> 水溶液の吸収スペクトルの変化。



#### 4.3.2. Au NP による Au<sub>25</sub>/TiO<sub>2</sub> 電極の光電流増強

電子ドナーとして用いたヒドロキノンの存在下で、ITO/Au NP/TiO<sub>2</sub>/Au<sub>25</sub> 電極、ITO/TiO<sub>2</sub>/Au<sub>25</sub> 電極、Au<sub>25</sub> を吸着していない ITO/Au NP/TiO<sub>2</sub> 電極(いずれの電極も TiO<sub>2</sub> 膜厚 6 nm)が可視光(460–800 nm、75 mW cm<sup>-2</sup>)照射により生成した短絡光電流を Fig. 4.11a に示す。Au NP を導入した ITO/Au NP/TiO<sub>2</sub>/Au<sub>25</sub> 電極は NP を導入しなかった ITO/TiO<sub>2</sub>/Au<sub>25</sub> 電極の 1.8 倍の光電流を生成した。これは、Au<sub>25</sub> の吸着量の比 1.2 を上回り、光電流の増強が Au<sub>25</sub> の吸着量の違いによるものではないことが示唆された。一方、ITO/Au NP/TiO<sub>2</sub> 電極が示す光電流は ITO/Au NP/TiO<sub>2</sub>/Au<sub>25</sub> 電極の約 1/18 (0.5 μA cm<sup>-2</sup>)と小さく、ITO/Au NP/TiO<sub>2</sub>/Au<sub>25</sub> 電極が示す大きな光電流は、Au<sub>25</sub> あるいは Au NP 単独の効果ではなく、Au<sub>25</sub> と Au NP 両方を導入した場合に得られることがわかった。

光電流の作用スペクトルを検討したところ、波長が 600 nm 以上の光照射下で、Au NP の導入に伴う光電流の増強が確認された(Fig. 4.11b)。この領域は Au NP の LSPR に基づく光吸収域(Fig. 4.9b)と重なることから、入射光を Au NP が吸収し、周囲に発生した局在電場によって Au<sub>25</sub> が光励起され、光電流が増強された可能性が高いと考えられる。光電流の増強が Au NP の導入による導電性の向上など、LSPR 以外の効果によるものであるとするとこのような照射波長依存性は見られないはずである。

増強係数(= Au NP を導入した電極が生成する光電流値/導入していない電極が生成する光電流値)の照射波長依存性を Fig. 4.11c に示す。照射光が長波長になるにつれて増強係数が増加したが、その原因は 4.3.4.節で考察する。

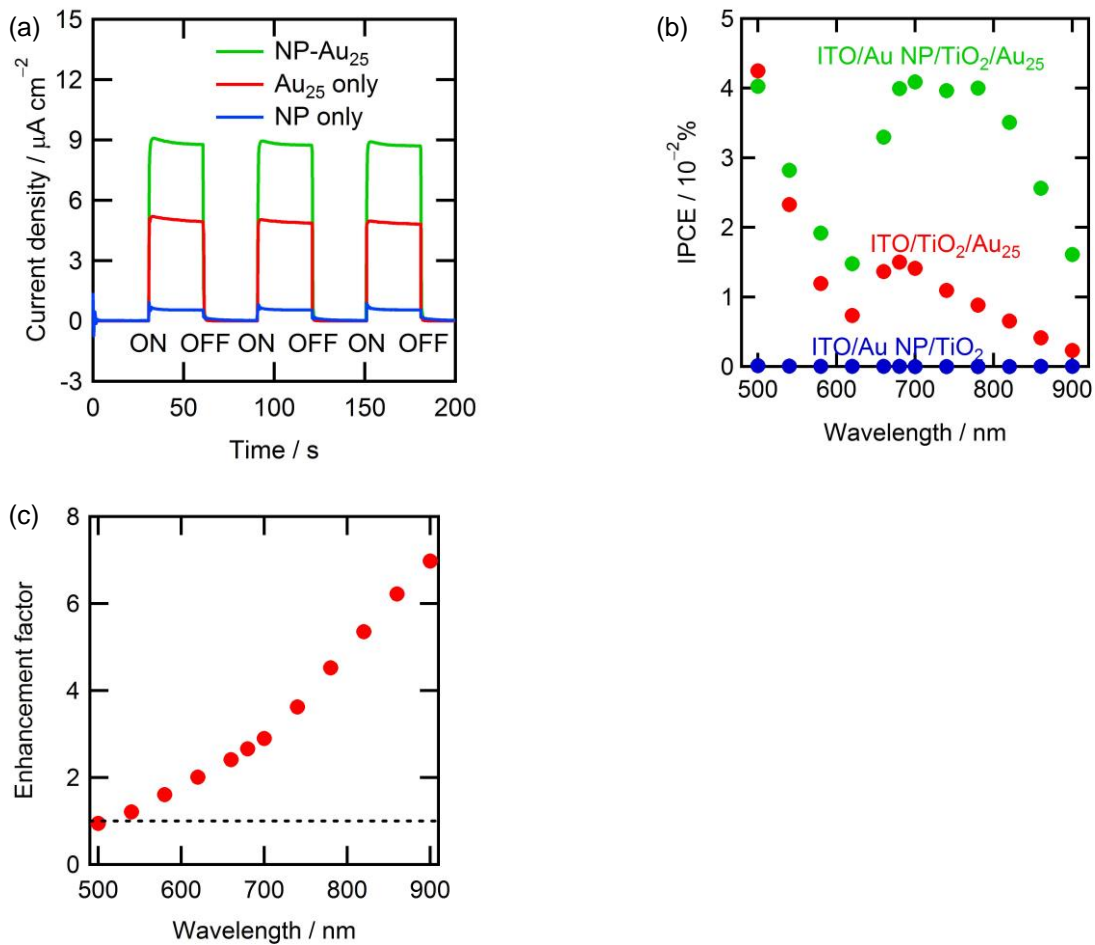


Fig. 4.11. (a) ITO/Au NP/TiO<sub>2</sub>/Au<sub>25</sub> 電極、ITO/TiO<sub>2</sub>/Au<sub>25</sub> 電極、ITO/Au NP/TiO<sub>2</sub> 電極(いずれも TiO<sub>2</sub> 膜厚 6 nm)が可視光(460–800 nm、75 mW cm<sup>-2</sup>)照射下で生成した短絡光電流および(b)単色光(FWHM 10 nm、 $6 \times 10^{15}$  photons cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>)照射下で生成した短絡光電流の作用スペクトル。(c) Au NP の導入による光電流の増強係数の照射波長依存性。対極：Pt/ITO 電極、電解液：ヒドロキノン(電子ドナー、0.1 M)および過塩素酸テトラ-*n*-ブチルアンモニウム(支持電解質、0.1 M)を含むアセトニトリル(脱酸素)。

#### 4.3.3. 光電流増強の Au<sub>25</sub>-Au NP 間距離依存性

次に、光電流増強における Au<sub>25</sub>-Au NP 間距離依存性について検討した。第 1 章 1.3.3 節でも述べたが、分子(あるいは半導体)の光吸収を金属ナノ粒子の LSPR によって増強する場合、その増強係数は分子とナノ粒子の距離に依存する。分子がナノ粒子に近づくほど、局在電場が強くなり、光励起が大きく増強される<sup>[9,18-22]</sup>。一方で、距離が小さくなりすぎると、分子とナノ粒子の双極子が相互作用するため、分子の励起電子がナノ粒子へエネルギーを受け渡して失活することが報告されている<sup>[9,18,19,21,22]</sup>。本研究で用いた ITO/Au NP/TiO<sub>2</sub>/Au<sub>25</sub> 電極は緻密な TiO<sub>2</sub> 膜によって Au<sub>25</sub> と Au NP が隔てられているため、TiO<sub>2</sub> の膜厚を変化させることで Au<sub>25</sub> と Au NP の距離を制御することができる。3–106 nm の範囲で TiO<sub>2</sub> 膜厚の異なる

る電極が生成する短絡光電流の増強係数の照射波長依存性を Fig. 4.12a に示す。また、代表して 740 nm の単色光(FWHM 10 nm,  $6 \times 10^{15}$  photons  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ )照射下における光電流の増強係数と電極の TiO<sub>2</sub> 膜厚の関係を Fig. 4.12b に示す。

TiO<sub>2</sub> 膜厚が 24 nm 以上の電極では、Au NP を導入した電極が Au NP を導入していない電極よりも小さな光電流を生成した。光電流が増強されなかったのは TiO<sub>2</sub> 膜が厚く、Au NP が発生する局在電場が Au<sub>25</sub> に届かなかったためと考えられる。さらに、本研究では ITO/Au NP/TiO<sub>2</sub>/Au<sub>25</sub> 電極の ITO 側から光を照射しているため、Au NP の光吸収・散乱の分だけ Au<sub>25</sub> に入射する光子数が減少し、ITO/TiO<sub>2</sub>/Au<sub>25</sub> 電極よりも小さな光電流を生成したと考えられる(Fig. 4.13a,b)。

一方、TiO<sub>2</sub> 膜厚が 10–24 nm の範囲では、TiO<sub>2</sub> 膜が薄くなるにつれて増強係数が増加した。これは、Au<sub>25</sub> と Au NP の距離が小さくなることで Au<sub>25</sub> が受ける電場の強度が大きくなったためと考えられる(Fig. 4.13c)。TiO<sub>2</sub> 膜厚が 10 nm 以下になると増強係数が飽和ないし減少した。双極子相互作用によって Au<sub>25</sub> から Au NP へエネルギーが移動し、Au<sub>25</sub> の励起電子が失活したため増強が低減されたと考えられる(Fig. 4.13d)。波長 620 nm 以上のいずれの単色光を照射した場合も同様の挙動が見られ(Fig. 4.12a)、Au<sub>25</sub>/TiO<sub>2</sub> の光電流増強において、Au NP の LSPR に基づく局在電場によって光電流が増強される効果と、Au<sub>25</sub> と Au NP の間の双極子相互作用により Au<sub>25</sub> が失活し、光電流が減少する効果が発現することがわかった。Au NP の導入により Au<sub>25</sub> の吸着量が 1.2 倍になったことを考慮し、増強係数を 1.2 で割ると、TiO<sub>2</sub> 膜厚が 10 nm の場合に可視域で最大~5 倍(780 nm の光照射下)、近赤外域で最大~8 倍(900 nm の光照射下)の光電流の増強が達成された。

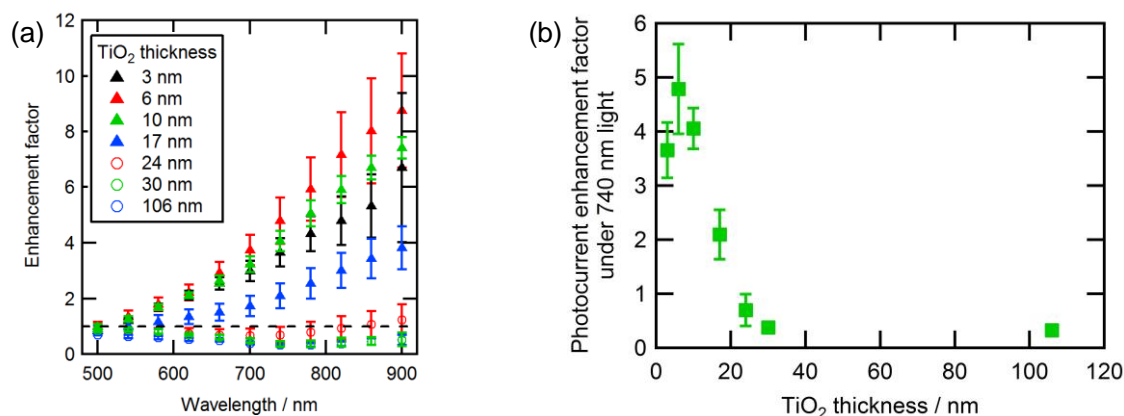


Fig. 4.12. Au NP の導入による Au<sub>25</sub>/TiO<sub>2</sub> 電極が生成する(a)短絡光電流の増強係数の照射波長依存性および(b) 740 nm の単色光照射下における光電流増強係数と TiO<sub>2</sub> 膜厚の関係。作用電極：ITO/Au NP/TiO<sub>2</sub>/Au<sub>25</sub> 電極および ITO/TiO<sub>2</sub>/Au<sub>25</sub> 電極、対極：Pt/ITO 電極、電解液：ヒドロキノン(電子ドナー、0.1 M)および過塩素酸テトラ-*n*-ブチルアンモニウム(支持電解質、0.1 M)を含むアセトニトリル(脱酸素)、照射光：光子数  $6 \times 10^{15}$  photons  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$  の単色光(FWHM 10 nm)。

