

審査の結果の要旨

氏名 古郷敦史

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。所属する研究室では、金属クラスターがTiO₂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TiO₂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。

1章では金属クラスターおよび金属ナノ粒子(NP、直径数十から数百nm)の物性、TiO₂に関する知見や近年の研究動向についてまとめている。さらに、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ている。

2章では、Au₂₅を担持したTiO₂(Au₂₅/TiO₂)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。Au₂₅/TiO₂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。Au₂₅を担持していないTiO₂試料が可視光応答を示さなかったことや、Au₂₅/TiO₂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Au₂₅の吸収スペクトルと一致したことから、光触媒反応はAu₂₅の可視光吸収に由来することがわかった。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された。

3章では、Au CL/TiO₂の光機能におけるクラスターサイズの効果を検討した。Au CL が小さいほど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一方で、Au CL が大きいほど長波長の光を利用できることが明らかになり、クラスターサイズによってCL/TiO₂の光機能を制御できることが示された。

さらに、光電流を生成する電子ドナーの式量電位から Au CL の電子構造を明らかにした。親水性保護剤を持つ Au CL の電子構造はこれまで明らかにされておらず、今後の Au CL 担持酸化物半導体材料の設計において重要な知見となる。

4章では、Au CL/TiO₂に直径数十 nm の Au NP を導入することで、光電変換特性の改善を検討した。Au₂₅/TiO₂電極に Au NP を導入することで、光電流は最大~8 倍に増強された。光電流の増強係数の挙動が時間領域差分(FDTD)法による Au NP の局在電場の計算結果と一致したことから、光電流の増強が Au NP の LSPR に基づくことが明らかになった。一方で、Au₂₅ と Au NP が 10 nm 以下に近接した場合は、双方の双極子が相互作用し、Au₂₅ から Au NP へエネルギー移動が起こり、光電流が低下することがわかった。

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、双極子相互作用の違いにより、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。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、高効率な光機能デバイスが期待できる。

5章では、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。ルチル型 TiO₂(110)単結晶に吸着した Ag₃₂を原子間力顕微鏡を用いて観察したところ、湿度~70%の湿潤雰囲気下で 30 分間の可視光照射(480 nm、1 mW cm⁻²)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。光誘起電荷分離に基づき生成した正電荷が Ag₃₂を酸化溶解したと考えられる。一方で TiO₂に注入された電子は TiO₂内部を拡散し、TiO₂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。

第6章では本研究を総括し、今後の展望について論じている。

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担持半導体材料の新たな応用展開を示した。さらに、クラスターサイズによっ

てその光電気化学機能を制御できることや、プラズモン共鳴粒子を導入することで、光機能を向上できることを示した。こうして得られた知見は今後、金属クラスターを用いた光機能デバイスをはじめとする、ナノ材料およびナノデバイスの発展に大きく貢献すると期待される。よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。