

## 論文の内容の要旨

論文題目 金属クラスター担持酸化チタンの  
光電気化学的挙動

氏名 古郷 敦史

直径約2 nm以下、構成原子数が約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。そのため、準位間の電子遷移に基づいた可視および近赤外域の光吸収、蛍光、磁性、触媒活性など、直径約3 nm以上の金属ナノ粒子(NP)やバルク貴金属とは異なる物性を示すことが報告されており、新たなナノマテリアルとして注目を集めている。

当研究室では、金属CLが酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )の増感剤として機能することを見出し、金属CLを吸着させた $\text{TiO}_2$ 電極(CL/ $\text{TiO}_2$ )が可視および近赤外光に応答して光電変換特性を示すことを見出した。その内部量子収率(吸収光子-電子変換効率APCE)は80%に達し、また本系を修飾することで2%のエネルギー変換効率も達成されている。金属CL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、このCL/ $\text{TiO}_2$ 光機能材料の更なる応用開拓および高機能化について検討した。光照射下で励起したCLの電子が $\text{TiO}_2$ の伝導帯へ移動し、CLの基底準位に生成した正電荷が電子ドナーへ移動する光誘起電荷分離に基づいてCL/ $\text{TiO}_2$ が光電変換特性を示すと考えられることから、CLの正孔および $\text{TiO}_2$ に注入された電子がそれぞれ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予測し、本研究ではCL/ $\text{TiO}_2$ のうち最も高い光電変換効率を示した $\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$ の可視光下での光触媒機能を検討した。また、CLの電子構造がサイズに依存して変化することから、CLサイズがCL/ $\text{TiO}_2$ の光機能に与える効果を検討した。さらに、CL/ $\text{TiO}_2$ に直径数十nmのAu NPを導入し、NPが示す局在表面プラズモン共鳴(LSPR)の効果により光電変換特性を改善した。光誘起電荷分離に基づいてCLに生成した正電荷により、CLを酸化溶解させてサイズを制御する方法も検討した。

第1章では金属CL、金属NPのLSPR、 $\text{TiO}_2$ に関する知見や近年の研究動向について述べた。さらに、当研究室で研究されているプラズモン誘起電荷分離、金属クラスター増感現象について説明し、本研究の目的を述べた。

第2章では、 $\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$ の可視光下における光触媒作用について述べた。光電流を測定することで、光照射下の $\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$ がフェノール類やフェロシアン化カリウムの酸化反応および $\text{Ag}^+$ イオン、 $\text{Cu}^{2+}$ イオン、酸素の還元反応を誘起できることを明らかにした。フェノールと $\text{Cu}^{2+}$ イオンの酸化還元反応は熱力学的にアップヒルなため自発的に進行しないが、 $\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$ の光触媒作用により誘起することができた。 $\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$ 試料の光触媒反応の作用スペクトルは $\text{Au}_{25}$ の吸収スペクトルと形状が一致し、 $\text{Au}_{25}$ の光吸収に基づいて光触媒反応が誘起されることが明らかになった。さらに、 $\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$ は860 nmの近赤外光に対しても光応答を示すことが示された。

CLのサイズが大きくなると、電子構造がバルク金属に見られる電子バンド構造に近づき、電子準位が密に分布する。そのため、 $\text{CL}/\text{TiO}_2$ が光応答を示す照射波長域、光電変換効率、光触媒酸化力などがCLサイズに依存すると予想される。そこで、第3章ではサイズの異なる $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$ 、 $\text{Au}_{38}(\text{SG})_{24}$ 、 $\text{Au}_{102}(\text{SG})_{44}$  (以降、 $\text{Au}_{25}$ 、 $\text{Au}_{38}$ 、 $\text{Au}_{102}$ と表記する)を担持した $\text{TiO}_2$ 電極が示す光電流応答を比較し、 $\text{Au CL}/\text{TiO}_2$ の光機能に対するCLサイズの効果を調べた。

ヨウ化物イオンの存在下で $\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2$ 、 $\text{Au}_{38}/\text{TiO}_2$ 、 $\text{Au}_{102}/\text{TiO}_2$ は460-800 nmの可視光照射によりアノード短絡光電流を生成した。内部量子収率はそれぞれ~40%、~5%、~1%であり、小さいCLほど高効率だとわかった。一方で、それぞれ980 nm、1400 nm、1535 nmまでの近赤外光に応答して電流を生成し、大きなCLほど長波長の光を利用できることを明らかにした。