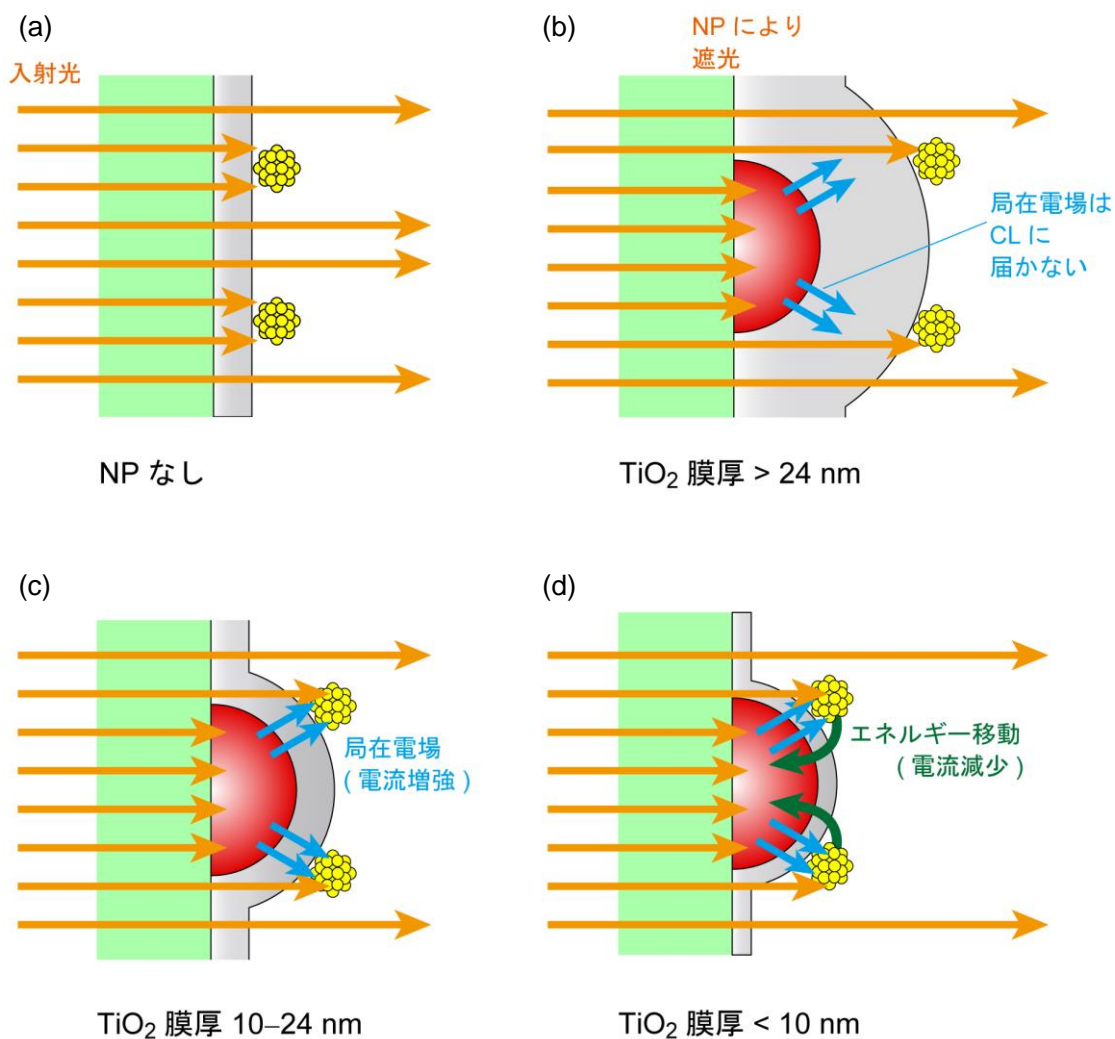


Fig. 4.13. (a) ITO/TiO<sub>2</sub>/Au CL 電極および TiO<sub>2</sub> 膜厚が (b) 24 nm 以上、(c) 10–24 nm、(d) 10 nm 以下の ITO/Au NP/TiO<sub>2</sub>/Au CL 電極における Au CL の光励起過程の模式図。

#### 4.3.4. 時間領域差分(FDTD)法による電極表面の局在電場強度分布計算

光電流の増強が Au NP の局在電場によるものであることをより明確に示すため、ITO 上の Au NP を TiO<sub>2</sub> 膜で被覆したモデル(Fig. 4.14a)を用いて、Au NP 周囲の局在電場強度分布を計算した。Au NP の形状は、4.3.1.1節で観察した Au NP の平均的な形状を適用し、直径 42 nm の半球の高さを圧縮して 15 nm にしたものとした。金、アナターゼ型 TiO<sub>2</sub>、ITO の誘電関数は文献<sup>[23-25]</sup>のものを用いた。FDTD Solutions (Lumerical Solutions)を用い、モデルを 2 nm 立方のメッシュで刻んで計算を行った。

TiO<sub>2</sub> の膜厚が 10 nm の場合、Au NP から TiO<sub>2</sub> 膜表面への電場の浸み出しが見られた(Fig. 4.14b)。電場が最も強く浸み出す点 A における、各波長照射下での電場強度を計算した。そのうち最大となる電場強度と TiO<sub>2</sub> 膜厚の関係を Fig. 4.14c に示す。膜厚が 30 nm 以下になると、TiO<sub>2</sub> 膜が薄くなるにつれて膜表面に浸み出す局在電場が強くなり、TiO<sub>2</sub> 膜厚が 10 nm

以上の電極における、光電流増強係数の挙動(Fig. 4.12b)とほぼ一致した。TiO<sub>2</sub>膜厚が10 nm以下の場合に、膜が薄いほど局在電場強度が大きくなるにもかかわらず光電流の増強係数が飽和しないし減少したことは、局在電場強度以外の効果が寄与していることを示す。上述のように、Au<sub>25</sub>とAu NPが近づきすぎたことにより、Au<sub>25</sub>の励起電子がAu NPへエネルギーを受け渡して失活したため、光電流の増強係数が低下したと考えられる。

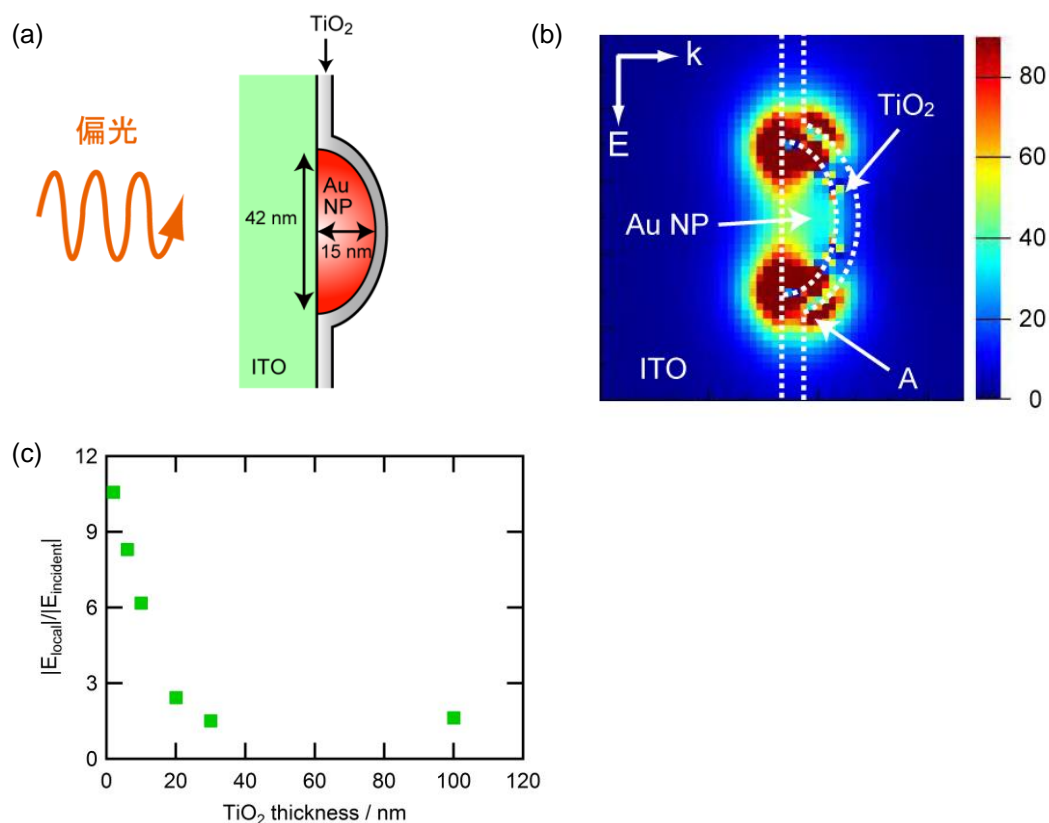


Fig. 4.14. (a) FDTD 計算に用いた ITO/Au NP/TiO<sub>2</sub> のモデル。(b) ITO/Au NP/TiO<sub>2</sub>(10 nm 厚)周囲の局在電場強度分布(波長 843 nm)。(c)点 A (Fig. 4.14b)における、最大電場強度と TiO<sub>2</sub> 膜厚の関係。

点 A (Fig. 4.14b)における電場強度のスペクトルを Fig. 4.15a に示す。730–960 nm にピークが見られ、吸収スペクトルと同様に、TiO<sub>2</sub>膜が厚くなるほど長波長にシフトした。しかし、測定した光電流の増強係数は<900 nm の範囲では長波長になるほど増加し、ピークが見られなかった(Fig. 4.12a)。電極に導入した Au NP のサイズや形状には分布があるのに対して(Fig. 4.4c,d)、FDTD 計算には平均的な形状を持つ単一の Au NP をモデルとして採用したことが、実験結果と計算結果が一致しなかった原因と考えられる。金属ナノ粒子は大きな粒子ほど、また粒子の異方性が大きく扁平になるほど LSPR 波長が長波長になる。さらに、大きな粒子

ほど表面積が大きく、電場の影響を受ける Au<sub>25</sub> の数が多い。その結果、長波長になるほど光吸収が増強される Au<sub>25</sub> が多く、光電流の増強も大きいと考えられる。

そこで、Au NP の高さは一定として、幅を変化させて FDTD 計算を行い、点 A における電場強度のスペクトルを計算した。粒子の高さではなく幅の影響のみを検討したのは、粒子幅の標準偏差 17.6 nm (Fig. 4.4c) が、高さの標準偏差 5.4 nm (Fig. 4.4d) よりも大きく、また幅の方が共鳴波長に与える影響が大きいためである。TiO<sub>2</sub> 膜の厚みは 6 nm のモデルで計算を行った。その結果、粒子の幅が大きくなるほど、点 A における電場強度のピークは長波長にシフトした (Fig. 4.15b)。それぞれの幅を持つ Au NP の個数分布を調べ (Fig. 4.4c)、各 Au NP を被覆する TiO<sub>2</sub> の表面積によって各 NP に重み付けをして (Au NP から電場を受ける Au<sub>25</sub> の数がその面積に比例すると仮定した)、電場強度スペクトルを平均したところ、Fig. 4.15c のようになった。電場のピーク波長は 930 nm となり、<900 nm の範囲で光電流の増強係数が長波長ほど大きくなるという実験結果 (Fig. 4.11c) と一致した。ただし、それぞれの幅を持つ Au NP の個数分布を考慮して再構成したスペクトル (Fig. 4.15d) は、実験結果 (Fig. 4.9b) よりも長波長にピークが見られた。これは、シミュレーションでは Au NP の高さ/幅比の分布を考慮していないことなどのため、計算モデルが粒子形状等を完全に再現できていないからだと考えられる。したがって、Fig. 4.15c に示す電場強度スペクトルのシミュレーション結果も、実態を必ずしも正確に反映するものとは限らない。しかし上記の結果から、実験で得られた光電流増強係数の波長依存性には、Au NP がサイズや形状の分布を持つことが大きく影響していると考えられる。

