



多孔質シリカに内包される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) を形成し、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種々のサイズの CuO-QDs¹ を合成した (Fig. 1a, c)。細孔内に NaBH_4 溶液を導入し CuO-QD を還元し Cu-QDs を作製した (Fig. 1b, d)。還元反応前後の Cu の価数を X 線吸収端近傍構造 (XANES) を解析し確認した。Cu-QDs の E_g 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 NaBH_4 を添加すると Cu^{2+} の d-d 遷移由来の吸収が消失し、試料は青~緑から黄~白に変化した。還元反応前後の XANES スペクトルより Cu の価数を判定した (Fig. 2)。>3 nm 粒子 (Cu-NP) のスペクトルはバルクのそれと一致したが、<1 nm の CuO-QDs では高エネルギーシフトが観測された。このシフトは量子サイズ効果による CBM の上昇に起因すると考えられる。UV-vis スペクトルから 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. 3 に示すように粒子径が 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 が上昇した。このことは Cu-QD が高還元活性な光触媒材料として有望であることを示唆している。

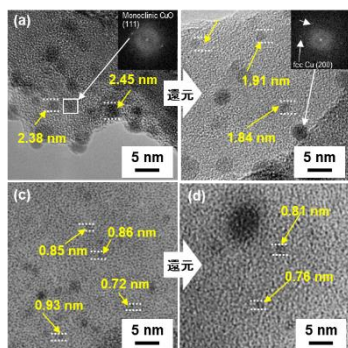


Fig. 1 (a, c) CuO-QDs および (b, d) Cu-QDs の TEM 像

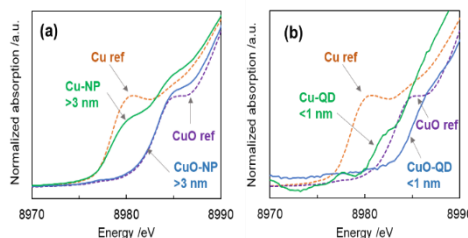


Fig. 2 CuO および Cu 粒子の XANES スペクトル (a) 粒径 > 3nm, (b) 粒径 < 1 nm

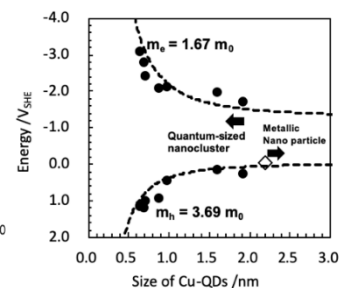


Fig. 3 Cu-QDs の CBM, VBM のサイズ依存性 (波線は有効質量近似)

4. 参考文献

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