様々な電子ドナーを用いて光電流応答を測定したところ、CLサイズが大きいほど光電流を生成する電子ドナーの種類が減少し、光触媒酸化力が弱くなることがわかった。電流を生成したドナーとしなかったドナーの式量電位から各CLの基底準位を決定し、吸収端から見積もったHOMO-LUMOエネルギーギャップを加えることで励起準位も決定し、これまでに報告されていなかった、親水性化合物により保護されたAu CLの電子構造を明らかにした。

$\text{Au CL}/\text{TiO}_2$ は最大~80%の内部量子収率で光電流を生成するが、外部量子収率(照射した光子から電流への変換効率IPCE)は~14%と低い。従って、 $\text{Au CL}/\text{TiO}_2$ の光吸収率を上げることで光電変換効率を改善できると考えられる。第4章では、 $\text{Au CL}/\text{TiO}_2$ に幅~40 nm、高さ~15 nmの扁平状Au NPを導入し、NPが示すLSPRにより光電流の増強を検討した。直径数十から数百nmの貴金属ナノ粒子はLSPRに基づき、強い光吸収を示す。この時粒子周囲に局在電場が発生し、周囲の色素分子や半導体を励起するため、蛍光増強、表面増強ラマン散乱、光触媒反応の増強、太陽電池の電流増強などを起こす光捕集アンテナとしての応用が研究されている。

緻密なTiO<sub>2</sub>膜によってAu NPとAu<sub>25</sub>を隔てたITO/Au NP/TiO<sub>2</sub>/Au<sub>25</sub>電極を作製し、Au NPを導入していないITO/TiO<sub>2</sub>/Au<sub>25</sub>と光電流応答を比較した。TiO<sub>2</sub>膜厚が20 nm以下の電極では、600-900 nmの単色光照射下でNPを導入した電極はNPを導入していない電極よりも大きな光電流を生成した。10-20 nmの範囲ではTiO<sub>2</sub>膜厚を薄くするほど増強係数が増加し、光電流が最大で~8倍に増強された。この挙動は、時間領域差分法で計算した、TiO<sub>2</sub>表面に浸みだしたAu NPの電場強度と一致し、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>膜厚が10 nm以下の場合、光電流の増強係数が飽和した。これは、Au<sub>25</sub>とNPが近接したことにより双方の双極子が相互作用し、Au<sub>25</sub>の励起電子がNPへエネルギーを受け渡して失活したためと考えられる。

次に、Au<sub>25</sub>、Au<sub>38</sub>、Au<sub>102</sub>を用いて光電流増強におけるCLサイズの効果を検討した。その結果、CLサイズが大きくなるほど増感光電流の増強係数が低下した。上述の通り、CL増感光電流の増強においては、NPの局在電場により光電流が増強される効果と、CLとNPの双極子相互作用により光電流が減少する効果がある。CLが受ける局在電場の強度はCLサイズに依存しないことから、CLサイズによる増強係数の違いは双極子相互作用の違いによるものと考えられる。大きいCLほど双極子モーメントが大きいとすれば、NPの双極子との相互作用が大きくなり、エネルギー移動による励起電子の失活が起こりやすくなったと考えられる。

第5章では、光誘起電荷分離に基づくCLサイズの制御について検討した。Auよりも酸化されやすいAg CLを吸着したTiO<sub>2</sub>に電子ドナーの非存在下で可視光を照射すると、光誘起電荷分離に基づいて生じた正電荷がCLを酸化溶解すると予想される。TiO<sub>2</sub>単結晶基板(ルチル型、110面)に吸着させたAg<sub>32</sub>(SG)<sub>19</sub>(以下Ag<sub>32</sub>と表記する)に湿潤雰囲気下(湿度70-80%)で波長480 nmの可視光を照射すると、30分間で~50%の粒子が消滅することが原子間力顕微鏡によって観察された。新たな粒子の出現も観察され、Ag CLの酸化溶解によって生成したAg<sup>+</sup>イオンがTiO<sub>2</sub>表面を拡散し、TiO<sub>2</sub>中を拡散した電子と再結合したものと考えられる。

CLが酸化溶解してサイズが小さくなると、吸収端波長が短波長にシフトすることから、Ag<sub>32</sub>/TiO<sub>2</sub>に長波長の光を照射した場合、溶解して小さくなったAg CLが途中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、照射波長や照射時間によるCLのサイズ制御への展開が考えられる。

第6章では本研究を総括し、今後の展望について論じた。