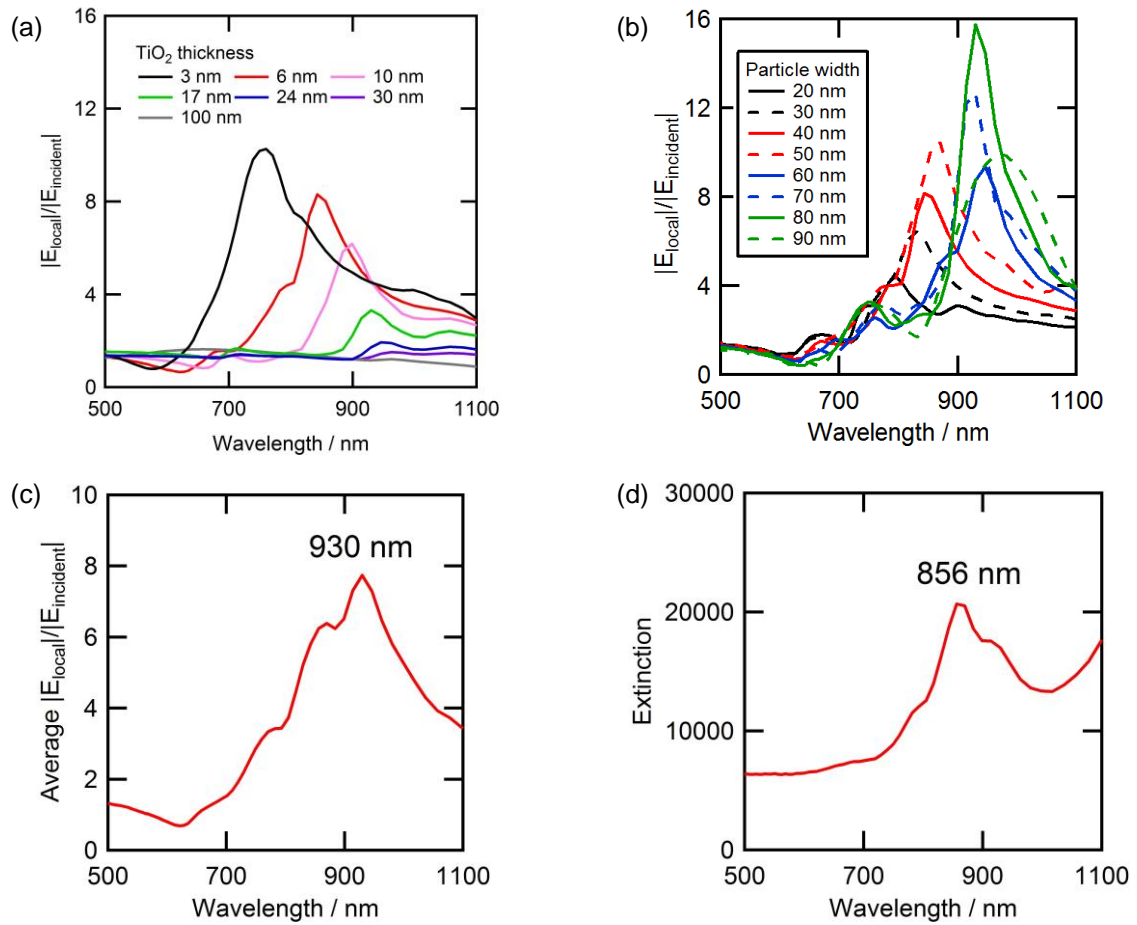


Fig. 4.15. (a) FDTD 計算により得られた点 A (Fig. 4.14b)における局在電場スペクトル(Au NP 幅 42 nm、高さ 15 nm)。(b) TiO<sub>2</sub> 膜厚を 6 nm、Au NP の高さを 15 nm とし、Au NP の幅を変化させた時の点 A における局在電場のスペクトル、(c)粒子幅の分布(Fig. 4.4c)に従って各 Au NP を被覆する TiO<sub>2</sub> の表面積によって各 NP に重み付けをして平均した電場強度スペクトル、(d)粒子幅の個数分布の重率を掛けて平均した FDTD 計算モデルの吸収スペクトル。

#### 4.3.5. Au CL のサイズの効果

本研究で検討した Au CL-NP 複合システムの最適化を図るため、Au<sub>25</sub> 以外にも、Au<sub>38</sub>、Au<sub>102</sub> を用いて光電流の増強を検討した。第 2 章で検討した通り、Au<sub>102</sub> の HOMO はヒドロキソンの式量電位(+1.4 V vs. NHE<sup>[26]</sup>)よりも正なので、ヒドロキソンを電子ドナーに用いて光電流を生成することができない。そこで、ヨウ化リチウム(式量電位+0.35 V vs. NHE<sup>[27]</sup>)を電子ドナーに用い、ITO/Au NP/TiO<sub>2</sub>/Au CL 電極および ITO/TiO<sub>2</sub>/Au CL 電極の光電流を測定した。TiO<sub>2</sub> 膜厚が 6 nm の電極を用いて検討したところ、ヒドロキソンを電子ドナーとして用いた場合(Fig. 4.11b)と同様に、ITO/Au NP/TiO<sub>2</sub>/Au<sub>25</sub> 電極は波長が 600 nm 以上の単色光照射下で ITO/TiO<sub>2</sub>/Au<sub>25</sub> 電極よりも大きな光電流を生成した(Fig. 4.16a)。短絡光電流の増強係数は波長 740 nm で  $2.9 \pm 0.5$  であった。Au<sub>38</sub> の場合も、Au NP の導入により光電流が増強



された(Fig. 4.16b)。波長 740 nm での増強係数は  $2.3 \pm 0.6$  であった。しかし、Au<sub>102</sub> 増感光電流は Au NP を導入することで減少した(Fig. 4.16c)。TiO<sub>2</sub> 膜厚を 3–10 nm の範囲で変化させても同様の結果が得られ、Au NP により Au<sub>25</sub>、Au<sub>38</sub> 増感光電流が増強され、Au<sub>102</sub> 増感光電流が減少することがわかった。TiO<sub>2</sub> 膜厚が 6 nm の電極における 740 nm 単色光(FWHM 10 nm、 $6 \times 10^{15}$  photons cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>)照射下で生成する光電流の増強係数を Au CL の構成原子数に対してプロットすると Fig. 4.16d のようになり、Au CL のサイズが大きくなるほど光電流の増強係数が小さくなった。

先述の通り、Au CL 増感光電流の増強には、Au NP の局在電場によって光電流が増強される効果と CL-NP 間の双極子相互作用によってクラスターからナノ粒子へエネルギーが移動して光電流が減少する効果がある。TiO<sub>2</sub> 表面における局在電場強度は Au CL のサイズに依存しない。嵩高いクラスターほど粒子中心が TiO<sub>2</sub> 表面から離れてしまうため、粒子全体が受ける電場の平均値が小さくなることが考えられるが、Au<sub>25</sub> および Au<sub>102</sub> のコア直径はそれぞれ 0.9 nm<sup>[28]</sup>、1.5 nm<sup>[29]</sup>であり、粒径の差 0.6 nm の距離では局在電場強度がほとんど変わらない(Fig. 4.14c)ことから、光電流の増強度の違いは双極子相互作用に基づくエネルギー移動速度の違いによるものと考えられる。サイズの大きな Au CL ほど双極子モーメントが大きいとすると、Au NP の双極子と相互作用が大きくなり、CL の励起電子から NP へのエネルギー移動が速くなるため光電流が減少したと考えられる。CdTe 量子ドットの蛍光に対する Au NP の影響に関する研究においても、CdTe のサイズが大きいかほど、近傍にある Au NP へのエネルギー移動が速くなるため、蛍光が強く消光されることが報告されている<sup>[30]</sup>。



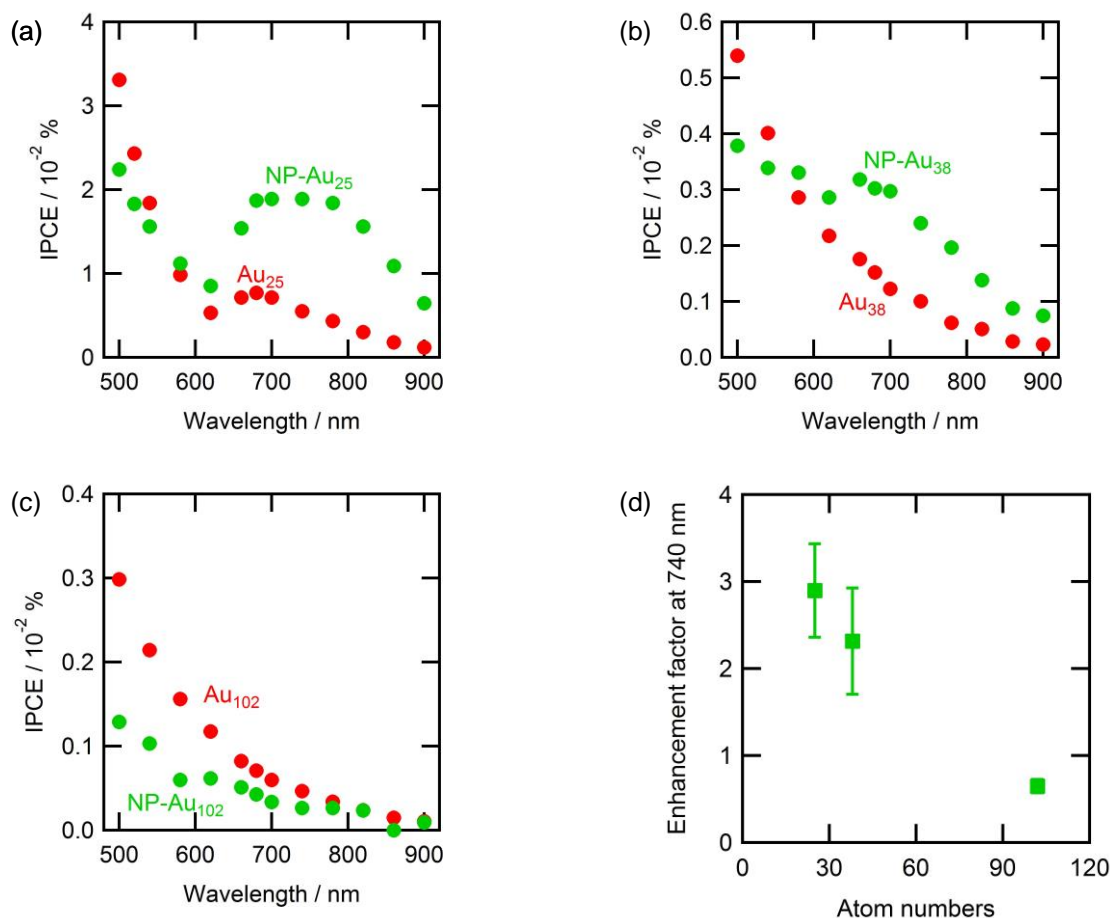


Fig. 4.16. (a-c) ITO/Au NP/TiO<sub>2</sub>/Au CL 電極および ITO/TiO<sub>2</sub>/Au CL 電極が生成する光電流の作用スペクトル(Au CL = (a) Au<sub>25</sub>, (b) Au<sub>38</sub>, (c) Au<sub>102</sub>). (d) TiO<sub>2</sub> 膜厚 10 nm の電極において、740 nm の単色光照射下で生成する光電流増強係数と Au CL の構成原子数の関係。対極: Pt/ITO、電解液: ヨウ化リチウム(0.1 M、電子ドナー)および過塩素酸テトラ-*n*-ブチルアンモニウム(0.1 M、支持電解質)を含むアセトニトリル(脱酸素)、照射光: 光子数  $6 \times 10^{15}$  photons cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> の単色光(FWHM 10 nm)。

本研究で示した NP による CL-TiO<sub>2</sub> 間の電荷分離の増強は、多分散な Au NP を担持した TiO<sub>2</sub> の系でも作用している可能性が考えられる。TiO<sub>2</sub> 上に光触媒析出あるいは化学的に析出した多分散な Au NP にはクラスターサイズの粒子が混じっていることは十分考えられる。H. Kominami らは、Au NP に Au CL を混在させた場合、Au NP/TiO<sub>2</sub> が可視光照射下で誘起する水素還元反応が加速されることを報告している<sup>[31]</sup>。彼らが作製した試料の Au CL の平均粒径は~1.4 nm であり、構成原子数は~100 に相当するが、平均粒径より小さな Au CL から TiO<sub>2</sub> への電子注入が、Au NP の局在電場によって増強された可能性が考えられる。

一方、P. V. Kamat らは、Ag NP 表面に吸着した Ag<sub>8</sub> が光触媒活性を持つことを報告しており<sup>[32]</sup>、本系で検討したのと同様に、Ag NP による Ag<sub>8</sub> の光励起の増強が関与している可能

性も考えられる。ただし、両者の距離が近いことから、エネルギー移動により増強が抑制されている可能性も考えられる。

いずれにせよ、金属 NP-TiO<sub>2</sub> システムにおけるプラズモン誘起電荷分離(第 1 章 1.4.3.節)を高効率化させるには、増感剤および触媒活性点として金属 CL を導入することが有効であろうと考えられる。一方で、プラズモン誘起電荷分離は、単分散な Au NP を用いた場合にも観測される<sup>[33,34]</sup>。このため、NP により励起された CL が増感剤として TiO<sub>2</sub> に電子注入する、というのは、プラズモン誘起電荷分離の主たる機構ではないと結論できる。

#### 4.4. 結論

本研究では、Au NP を Au CL/TiO<sub>2</sub> に導入した ITO/TiO<sub>2</sub>/Au NP/Au CL 電極を用いて、LSPR による局在電場に基づく光電流増強効果について検討した。緻密な TiO<sub>2</sub> 膜によって Au<sub>25</sub> と Au NP の距離を制御し、増強効果への影響を調べたところ、距離が 10 nm 以上の範囲では Au<sub>25</sub> と Au NP が近づくにつれて増強係数が増加し、10 nm 以下では飽和ないし減少した。FDTD 法による Au NP 周囲の電場強度計算から、Au NP の局在電場が TiO<sub>2</sub> 膜表面へ浸みだしており、膜厚が薄くなるほど表面の電場強度は大きくなっていることがわかった。このことから、Au NP による Au<sub>25</sub>/TiO<sub>2</sub> の光電流の増強には、Au NP の LSPR に基づく局在電場によって光電流が増強される効果と、CL と NP の双極子相互作用に基づくエネルギー移動により光電流が減少する効果があることがわかった。また、Au NP を導入することで Au<sub>25</sub>/TiO<sub>2</sub> の光電流を可視域で最大~5 倍(780 nm の光照射下)、近赤外域で最大~8 倍(900 nm の光照射下)に増強することができた。

Au<sub>25</sub> の他にも Au<sub>38</sub> および Au<sub>102</sub> 増感光電流の増強も検討した。その結果、Au CL のサイズが大きくなるほど光電流の増強係数が減少した。Au CL はそのサイズが大きくなるほど双極子モーメントが大きく、Au NP の双極子との相互作用しやすくなるため、クラスターの励起電子からナノ粒子へのエネルギー移動が加速されて失活したためと考えられる。

