



多孔質シリカ内包の超微粒子光触媒の状態解析

松井貴大, 渡辺洋人, 緒明佑哉, 今井宏明
慶應義塾大学理工学部

キーワード：量子ドット, 金属クラスター, バンド構造, 光触媒

1. 背景と研究目的

金属も半導体と同様に数ナノメートル以下の領域で量子サイズ効果の影響を受け電子状態が変化し、特にフェルミ波長と同程度の粒径 (~1 nm) においては、半導体のようなバンドギャップ (E_g) が生成する。そのため、金属量子ドット (QDs) は特異的な光学特性を示す新規光触媒材料として注目されている。中でも Cu は高いフェルミ準位を有するため量子サイズ効果が発現した場合、高い伝導体下端準位 (CBM) を形成すると予測され、強い光還元力が期待できる。しかし CBM および価電子帯上端準位 (VBM) の粒子サイズに対する実験的な解析はなされていない。そこで本研究では多孔質シリカを鋳型に様々なサイズの Cu-QDs を合成しバンド構造のサイズ依存性の解析を行なった。

2. 実験内容

多孔質シリカの細孔を鋳型に CuO-QDs を合成した¹。細孔径および前駆体溶液濃度の制御により緻密にサイズ制御した。細孔内に NaBH₄ 溶液を導入することで CuO-QD を還元し Cu-QDs を作製した。還元反応前後の Cu の価数をエックス線吸収端近傍構造 (XANES) を解析して確認した。Cu-QDs のバンドギャップを紫外可視吸収スペクトルより、VBM を大気中光電子収量分光 (PYS) を用いて測定し、バンド構造のサイズ依存性を解析した。

3. 結果および考察

鋳型のシリカを鋳型に粒径 0.7~2.6 nm の範囲で制御された CuO-QDs を作製した。この CuO-QDs に NaBH₄ を添加すると Cu²⁺ の d-d 遷移由来の可視吸収が消失し、試料は青~緑から黄色~白色に変化した。還元反応後の XANES スペクトルが低エネルギー側にシフトしたことから Cu が還元していることを確認した (Fig. 1)。バルク Cu と Cu-QDs の吸収端の約 2 eV のシフトは量子サイズ効果による CBM のアップシフトに起因すると考えられる。粒子径が 2 nm 以下になることで Cu の表面プラズモン共鳴吸収が消失、Cu-QDs の E_g に由来する新たな吸収端が紫外~可視域が生成することを確認した。UV-vis スペクトルを Tauc プロットにより解析して Cu-QDs の E_g を測定、さらに PYS を用いて VBM を測定、両者の測定結果から VBM、CBM の各準位を算出した。Fig. 2 に示したように粒子径が 1 nm 以下の領域で急激に E_g が増加し、最大で -3 V vs SHE まで CBM が上昇することがわかった。

4. 参考文献

1. H. Tamaki, H. Watanabe, S. Kamiyama, Y. Oaki, H. Imai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 10706–10709

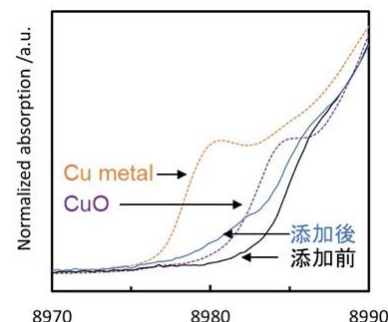


Fig.1 NaBH₄ 添加前後の QDs の XANES スペクトル

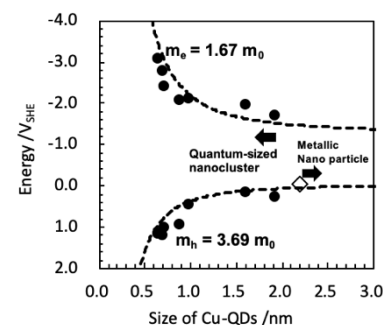


Fig.2 Cu-QDs の CBM, VBM のサイズ依存性
(波線は有効質量近似法による計算値)