以上の結果から、サイズの小さな Au CL と Au NP を組み合わせた Au CL-NP 複合システムが、Au CL/TiO<sub>2</sub> の高い内部量子収率と Au NP の強い光吸収という特長を併せ持つ新規な光機能デバイスとして期待できることが示された。

本研究では、Au NP の局在電場によって Au CL 増感光電流が増強されることを示すことが目的であった。そのため、TiO<sub>2</sub> 膜中の電子ドナーの拡散が律速しないよう、2 次元的な構造の電極を使用した(Fig. 4.1)。しかし、そのままでは光電流が小さいので、実用的な系に展開するためには、多孔性 TiO<sub>2</sub> 膜に Au CL を吸着した電極<sup>[4]</sup>へ、SiO<sub>2</sub> や TiO<sub>2</sub> で被覆した Au NP を導入すればよいと考えられる(Fig. 4.17)。それにより、膜を厚くすることなく、光電流を改善できると期待される。

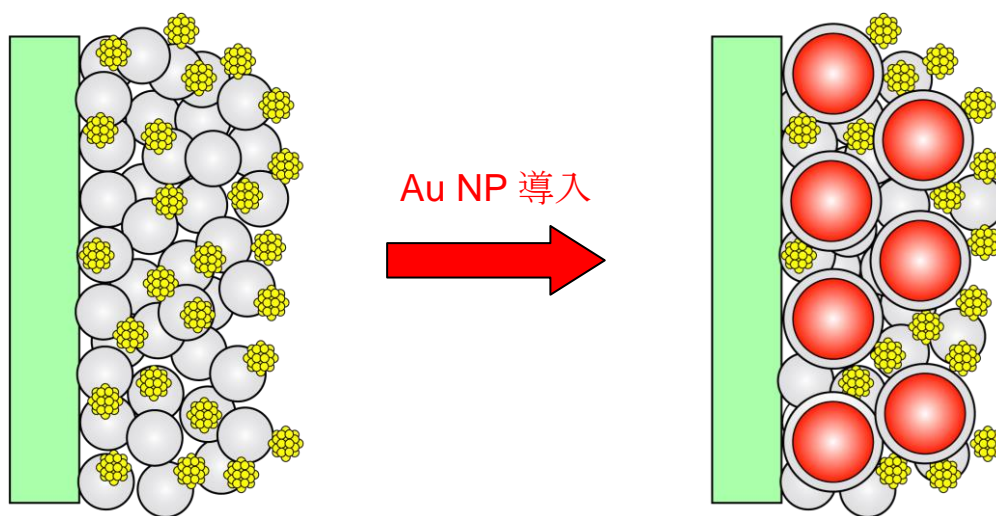


Fig. 4.17.  $\text{SiO}_2$  あるいは  $\text{TiO}_2$  で被覆した Au NP の Au CL/多孔性  $\text{TiO}_2$  電極への導入。

## 4.5. 参考文献

- 1 M. Zhu, C. M. Aikens, F. J. Hollander, G. C. Schatz, and R. Jin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 5883.
- 2 Y. Negishi, K. Nobusada, and T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 5261.
- 3 Y. Lu and W. Chen, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 3594.
- 4 N. Sakai and T. Tatsuma, *Adv. Mater.*, **2010**, *22*, 3185.
- 5 Y. Levi-Kalisman, P. D. Jadzinsky, N. Kalisman, H. Tsunoyama, T. Tsukuda, D. A. Bushnell, and D. Kornberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 2976.
- 6 J. Yguerabide and E. E. Yguerabide, *Anal. Biochem.*, **1998**, *262*, 137.
- 7 P. L. Stiles, J. A. Dieringer, N. C. Shah, and R. P. V. Duyne, *Annu. Rev. Anal. Chem.*, **2008**, *1*, 601.
- 8 J. A. Schuller, E. S. Barnard, W. Cai, Y. C. Jun, J. S. White, and M. L. Brongersma, *Nature Mater.*, **2010**, *9*, 193.
- 9 T. Torimoto, H. Horibe, T. Kameyama, K. Okazaki, S. Ikeda, M. Matsumura, A. Ishikawa, and H. Ishihara, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2011**, *2*, 2057.
- 10 K. Awazu, M. Fujimaki, C. Rockstuhl, J. Tominaga, H. Murakami, Y. Ohki, N. Yoshida, and T. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 1676.
- 11 S. Linic, P. Christopher, and D. B. Ingram, *Nature Mater.*, **2011**, *10*, 911.
- 12 P. Wang, B. Huang, Y. Dai, and M.-H. Whangbo, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, *14*, 9813.
- 13 C. Wen, K. Ishikawa, M. Kishima, and K. Yamada, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2000**, *61*, 339.
- 14 M. Ihara, M. Kanno, and S. Inoue, *Physica E*, **2010**, *42*, 2867.
- 15 H. A. Atwater and A. Polman, *Nature Mater.*, **2010**, *9*, 205.
- 16 G. Xue, Y. Guo, T. Yu, J. Guan, X. Yu, J. Zhang, J. Liu, and Z. Zou, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2012**, *7*, 1496.
- 17 Y. Tachibana, K. Umekita, Y. Otsuka, and S. Kuwabata, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2008**, *41*, 102002.
- 18 T. Kawawaki, Y. Takahashi, and T. Tatsuma, *Nanoscale*, **2011**, *3*, 2865.
- 19 T. Kawawaki, Y. Takahashi, and T. Tatsuma, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*, 5901.
- 20 S. D. Standridge, G. C. Schatz, and J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 8407.
- 21 T. Kameyama, Y. Ohno, K. Okazaki, T. Uematsu, S. Kuwabata, and T. Torimoto, *J. Photochem. Photobiol. A*, **2011**, *221*, 244.
- 22 P. Anger, P. Bharadwaj, and L. Novotny, *Phys. Rev. Lett.*, **2006**, *96*, 113002.
- 23 P. B. Johnson and R. W. Christy, *Phys. Rev. B*, **1972**, *6*, 4370.
- 24 G. E. Jellison Jr., L. A. Boatner, J. D. Budai, B.-S. Jeong, and D. P. Norton, *J. Appl. Phys.*, **2003**, *93*, 9537.

- 25 Lumerical Solutions Inc.
- 26 M. D. Stallings, M. M. Morrison, and D. T. Sawyer, *Inorg. Chem.*, **1981**, 20, 2655.
- 27 J. Datta, A. Bhattacharya, and K. K. Kundu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1988**, 61, 1735.
- 28 T. G. Schaaff, G. Knight, M. N. Shafigullin, R. F. Borkman, and R. L. Whetten, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 10643.
- 29 T. G. Schaaff, M. N. Shafigullin, J. T. Khoury, I. Vezmar, R. L. Whetten, W. G. Cullen, and P. N. First, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 7885.
- 30 X. Zhang, C. A. Marocico, M. Lunz, V. A. Gerard, Y. K. Gun'ko, V. Lesnyak, N. Gaponik, A. S. Susha, A. L. Rogach, and A. L. Bradley, *ACS Nano*, **2012**, 6, 9283.
- 31 A. Tanaka, S. Sakaguchi, K. Hashimoto, and H. Kominami, *Catal. Sci. Technol.*, **2012**, 2, 907.
- 32 W.-T. Chen, Y.-J. Hsu, and P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2012**, 3, 2493.
- 33 K. Yu, Y. Tian, and T. Tatsuma, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2006**, 8, 5417.
- 34 三浦則男、修士論文、**2011**.

## 第 5 章

# TiO<sub>2</sub> 上の Ag CL の 光電気化学的サイズ制御

## 5.1. 緒言

これまでに、金クラスター(Au CL)を担持した  $\text{TiO}_2$  が光誘起電荷分離に基づいて光電変換<sup>[1]</sup>および光触媒作用(第2章)を持つことを示した。さらに、クラスターサイズに応じて光機能に変化すること(第3章)や、Au CL/ $\text{TiO}_2$  に直径数十 nm の金ナノ粒子(Au NP)を導入することでプラズモン共鳴の効果により光電流が増強されること(第4章)がわかった。本章では光誘起電荷分離の新たな応用展開を図るため、クラスターのサイズ制御を検討する。

金属クラスターのサイズを制御する方法は、これまでにいくつか報告されている。金属クラスターを得る最も簡単な方法は、保護剤分子を含む溶媒中で金属イオンを還元するものであり、保護剤と金属イオンの比率あるいは還元剤の添加量や添加速度を変えることで、ある程度サイズ分布を制御できる<sup>[2,3]</sup>。この方法では、直径が 0.9–2.9 nm のクラスターを 0.2–0.8 nm のサイズ分散で合成できる<sup>[3]</sup>。

より単分散な金属クラスターを得るには、第1章 1.2.2.節で述べた通り、多分散なクラスターを加熱エッチング<sup>[4,7]</sup>やエイジング<sup>[8,9]</sup>によって単一のサイズのクラスターに統一する方法や、ポリアクリルアミドゲル電気泳動法(PAGE)<sup>[2,10-13]</sup>によってクラスターをサイズごとに分離する方法がある。前者は  $\text{Au}_{25}$ <sup>[4,8,9]</sup>、 $\text{Au}_{38}$ <sup>[5,6]</sup>、 $\text{Au}_{144}$ <sup>[7]</sup> クラスターでしか報告されておらず、耐熱性が高いクラスターにのみ適用される。一方、PAGE ではサイズごとに分離することで、様々なサイズのクラスターを同時に得ることができるが、それぞれの収量は少ない。

そこで、本研究ではクラスターと  $\text{TiO}_2$  界面における光誘起電荷分離を利用した、クラスターのサイズ制御を検討した。電子ドナーの存在下で銀クラスター(Ag CL)を担持した  $\text{TiO}_2$  に可視光を照射すると、Au CL の場合と同様に光誘起電荷分離に基づいた光電変換が可能である<sup>[14]</sup>。電子ドナーが存在しない条件では、Au CL よりも酸化されやすい Ag CL は、生成した正電荷によって酸化溶解すると予想される(Fig. 5.1)。小さなクラスターほど HOMO-LUMO ギャップが大きく、吸収端波長が短くなるため、長波長の光を照射した場合、吸収端波長が照射光の波長より短くなるまでクラスターが溶解すると考えられ、照射波長によるクラスターサイズの制御が期待できる。 $\text{TiO}_2$  単結晶上に吸着した  $\text{Ag}_{32}(\text{SG})_{19}$  クラスター(以下、 $\text{Ag}_{32}$  と表記する)に可視光照射を行い、高さの変化を原子間力顕微鏡(AFM)により観察した。さらに、多孔性  $\text{TiO}_2$  膜に  $\text{Ag}_{32}$  を吸着させて可視光を照射し、 $\text{Ag}_{32}/\text{TiO}_2$  の吸収スペクトル変化を測定した。

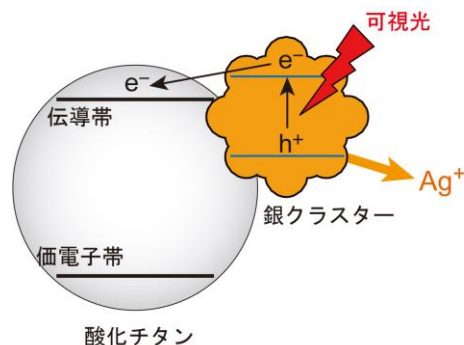


Fig. 5.1. 光誘起電荷分離に基づくクラスターの光酸化溶解の模式図。

## 5.2. 実験

### 5.2.1. Ag<sub>32</sub> クラスターの合成

Ag<sub>32</sub>(SG)<sub>19</sub> (以下、Ag<sub>32</sub>と表記)は既報<sup>[2]</sup>に従って合成した。多分散な Ag<sub>n</sub>(SG)<sub>m</sub>を合成し、PAGE によってサイズ分離した。

#### 5.2.1.1. 多分散 Ag CL 粉末の合成

窒素バブリングにより脱酸素し、氷冷したメタノール溶液 47.5 mL に 0.25 M グルタチオン水溶液 2 mL および 0.5 M の硝酸銀水溶液 0.5 mL を加えた。溶液を氷冷および窒素バブリングをしながら 5 min 攪拌した後、激しく攪拌しながら、0.2 M テトラヒドロホウ酸ナトリウム水溶液 12.5 mL を一気に加えた。さらに攪拌を 1 h 続け、様々な構成原子数の Ag<sub>n</sub>(SG)<sub>m</sub> からなる黒い沈殿を得た。沈殿を遠心分離(3000 G、5 min)してメタノールによる洗浄を繰り返したのち、室温で 3–4 h 真空乾燥した。

#### 5.2.1.2. ポリアクリルアミドゲル電気泳動(PAGE)

合成した多分散 Ag CL 粉末を 3.2.2.2.節と同じ方法でポリアクリルアミドゲル電気泳動によってサイズ分離し、分離ゲルから Ag<sub>32</sub> を抽出した。ただし、分離ゲルは以下のようにして作製した 30 wt% の均一ゲルを用いた。多分散 Ag CL 粉末 1.5 mg を脱酸素した 5 vol% グリセリン水溶液 1 mL に溶解し、150 V で 7–12 h 泳動した。また、得られた電気泳動パターンから Ag<sub>32</sub> を含むバンドを切り出し、脱酸素した純水に浸した。

#### ・分離ゲルの作製

アクリルアミドと N,N'-メチレンビスアクリルアミドを重量比 93:7 で混合した 40 wt% モノマー水溶液 12 mL に 1.5 M Tris-HCl 緩衝水溶液(pH 8.8)、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、10 wt% 過硫酸アンモニウム水溶液をそれぞれ 4 mL、10 μL、50 μL ずつ加えて攪拌し、2 枚のガラス板(16 cm × 16 cm × 0.5 cm、隙間 2 mm)の間に注入した。さらに 50 vol% 2-



プロパノール水溶液 2 mL を上から注入し、モノマー溶液と空気の接触を防ぎ、2 h 静置した。

### 5.2.2. 可視光照射下における $\text{Ag}_{32}$ の高さ変化の測定

ルチル  $\text{TiO}_2$  単結晶(10 × 10 × 0.5 mm、信光社)をアセトンと純水で洗浄した後、20 vol%のフッ化水素酸に 10 min 以上浸漬し、表面を化学エッチングした。水洗してエアードスターによって乾燥した後、900 °C で 1 h 焼成した。

5.2.1.節で得た  $\text{Ag}_{32}$  水溶液を脱酸素した 0.01 M 酢酸緩衝水溶液(pH 4、0.0087 M 酢酸と 0.0013 M の酢酸ナトリウムを含む水溶液)により濃度  $4.4 \times 10^{-11}$  M に希釈し、窒素雰囲気下で 150  $\mu\text{L}$  を  $\text{TiO}_2$  単結晶にキャストして 2 h 静置した。その後、基板を水洗し、エアードスターによって乾燥させた。

$\text{Ag}_{32}/\text{TiO}_2$  単結晶表面を原子間力顕微鏡(AFM、NanoNavi Station、日立ハイテクサイエンス)によって観察した。 $\text{Ag}_{32}/\text{TiO}_2$  を AFM の試料台に載せたまま可視光照射( $\lambda = 480$  nm、1 mW  $\text{cm}^{-2}$ )を行い、光照射前後の  $\text{Ag}_{32}$  の高さ変化を測定した。可視光照射には Xe ランプ(LA-251Xe、Hayashi Tokei)にバンドパスフィルター( $\lambda = 480$  nm、半値幅 FWHM 10 nm、Asahi Spectra)を装着して用いた。

### 5.2.3. 光照射による $\text{Ag}_{32}$ /多孔性 $\text{TiO}_2$ 試料の吸収スペクトル変化の測定

2.2.2.節と同様の方法により、75 vol%アナターゼ型  $\text{TiO}_2$  スラリー(STS-21、石原産業、粒径 20 nm)を 1.2 cm × 4 cm のパイレックスガラスにスピコートして 450 °C で 1 h 焼成し、膜厚~1200 nm の多孔性  $\text{TiO}_2$  を製膜した。得られた  $\text{TiO}_2$  膜を 1.2 cm × 2.0 cm 分だけ残してマスクし、0.1–0.2 vol%の酢酸を含ませた  $\text{Ag}_{32}$  水溶液 200  $\mu\text{L}$  をグローブボックス内(窒素雰囲気)でキャストして 2 h 静置した後、脱酸素した純水で洗浄した。脱酸素した純水を入れたガラスセルに基板を浸し、パラフィルムで封をしてグローブボックスから取り出した。パラフィルムに穴を空け、バブリングチューブを差し込んで窒素バブリングを行いながら(Fig. 5.2)、基板の吸収スペクトル測定および可視光照射を行った。480 nm の単色光照射にはバンドパスフィルター( $\lambda = 480$  nm、FWHM 10 nm、Asahi Spectra)を装着した Xe ランプ(LA-251Xe、Hayashi Tokei)、>780 nm の可視光および 700 nm の単色光照射にはそれぞれシャープカットフィルター(LIX780、Asahi Spectra)およびバンドパスフィルター( $\lambda = 700$  nm、FWHM 10 nm、Asahi Spectra)を装着したハロゲンランプ(HA-150UX、Myutron)を用いた。

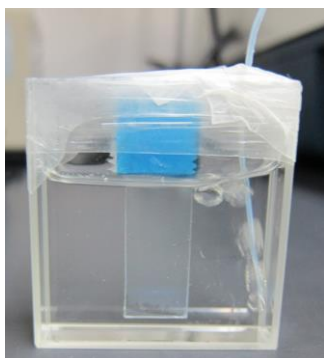


Fig. 5.2. 可視光照射による吸収スペクトル変化を測定するため、脱酸素した純水に浸してパラフィルムで封をした  $\text{Ag}_{32}/\text{TiO}_2$  の写真。

### 5.3. 結果と考察

#### 5.3.1. $\text{Ag}_{32}$ クラスターの合成

得られた PAGE パターンおよび、ゲルから抽出した  $\text{Ag}_{32}$  水溶液の吸収スペクトルを Fig. 5.3 に示す。抽出した電気泳動バンドが  $\text{Ag}_{32}(\text{SG})_{19}$  によるものであることが、エレクトロスプレーイオン化質量分析(ESI-MS)により報告されている<sup>[13]</sup>。 $\text{Ag}_{32}$  水溶液を 100 倍希釈し、結合誘導プラズマ質量分析(ICP-MS)装置(SPQ9000、日立ハイテクサイエンス)によって Ag の含有量を定量したところ、0.18 ppm であったことから、元の  $\text{Ag}_{32}$  水溶液には 18 ppm の Ag が含まれることがわかった。従って  $\text{Ag}_{32}$  の濃度は  $5.2 \times 10^{-6} \text{ M}$  である。 $\text{Ag}_{32}$  水溶液の吸収ピーク波長 480 nm における吸光度が 0.0709 であったことから、480 nm における吸光係数は  $\epsilon = 6.7 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  であることがわかった。金属クラスターの吸光係数は、これまでに Au CL のものが報告されており、 $10^4$ – $10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  である<sup>[10,15]</sup>。 $\text{Ag}_{32}$  の吸光係数は Au CL と同程度の値であることがわかった。Au CL の吸収スペクトルを光子エネルギーに対してプロットする場合、長波長の弱い光吸収を見やすくするために吸光度に波長の 2 乗を掛けることが多い。本研究で得られた  $\text{Ag}_{32}$  でも同様にプロットしたところ、吸収端エネルギーは  $\sim 1.6 \text{ eV}$  ( $\sim 780 \text{ nm}$ ) であることがわかった(Fig.5.3c)。

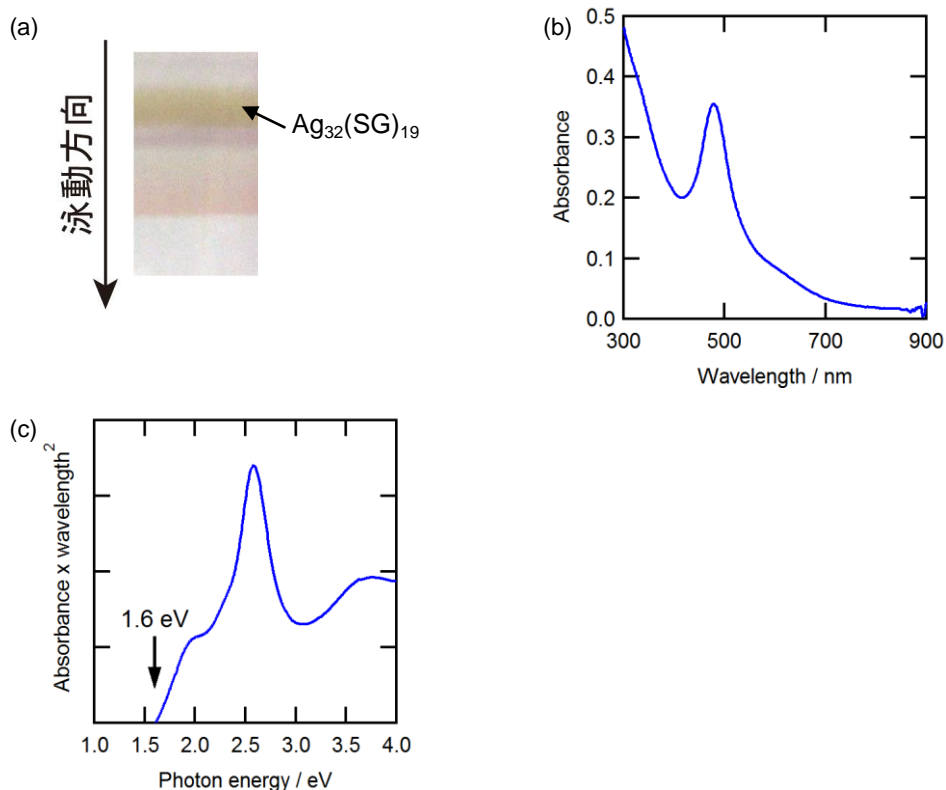


Fig. 5.3. (a)多分散 Ag CL の電気泳動パターン(印加電圧 150 V、泳動時間 10 h)と(b,c)  $\text{Ag}_{32}$  水溶液の吸収スペクトル。

### 5.3.2. 可視光照射下における $\text{Ag}_{32}$ の高さ変化

#### 5.3.2.1. ルチル $\text{TiO}_2(100)$ 単結晶上の $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$ の AFM 観察

まず、 $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$  をルチル  $\text{TiO}_2(100)$  面単結晶に吸着し、AFM 観察を行うことで、 $\text{TiO}_2$  単結晶上の金属クラスターが AFM で観察できることを確認した。2.2.1.節に従って合成した  $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$  (濃度 $\sim 2 \times 10^{-5}$  M、以下  $\text{Au}_{25}$  と表記する。)に酢酸を添加して pH を 2.5 に下げ、100  $\mu\text{L}$  をルチル  $\text{TiO}_2(100)$  単結晶表面にキャスト、2 h 静置した。その後、基板を水洗、乾燥させて AFM により表面を観察した。1.2.1.節で述べた通り、適切な pH の水溶液中では、金属クラスターを保護しているグルタチオンのカルボキシ基(酸解離定数  $\text{pK}_a = 2.05$ 、 $3.40^{[16]}$ )が酸解離し、プロトン化した  $\text{TiO}_2$  表面と静電的に相互作用するため、クラスターは  $\text{TiO}_2$  膜に吸着すると考えられている。ルチル型  $\text{TiO}_2(100)$  面の等電点は  $3.2\text{--}3.7^{[17]}$  であることから、水溶液の pH を 2.5 にすることで、 $\text{Au}_{25}$  が  $\text{TiO}_2$  に吸着すると予想される。

$\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$  基板の表面観察画像および観測した粒子の高さ分布をそれぞれ Fig. 5.4a,b に示す。高さ  $0.71 \pm 0.19$  nm (平均値  $\pm$  標準偏差、 $n = 27$ ) の粒子が観測された。粉末の XRD 解析結果から、グルタチオン保護  $\text{Au}_{25}$  の金属コア直径、保護剤層の厚みはそれぞれ  $0.7\text{--}0.9$  nm<sup>[18,19]</sup>、 $\sim 0.55$  nm<sup>[19]</sup> であると報告されている。グルタチオン層を含めた  $\text{Au}_{25}$  の粒径 $\sim 2$  nm よりも高さの低い粒子が観測されたことから、剛直でない保護剤が変形して  $\text{Au}_{25}$  が  $\text{TiO}_2$  表

面に吸着していると考えられる(Fig. 5.3c)。

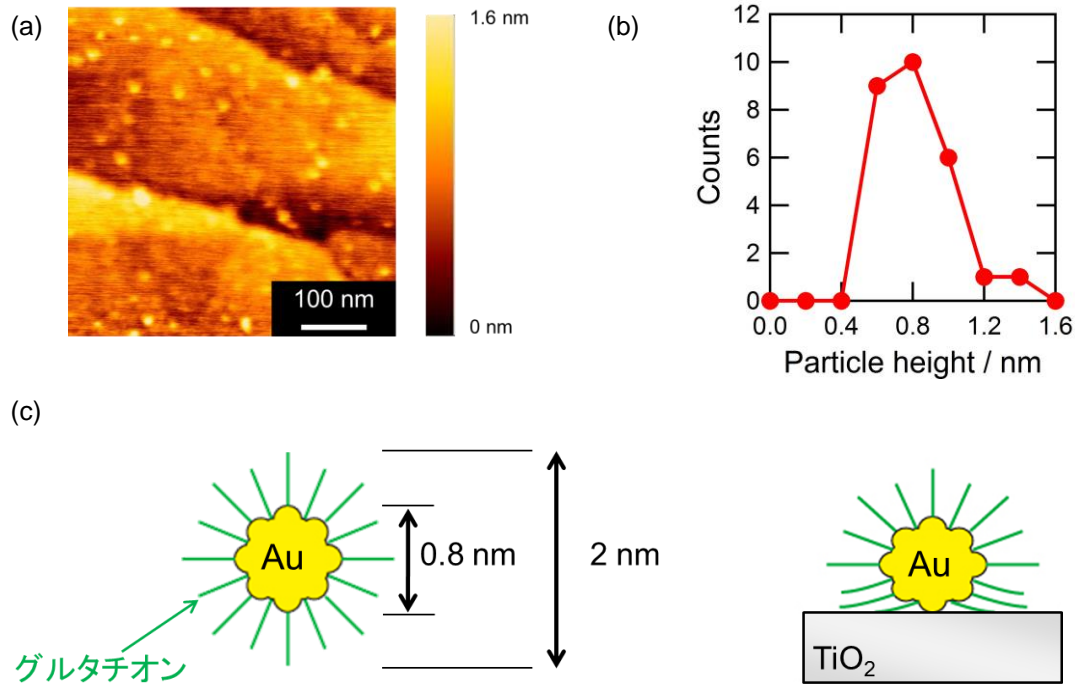


Fig. 5.4. (a) Au<sub>25</sub>/ルチル TiO<sub>2</sub>(100)単結晶の AFM 表面観察像および(b)観察された Au<sub>25</sub> の高さ分布。(c) Au<sub>25</sub> のコア直径および保護剤を含めた直径と TiO<sub>2</sub> 上に吸着した場合に考えられる形状模式図。

### 5.3.2.2. ルチル TiO<sub>2</sub>(110)単結晶上の Ag<sub>32</sub>(SG)<sub>19</sub> の AFM 観察

ルチル TiO<sub>2</sub>(110)面の等電点は 4.8–5.5<sup>[17]</sup>なので、(110)面の単結晶を用いた場合は溶液の pH が 2–5 の範囲でクラスターを TiO<sub>2</sub> 表面に吸着できると考えられる。Ag<sub>32</sub> を含む pH が 4 の酢酸緩衝水溶液をキャストして 2 h 静置した後のルチル TiO<sub>2</sub>(110)単結晶基板表面には高さ  $0.73 \pm 0.23$  nm ( $n = 22$ ) 0.4–1.4 nm の粒子が観察された(Fig. 5.5a,b)。これまでに Ag<sub>32</sub> の粒径に関する報告はないが、Ag の原子量  $107.9 \text{ g mol}^{-1}$  から Ag<sub>32</sub> 1 粒子の質量を計算すると  $5.7 \times 10^{-21}$  g となる。クラスターの形状を球形と仮定し、Ag の密度  $10.49 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  を用いてコア直径を概算すると 1.0 nm となる。グルタチオン保護 Ag<sub>32</sub> の保護剤層の厚みがグルタチオン保護 Au<sub>25</sub> のものと等しい( $\sim 0.55 \text{ nm}$ <sup>[19]</sup>)と仮定すると、保護剤を含めた Ag<sub>32</sub> の直径は 2.1 nm である。観測された粒子の高さが、2.1 nm より小さいのは、5.3.2.1 節の時と同様に、剛直でない保護剤が変形して Ag<sub>32</sub> が TiO<sub>2</sub> 表面に吸着したためと考えられる。

湿度 $\sim 70\%$ の雰囲気下で Ag<sub>32</sub> を吸着した TiO<sub>2</sub> に波長 480 nm、 $1 \text{ mW cm}^{-2}$  の単色光を 30 min 照射したところ、50%の粒子が消滅した(Fig. 5.5a,b)。一方で、一部の粒子の成長や新しい粒子の出現が見られた(Fig. 5.5a)。なお、新しく生成した粒子については、データに含めて

いない。残った粒子の高さは  $0.55 \pm 0.21$  nm ( $n = 11$ )であり、粒子がわずかに低くなった。同じく湿度~70%の雰囲気下において、 $\text{Ag}_{32}/\text{TiO}_2$ を暗所で 30 min 静置した場合は、90%の粒子が残った(Fig. 5.5c)。このことから、光照射によって  $\text{Ag}_{32}$ が消滅したと考えられる。残った粒子の高さは  $0.78 \pm 0.17$  nm ( $n = 27$ )であり、静置前の  $0.91 \pm 0.21$  nm ( $n = 30$ )よりも粒子の高さが減少したが、光照射下には比べると消滅した粒子が少ない。暗所でも一部の粒子が消滅し、残った粒子のサイズも減少したのは、AFMチップへの  $\text{Ag}_{32}$ の付着や、空気中の酸素によって  $\text{Ag}_{32}$ が酸化溶解したためと考えられる。光照射後の粒子は上記の通り、一部は消滅し、一部は小さくなったが、高さ 0.2 nm 程度の粒子は増えていない。これは、Ag 原子の直径は 0.288 nm なので、高さ 0.2 nm (0.1–0.3 nm)の粒子があるとしても、原子 1 層のみからなるということであり、しかもグルタチオンにより保護されていないということになるため、そのような粒子は安定に存在できないものと考えられる。

なお、直径数十から数百 nm の Ag NP を担持した  $\text{TiO}_2$  に湿潤雰囲気下で可視光を照射した場合にも同様の挙動が観測されている。この場合、プラズモン誘起電荷分離(第1章 1.4.3. 節)に基づき、Ag NP から  $\text{TiO}_2$  へ電子が移動し、Ag NP は生成した正電荷により酸化溶解する。この時、生成した  $\text{Ag}^+$ イオンは  $\text{TiO}_2$  表面の吸着水層(湿度~70%では~5 分子層の厚み<sup>[20]</sup>)に溶解して拡散する。一方で、 $\text{TiO}_2$  に注入された電子は  $\text{TiO}_2$  内部を拡散し、 $\text{TiO}_2$  表面の  $\text{Ag}^+$ イオンと再結合することで新たな粒子が析出する<sup>[21]</sup>。 $\text{Ag}_{32}/\text{TiO}_2$  は電子ドナーの存在下では光誘起電荷分離に基づいて光電変換特性を示すことから<sup>[14]</sup>、電子ドナーが存在しない本条件でも  $\text{Ag}_{32}$  の励起電子が  $\text{TiO}_2$  へ注入されたと考えられ、正電荷が  $\text{Ag}_{32}$  を酸化溶解し、吸着水層を拡散した  $\text{Ag}^+$ イオンと  $\text{TiO}_2$  内部を拡散した電子が再結合することで新しい Ag 粒子が析出したと考えられる(Fig. 5.5d)。なお、本研究では、 $\text{TiO}_2$  表面の Ag CL の溶解を AFM によって観察するため、 $\text{Ag}^+$ イオンを吸着水層に拡散させる必要があった。そのため、析出粒子が観測された。電子アクセプターを含む水溶液に Ag CL/ $\text{TiO}_2$  基板を浸して光照射を行い、 $\text{Ag}^+$ イオンおよび  $\text{TiO}_2$  に注入された電子を溶液中に拡散させれば析出粒子を除くことができると考えられる。

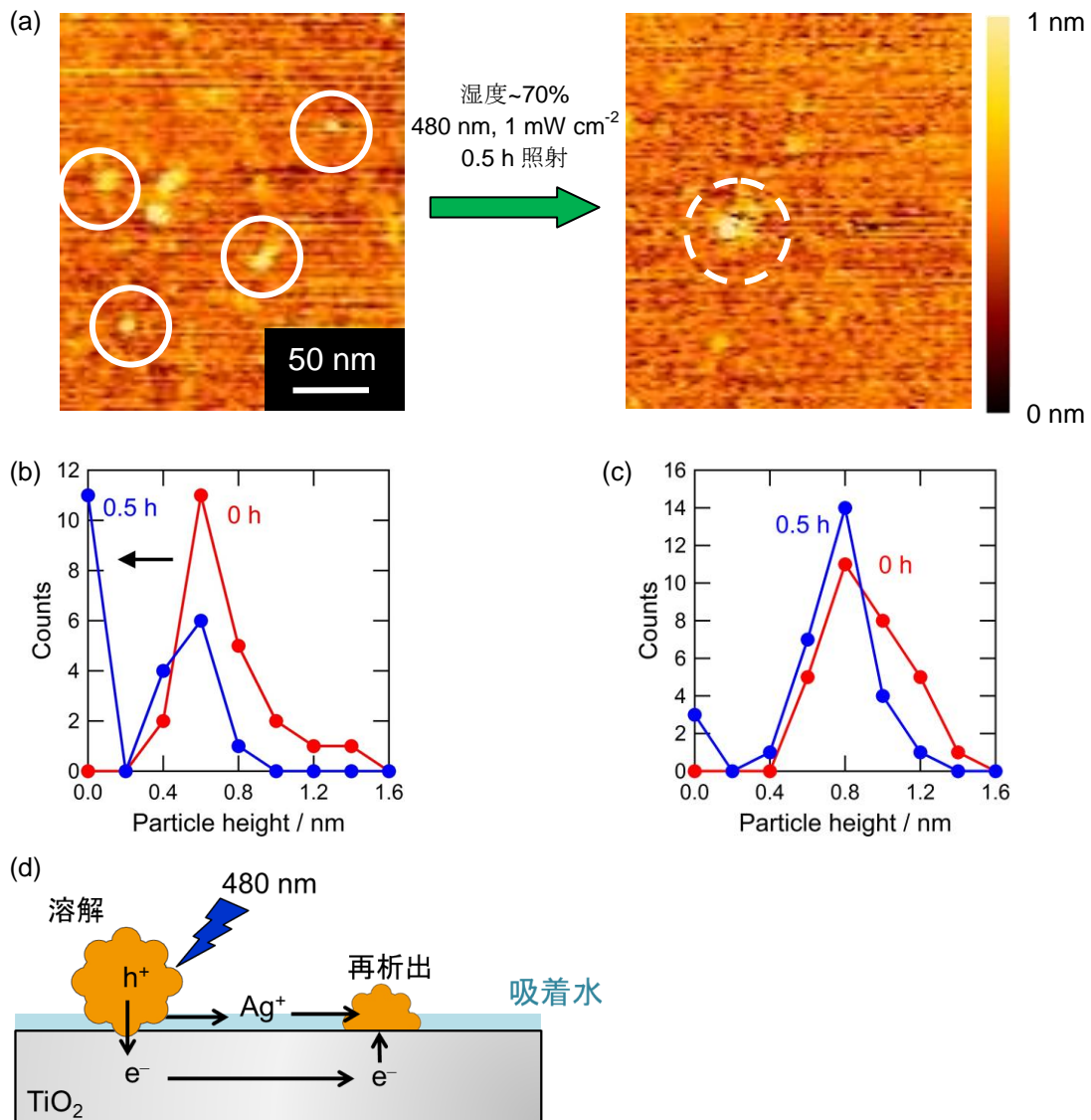


Fig. 5.5. (a) 480 nm、1  $\text{mW cm}^{-2}$  の単色光照射前後の  $\text{Ag}_{32}/\text{TiO}_2$  単結晶の AFM 表面観察画像 (実線で囲ったのが消滅した粒子、破線で囲ったのが成長した粒子)。(b) 480 nm の単色光照射前後および(c)暗所での Ag CL の高さ分布の変化(再析出粒子は含めていない)。(d)単色光照射による  $\text{Ag}_{32}$  の溶解および粒子の再析出のメカニズム。

### 5.3.3. 光照射による $\text{Ag}_{32}/$ 多孔性 $\text{TiO}_2$ 試料の吸収スペクトル変化

5.3.2節では、480 nm の単色光照射により  $\text{TiO}_2$  上の  $\text{Ag}_{32}$  を溶解できることを示した。より長波長の光の照射による粒子高さの制御も検討する予定であったが、ノイズの影響などにより、高さ~1 nm の  $\text{Ag}_{32}$  のわずかな高さの変化を AFM によって観察することが困難であることや、Fig. 5.5c で見られたように酸素が存在する条件では暗所でも粒子の高さが変化するという問題があった。そのため、酸素の非存在下における  $\text{Ag}_{32}/$ 多孔性  $\text{TiO}_2$  の吸収スペクトルを測定し、粒子サイズの変化を間接的に観察した。

多孔性 TiO<sub>2</sub> 膜にキャストする前後の Ag<sub>32</sub> 水溶液の吸収スペクトルを Fig. 5.6a に示す。TiO<sub>2</sub> 膜上に静置することで 20 nm 程度のピークのシフトやブロード化が見られ、一部の粒子の分解や変性が起こったと考えられるが、Ag<sub>32</sub> に特徴的な吸収ピークに大きな変化がないことから、大部分の Ag<sub>32</sub> は残存していると推測される。5.3.1.節で求めた Ag<sub>32</sub> の 480 nm における吸光係数  $\epsilon = 6.7 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  を用いて、キャスト前後の Ag<sub>32</sub> 水溶液の濃度を計算し、その減少量から TiO<sub>2</sub> 上の Ag<sub>32</sub> の吸着密度を計算したところ、 $3.0 \pm 0.7 \text{ 個 nm}^{-2}$  となった。

Ag<sub>32</sub> の吸着により、基板の光吸収は増加した(Fig. 5.6b)。Fig. 5.6b において、~980 nm の吸収ピークは水分子の O-H 面外変角振動によるものと帰属される。Ag<sub>32</sub>/TiO<sub>2</sub> の吸収から TiO<sub>2</sub> の吸収を差し引いた差スペクトル(Fig. 5.6c)には、~460 nm に吸収ピークが見られ、吸光度の増加が Ag<sub>32</sub> に由来することが示唆された。

Ag<sub>32</sub>/TiO<sub>2</sub> に  $>760 \text{ nm}$ 、 $5 \text{ mW cm}^{-2}$  の光を照射すると、吸光度が低下し、3 h 後は吸収の変化が停止した(Fig. 5.6c,e)。Ag<sub>32</sub>/TiO<sub>2</sub> を暗所で静置した場合は基板の吸収が変化しなかったことから(Fig. 5.6d,e)、吸収変化は光照射によるものであることが示された。基板から TiO<sub>2</sub> の吸収を差し引いた差スペクトルにおいて~460 nm の吸収ピークが失われたため(Fig. 5.6c)、Ag<sub>32</sub> の数が減ったのではなくサイズが減少し、3 h 以降の光照射下では溶解が停止したと考えられるが、基板を透過する光の干渉の効果を完全には除去できず、吸収端の変化は観測できなかった。



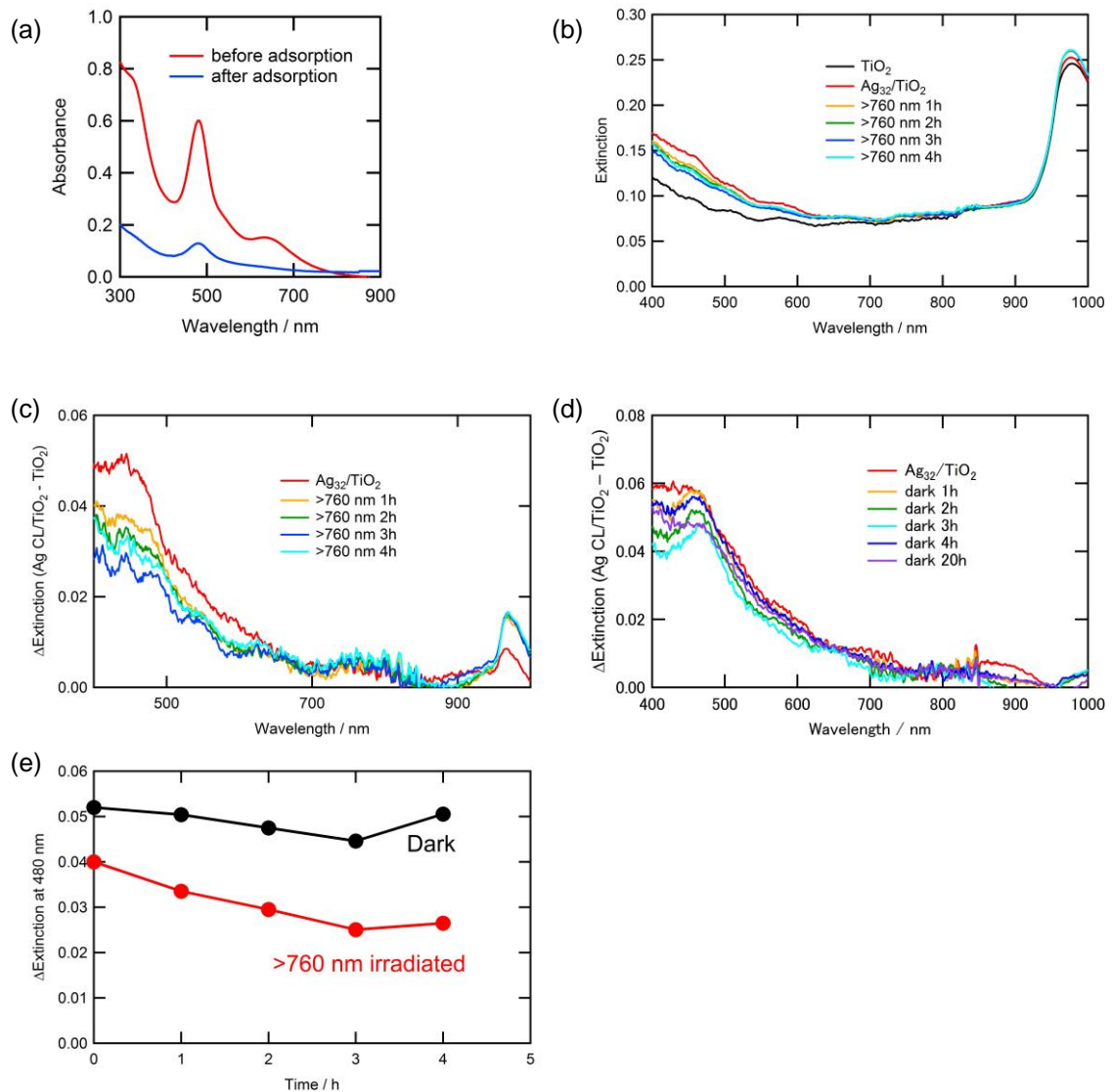


Fig. 5.6. (a)  $\text{TiO}_2$  膜にキャストした  $\text{Ag}_{32}$  水溶液の吸光度変化。  $\text{TiO}_2$  基板および  $>760$  nm、 $40 \text{ mW cm}^{-2}$  の光照射下の  $\text{Ag}_{32}/\text{TiO}_2$  基板の (b) 光吸収スペクトルと (c) 差スペクトル。 (d) 暗所における  $\text{Ag}_{32}/\text{TiO}_2$  基板の吸収スペクトル変化。 (e)  $>760$  nm、 $40 \text{ mW cm}^{-2}$  の光照射下および暗所下における  $\text{Ag}_{32}/\text{TiO}_2$  の  $480 \text{ nm}$  における吸光度変化。

5.3.1.節で述べた通り、 $\text{Ag}_{32}$  の吸収端は  $\sim 780 \text{ nm}$  であることから、 $>760 \text{ nm}$  の光を照射した場合に吸収端シフトがあるとすれば最小で  $\sim 20 \text{ nm}$  と予想され、吸収端付近の吸収の微小な変化を観察できなかった可能性も考えられる。そこで、 $760 \text{ nm}$  よりも短波長の  $700 \text{ nm}$ 、 $1 \text{ mW cm}^{-2}$  の単色光を照射し、吸収端を大きく変化させようとしたが、 $>760 \text{ nm}$  の光を照射した場合と同様に、吸収端のシフトは観測できなかった (Fig. 5.7)。今後は光の干渉の影響を受けにくい別の方法で検討する必要があると考えられる。



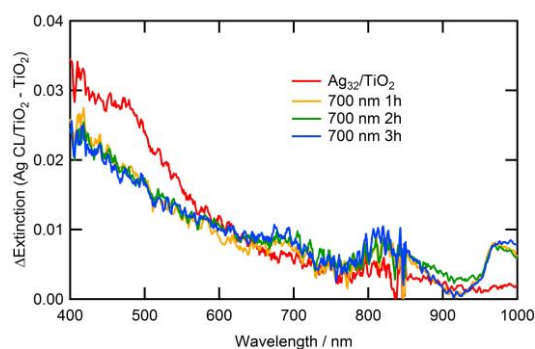


Fig. 5.7. 700 nm、1 mW cm<sup>-2</sup>の光照射下の Ag<sub>32</sub>/TiO<sub>2</sub> 基板の光吸収スペクトル。

## 5.4. 結論

本章では、Ag CL の光増感作用に基づく光誘起電荷分離によって Ag<sub>32</sub> を酸化溶解し、そのサイズ制御を試みた。480 nm の単色光照射により TiO<sub>2</sub> 単結晶上の Ag<sub>32</sub> の一部が消滅することが AFM により観察された。次に、TiO<sub>2</sub> に担持した Ag<sub>32</sub> に、より長い波長の光を照射することで Ag<sub>32</sub> の溶解を制御し、粒子サイズの制御を試みた。吸収スペクトルの変化から、Ag<sub>32</sub> がおそらく異なる Ag CL に変化したと考えられるものの、吸収端の変化を検出することはできず、粒子サイズの変化を証明するには至らなかった。

今後は、光電気化学的な応答の変化により Ag CL のサイズ変化を観察する予定である。電子ドナーの存在下では、Ag CL は吸収端波長までの光照射下で光電流応答を示す<sup>[14]</sup>。本系の場合は電子ドナーの非存在下で実験を行うため、光電流は十分には流れないと考えられる。したがって、光電位応答の観測により、吸収端波長の変化を検討する予定である。

## 5.5. 参考文献

- 1 N. Sakai and T. Tatsuma, *Adv. Mater.*, **2010**, *22*, 3185.
- 2 N. Sakai and T. Tatsuma, *J. Mater. Chem. A*, **2013**, *1*, 5915.
- 3 M. J. Hostetler, J. E. Wingate, C.-J. Zhong, J. E. Harris, R. W. Vachet, M. R. Clark, J. D. Londono, S. J. Green, J. J. Stokes, G. D. Wignall, G. L. Glish, M. D. Porter, N. D. Evans, and R. W. Murray, *Langmuir*, **1998**, *14*, 17.
- 4 Y. Shichibu, Y. Negishi, H. Tsunoyama, M. Kanehara, T. Teranishi, and T. Tsukuda, *Small*, **2007**, *3*, 835.
- 5 H. Qian, Y. Zhu, and R. Jin, *ACS Nano*, **2009**, *3*, 3795.
- 6 H. Qian, M. Zhu, U. N. Andersen, and R. Jin, *J. Phys. Chem. A*, **2009**, *113*, 4281.
- 7 H. Qian and R. Jin, *Nano Lett.*, **2009**, *9*, 4083.
- 8 Z. Wu, J. Suhan, and R. Jin, *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*, 622.
- 9 M. Zhu, E. Lanni, N. Garg, M. E. Bier, and R. Jin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 1138.
- 10 Y. Negishi, K. Nobusada, and T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 5261.
- 11 K. Kimura, N. Sugimoto, S. Sato, H. Yao, Y. Negishi, and T. Tsukuda, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 14076.
- 12 S. Kumar, M. D. Bolan, and T. P. Bigioni, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 13141.
- 13 J. Guo, S. Kumar, M. Bolan, A. Desireddy, T. P. Bigioni, and W. P. Griffith, *Anal. Chem.*, **2012**, *84*, 5304.
- 14 N. Sakai, S. Nakamura, and T. Tatsuma, *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 16162.
- 15 Y. Levi-Kalisman, P. D. Jadzinsky, N. Kalisman, H. Tsunoyama, T. Tsukuda, D. A. Bushnell, and R. D. Kornberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 2976.
- 16 D. L. Rabenstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, 2797.
- 17 J. W. Bullard and M. J. Cima, *Langmuir*, **2006**, *22*, 10264.
- 18 Z. Wu, J. Chen, and R. Jin, *Adv. Funct. Mater.*, **2011**, *21*, 177.
- 19 T. G. Schaaff, G. Knight, M. N. Shafiqullin, R. F. Borkman, and R. L. Whetten, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 10643.
- 20 G. Ketteler, S. Yamamoto, H. Bluhm, K. Andersson, D. E. Starr, D. F. Ogletree, H. Ogasawara, A. Nilsson, and M. Salmeron, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 8278.
- 21 K. Matsubara, K. L. Kelly, N. Sakai, and T. Tatsuma, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2008**, *10*, 2263.

# 第 6 章

## 結論

直径~2 nm 以下、構成原子数~250 以下の金属クラスター(CL)は量子サイズ効果に基づき、離散した電子準位を持つため、準位間の電子遷移に基づいて、可視および近赤外域の光吸収を示す。当研究室では、金属クラスターが TiO<sub>2</sub> の光増感剤として機能することを見出し、可視光および近赤外光に応答した光電変換特性を示すことを見出した。金属クラスターはサイズを変えることで容易に電子的・光学的特性を制御でき、また触媒活性も持つことから新たな機能性増感剤として期待されている。本研究では、金属クラスター担持 TiO<sub>2</sub> の更なる応用展開および高機能化を図るため、可視光応答光触媒への応用、光機能に対するクラスターサイズ効果の検討、局在表面プラズモン共鳴(LSPR)を利用した効率の改善、光電気化学的なクラスターのサイズ制御を試みた。

第2章では、Au<sub>25</sub>(SG)<sub>18</sub> (以下、Au<sub>25</sub> と表記する)を担持した TiO<sub>2</sub> (Au<sub>25</sub>/TiO<sub>2</sub>)が、>500 nm の可視光照射下において、酸化および還元反応を誘起する光触媒として機能することを示した。Au<sub>25</sub>/TiO<sub>2</sub> は>500 nm の可視光照射下で、フェノール類やフェロシアン化カリウムなどの外圏型電気化学活性な電子ドナーを酸化し、銀イオン、銅イオン、酸素を還元できることが光電流測定や試料の吸光度測定により明らかになった。Au<sub>25</sub> を担持していない TiO<sub>2</sub> 試料が可視光応答を示さなかったことや、Au<sub>25</sub>/TiO<sub>2</sub> が誘起する光触媒反応における作用スペクトルの形状が Au<sub>25</sub> の吸収スペクトルと一致したことから、光触媒反応は Au<sub>25</sub> の可視光吸収に由来することがわかった。さらに、波長 860 nm の近赤外光に対しても光触媒活性を示すことを明らかにした。加えて、フェノールと銅イオンの酸化還元反応のような、熱力学的にアップヒルな反応を誘起できることも確認した。

第3章では、Au CL/TiO<sub>2</sub> の光機能におけるクラスターサイズの効果を検討した。金属クラスターの電子構造はそのサイズに依存して変化することから、金属クラスター担持 TiO<sub>2</sub> においてもクラスターサイズの効果が現れると予想される。Au<sub>25</sub>、Au<sub>38</sub>(SG)<sub>24</sub> (以下、Au<sub>38</sub> と表記する)、Au<sub>102</sub>(SG)<sub>44</sub> (Au<sub>102</sub> と表記する)を担持した TiO<sub>2</sub> 電極がヨウ化物イオン(電子ドナー)の存在下で生成する短絡光電流を比較したところ、Au CL が小さいほど高い内部量子収率で光電流を示すことがわかった。一方で、Au<sub>25</sub>/TiO<sub>2</sub>、Au<sub>38</sub>/TiO<sub>2</sub>、Au<sub>102</sub>/TiO<sub>2</sub> はそれぞれ 980 nm、1400 nm、1535 nm 以下の波長の光に応答し、Au CL が大きいほど長波長の光を利用できることがわかった。

様々な電子ドナーの存在下で生成する光電流から各 Au CL/TiO<sub>2</sub> の光触媒酸化力を評価したところ、クラスターが小さいほど多くの種類の電子ドナーを酸化でき、強い光触媒酸化力を持つことがわかった。Au CL の基底準位に生成した正電荷が電子ドナーを酸化していることから、酸化できた電子ドナーと酸化できなかったドナーの式量電位から Au CL の基底準位を決定し、さらに、Au CL の吸収端波長から HOMO-LUMO エネルギーギャップを見積もることで LUMO の電位も決定した。こうして、親水性保護剤を持つ Au CL の電子構造を初めて明らかにした。

第4章では、Au CL/TiO<sub>2</sub> に幅~40 nm、高さ~15 nm の扁平な Au ナノ粒子(NP)を導入することで、光電変換特性の改善を検討した。Au NP を導入した ITO/Au NP/TiO<sub>2</sub>/Au<sub>25</sub> 電極(TiO<sub>2</sub>

膜厚 6 nm)は、波長 600–900 nm の単色光照射下で、ITO/TiO<sub>2</sub>/Au<sub>25</sub> よりも大きな短絡光電流を生成した。この波長領域は Au NP の LSPR に基づく光吸収域と一致し、さらに、Au<sub>25</sub> を吸着させていない ITO/Au NP/TiO<sub>2</sub> 電極が光電流応答を示さなかったことから、Au<sub>25</sub> と Au NP の両方の効果により大きな光電流が生成したことがわかった。Au NP が LSPR に基づいて光を吸収し、生成した局在振動電場(近接場光)によって Au<sub>25</sub> が光励起されたと考えられる。光電流増強の TiO<sub>2</sub> 膜厚に対する依存性を検討したところ、TiO<sub>2</sub> 膜厚が 10–20 nm の電極では、Au NP を導入した電極が導入していない電極よりも大きな光電流を生成し、TiO<sub>2</sub> 膜が薄いほど増強係数は大きくなった。この挙動は時間領域差分(FDTD)法によって計算した、TiO<sub>2</sub> 表面における局在電場強度の挙動と一致し、光電流の増強が Au NP の局在電場によるものであることが示唆された。一方、TiO<sub>2</sub> 膜が 10 nm 以下の場合、TiO<sub>2</sub> 膜が薄いほど TiO<sub>2</sub> 表面における局在電場強度が大きくなる一方で、光電流の増強係数は飽和ないし低下した。これは、Au<sub>25</sub> と Au NP が近接し、双方の双極子が相互作用したため、Au<sub>25</sub> の励起電子が Au NP へエネルギー移動を起こし、失活したため光電流が低下したと考えられる。以上の結果から、Au<sub>25</sub>/TiO<sub>2</sub> に Au NP を導入することで光電流を最大~8 倍に増強できることがわかった。さらに、Au NP を導入した場合、Au NP の局在電場により光電流が増強される効果と、Au<sub>25</sub> と Au NP 間の双極子相互作用により光電流が低下する効果があることがわかった。

次に、光電流増強におけるクラスターサイズの効果を検討したところ、Au NP により、Au<sub>25</sub> および Au<sub>38</sub> 増感光電流は増強されたが、Au<sub>102</sub> 増感光電流は減少し、Au CL のサイズが大きくなるほど光電流の増強係数が低下することがわかった。TiO<sub>2</sub> 膜表面における局在電場の強度は Au CL のサイズに依存しないことから、クラスターサイズによる増強係数の違いは、Au CL と Au NP 間の双極子相互作用の違いによるものと考えられる。Au CL のサイズが大きいくほど双極子モーメントが大きいと考えられるため、Au NP の双極子との相互作用も大きく、Au CL から Au NP へエネルギー移動を起こしやすいので、増強係数が低下したと考えられる。以上の結果から、小さい Au CL と Au NP を用いた Au CL-NP 複合システムにおいて、高い内部量子収率および強い光吸収を示す高効率な光機能デバイスが期待できる。

第 5 章では、クラスターの光増感作用に基づく光誘起電荷分離を利用して、クラスターのサイズ制御を検討した。Au よりも酸化しやすい Ag CL を用い、電子ドナーの非存在下で Ag CL/TiO<sub>2</sub> に可視光を照射すると、光誘起電荷分離に基づいて生成した正電荷により Ag CL は酸化溶解すると予想される。ルチル型 TiO<sub>2</sub>(110)単結晶に吸着した Ag<sub>32</sub>(SG)<sub>19</sub> (以下、Ag<sub>32</sub> と表記する)を原子間力顕微鏡(AFM)を用いて観察したところ、湿度~70%の湿潤雰囲気下で 30 min の可視光照射(480 nm、1 mW cm<sup>-2</sup>)を行うことにより粒子の 50%が消滅した。同時に、新たな粒子の析出や一部の粒子の成長が観測された。暗所では 10%の粒子しか消滅しなかったことから、光照射により粒子が消滅したことが明らかになった。TiO<sub>2</sub> 上の Ag<sub>32</sub> に光を照射した場合、Ag<sub>32</sub> の励起電子が TiO<sub>2</sub> に移動すると考えられ、生成した正電荷により Ag<sub>32</sub> は酸化溶解する。生成した Ag イオンは TiO<sub>2</sub> 表面の吸着水層に溶解、拡散し、TiO<sub>2</sub> に注入

された電子は  $\text{TiO}_2$  内部を拡散し、 $\text{TiO}_2$  表面の Ag イオンと再結合して新たな粒子が生成したと考えられる。より長波長の光を照射すれば、Ag CL がある程度小さくなったところで照射光を吸収しなくなり、溶解が停止することが予想され、クラスターのサイズ制御が可能になると期待される。

本研究では、これまでに光電変換材料として報告されていた金属クラスターを担持した  $\text{TiO}_2$  材料が、可視光や近赤外光に応答した光触媒作用を持つことや、クラスターのサイズ制御に応用できることを示し、新たな応用展開を示した。さらに、クラスターのサイズによって金属クラスター担持  $\text{TiO}_2$  の光触媒酸化力、反応速度、利用できる波長域を制御できることを明らかにした。また、LSPR を示す Au NP を導入することにより、 $\text{Au}_{25}$  や  $\text{Au}_{38}$  などの小さな Au CL を担持した  $\text{TiO}_2$  電極が生成する光電流を増強できることを示し、高効率な光機能デバイスの設計指針を得た。

金属クラスターは近年になって急速に発展してきた研究分野である。保護剤の機能化や触媒活性を取り入れるなど、本研究をさらに発展させることで、より高機能な光機能材料やデバイスが期待できる。

## 研究業績

### 本学位論文を構成する審査付き原著論文

1. Atsushi Kogo, Nobuyuki Sakai, and Tetsu Tatsuma,  
"Photocatalysis of Au<sub>25</sub>-modified TiO<sub>2</sub> under visible and near infrared light"  
**Electrochem. Commun.**, 2010, 12, 996-999. (第2章)
2. Atsushi Kogo, Nobuyuki Sakai, and Tetsu Tatsuma,  
"Photoelectrochemical Analysis on Size-Dependent Electronic Structures of Gold Clusters Supported on TiO<sub>2</sub>"  
**Nanoscale**, 2012, 4, 4217-4221. [Invited Paper]. (第3章)
3. Atsushi Kogo, Yukina Takahashi, Nobuyuki Sakai, and Tetsu Tatsuma,  
"Gold Cluster-Nanoparticle Diad Systems for Plasmonic Enhancement of Photosensitization"  
**Nanoscale**, 2013, 5, 7855-7860. (第4章)
4. Atsushi Kogo, Nobuyuki Sakai, and Tetsu Tatsuma, in preparation. (第5章)

### 総説・解説

1. 坂井伸行、古郷敦史、立間 徹  
"金クラスター担持酸化チタンを用いた光電変換および光触媒反応"  
**会報光触媒**, 2010, 32, 8-11.
2. 古郷敦史、坂井伸行、立間 徹  
"金属クラスター増感酸化チタンの光機能とそのクラスターサイズ依存性"  
**会報光触媒**, 2013, 42, 150-151.

### 国際会議発表

#### 口頭発表

1. ○Atsushi Kogo, Yukina Takahashi, Nobuyuki Sakai, and Tetsu Tatsuma  
"Photocurrents of Gold Cluster-Modified TiO<sub>2</sub> Enhanced by Gold Nanoparticles"  
The 6th International Conference on Gold Science Technology and its Applications (Gold 2012),  
Tokyo, Japan, 2012.9. [**Gold Scientist Prize 2012 受賞講演**]
2. ○Atsushi Kogo, Yukina Takahashi, Nobuyuki Sakai, and Tetsu Tatsuma  
"Enhancement of Gold Cluster-Sensitized Photocurrents by Gold Nanoparticles"  
11th International Conference on Materials Chemistry (MC11),  
Coventry, UK, 2013.7.

#### ポスター発表

1. ○Atsushi Kogo, Yukina Takahashi, Nobuyuki Sakai, and Tetsu Tatsuma  
"Photocurrent Enhancement of Au<sub>25</sub>-Modified TiO<sub>2</sub> Electrodes by Embedded Gold Nanoparticles"  
62nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (62nd ISE),  
Niigata, Japan, 2011. 9.
2. ○Atsushi Kogo, Nobuyuki Sakai, and Tetsu Tatsuma  
"Analysis of size-dependent electronic structures of gold clusters supported on TiO<sub>2</sub> on the basis of photoinduced charge separation"  
The 19th International Conference on the Conversion and Storage of Solar Energy (IPS-19),  
Pasadena, USA, 2012.8.
3. ○Atsushi Kogo, Nobuyuki Sakai, and Tetsu Tatsuma  
"Photoelectrochemistry of Silver Clusters Supported on TiO<sub>2</sub> under Visible Light Irradiation"  
224th Meeting of The Electrochemical Society (224th ECS Meeting),  
San Francisco, USA, 2013.11.

#### 受賞

1. 第 29 回夏の学校優秀ポスター賞、電気化学会関東支部、2011 年 8 月.
2. 電気化学会第 79 回大会優秀ポスター賞、電気化学会、2012 年 3 月.
3. Gold Scientist Prize 2012 "Outstanding Young Researcher", World Gold Council, 2012 年 9 月.
4. 第 2 回 CSJ 化学フェスタ優秀ポスター賞、日本化学会、2012 年 11 月.



## 謝辞

たくさんの方の支えがあり、本論文を仕上げることができました。

本論文の主査であり指導教官である立間徹教授には研究環境を与えていただき、また研究を進める上で多くのことをご指導していただき、大変感謝しています。立間研究室に所属した5年間で私は大きく成長できたと思います。

本論文の副査である坂井伸行助教(現 物質・材料研究機構研究員)には実験や論文作成を直接指導していただきました。ご自身の研究でお忙しかったにも関わらず、丁寧にご指導してくださりありがとうございました。

西弘泰助教、黒岩善徳技術専門職員には実験方法について大変参考になるご助言をいただき感謝しています。ありがとうございました。

半年間の短い間でしたが、陳景智研究員には仲良くしていただき感謝しています。真剣に研究に取り組む姿勢を見ていると自分ももっと頑張らねばと思いました。

高橋幸奈特任助教(現 九州大学助教)、松原一喜特任助教(現 新潟大学特任助教)、楊菲先輩、数間恵弥子先輩、田邊一郎先輩、新井道郎先輩、唐澤秀幸先輩は私が大学院に入学したときに温かく迎えてくださり、大変感謝しております。皆様のご助言や博士論文、修士論文は私が研究を進めるうえで大変参考にさせていただきました。

同期の三浦則男君、山口大志君とお互いを励ましあって修士論文を仕上げたのはいい思い出です。立間研究室に来ていい友人に巡り合うことができました。修士課程を修了した後も時々研究室に顔を出してくれてとても嬉しかったです。これからもお互い励ましあい、頑張っていきましょう。

後輩の皆様、一緒に研究室生活を過ごすことができ幸運でした。今後の活躍を期待しています。頑張ってください。

お忙しい中、私の博士論文を審査して下さった藤岡洋教授、石井和之教授、飯野亮太准教授に厚く御礼申し上げます。審査を通じて頂いたご助言は大変勉強になりました。

独立行政法人日本学術振興会には特別研究員(DC1)として研究を経済的に支援して頂き、大変感謝しています。

最後に、研究者を目指す私の将来を心配しながらも応援してくれた家族に感謝します。これからも心配をかけ続けるとは思いますが、一生懸命頑張りますのでよろしくお願ひします。

2014年2月  
古郷 敦史