

サイズ・形状を変えた金ナノ粒子修飾酸化チタンの電子状態評価

(関学大理工)○領木貴之、田邊一郎、尾崎幸洋

Electronic state changes of TiO₂ upon different Au nanoparticles size and shape
(Kwansei Gakuin University, School of Science and Technology)

○Takayuki Ryoki, Ichiro Tanabe, Yukihiro Ozaki

【序論】酸化チタン(TiO₂)は遠紫外-紫外光を照射することで有機物などの汚れを分解する性質を持ち、壁の防汚塗料に用いられる代表的な光触媒である。また、TiO₂に金属ナノ粒子を修飾することで、TiO₂-金属ナノ粒子界面にポテンシャル勾配を形成し、電荷分離効率を向上させることが知られている。現在では、金属ナノ粒子修飾 TiO₂は光触媒材料として幅広く実用化されていることに加え、次世代型光太陽電池材料として期待されている。しかし、TiO₂は遠紫外～紫外域で光触媒能を発現するが、強い吸収から光学特性の評価が困難という課題を持つ。また、TiO₂と金属ナノ粒子の種類・サイズ・形状などの各因子による光触媒能への系統的な影響を評価する手法が確立されていない。そこで、当研究室では、減衰全反射法を搭載した遠紫外分光システム(ATR-FUV 法)を独自に開発することで、TiO₂の ATR-FUV スペクトル(150-300 nm)の測定を実現し、遠紫外～紫外域中における機能性材料の物性評価法として確立することに成功した。本研究では、ATR-FUV 法を用いて金属ナノ粒子修飾 TiO₂のより高活性なモデルを探索する一環として、[1]Au ナノ粒子サイズ(5,10,20,60 nm)変化[2] Au ナノ粒子形状(Au ナノキューブ)変化についてスペクトル測定を行ない、各因子による遠紫外～紫外域中の電子状態変化を検討した。

【実験】[1] TiO₂粉末(アナターゼ：直径 5 μm)1g に対し、Au ナノ粒子溶液(5,10,20,60 nm)をそれぞれ滴下し、溶媒が完全に蒸発するまで混合しサンプル作製後、ATR-FUV スペクトルを測定した。[2]Au ナノキューブ作製として Jihui Zhang が報告した手法に従い、合成を行った[Langmunir 2014, 30, 2480-2489]。CTAB 溶液に HAuCl₄、アスコルビン酸、NaBH₄を加え、攪拌後 28°Cの恒温槽で一晩放置し Au ナノキューブを作製した。その後、作製した Au ナノキューブを滴下し、[1]と同様にサンプルを作製後 ATR-FUV スペクトル測定を行った。図 1 に作製した Au ナノキューブの SEM 画像、図 2 に Au ナノキューブの可視吸収スペクトル、図 3 に Au ナノキューブ修飾 TiO₂の SEM 画像を示す。

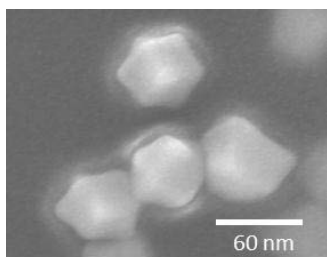


図 1. Au ナノキューブの SEM 画像

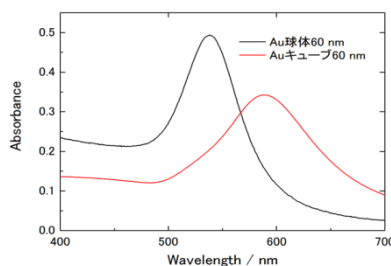


図 2. Au ナノキューブの可視吸収スペクトル

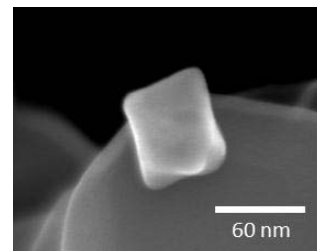


図 3. Au ナノキューブ修飾 TiO₂の SEM 画像

【結果・考察】サイズの異なる Au ナノ粒子 (5,10,20,60 nm)を修飾した TiO₂ のスペクトルについて、図 4 に示す。Au 修飾により、長波長域の吸収は減少し、短波長域の吸収は増大を示した。この金属ナノ粒子修飾によるスペクトル変化の増減は、「効果①キャリア移動による減少効果」と「効果②電荷分離効率の向上による増強効果」の足し合わせで示されていると考えられる。効果①では、TiO₂ と Au の接触時に TiO₂ から Au への電子移動が生じることでプローブ光照射前に TiO₂ 中の電子数が減少し、強度が低下する。効果②では、Au ナノ粒子が電子プールとして機能することで電荷分離効率を向上させ、強度が増大する。つまり、長波長域では効果①がより大きく反映され強度が減少を示し、短波長域では効果②がより大きく反映され強度が増強を示したと考えられる。また、図 4 の ATR-FUV スペクトルより、修飾する金属サイズが小さくなるにつれて大きなスペクトル変化を示すことが分かる。以前に報告された TiO₂-金属ナノ粒子種(Pt,Pd,Au) 変化では、仕事関数のより大きな金属ナノ粒子を修飾させるほど大きなスペクトル変化を示した。[Chem. Commun., 2014, 50, 2117-2119] さらに、光触媒活性測定をでは TiO₂-金属間の仕事関数の差が大きいほど、より大きな電荷分離効率を示していた。したがって、図 4 の金属サイズによるスペクトル変化は各金属サイズに仕事関数が依存しており、スペクトル変化が観測されたと考えられる。また、光触媒活性測定を行った結果について図 5 に示す。図 5 よりサイズが小さいほど高い光触媒活性を示し、各金属サイズと光触媒活性に相関が観測された。このことからやはり、仕事関数が金属サイズに依存している可能性が示唆される。今後は、XPS 測定から各金属サイズの仕事関数を明らかにすることを検討している。

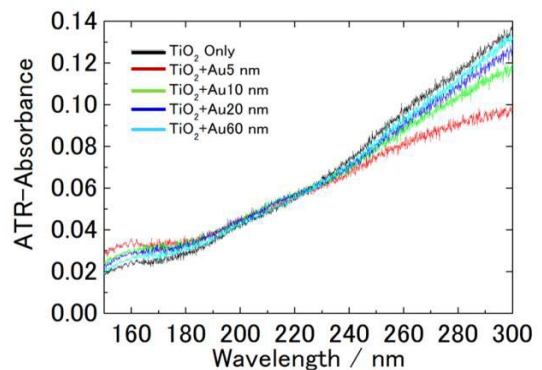


図 4. 各 Au ナノ粒子サイズを修飾した TiO₂ の ATR-FUV スペクトル

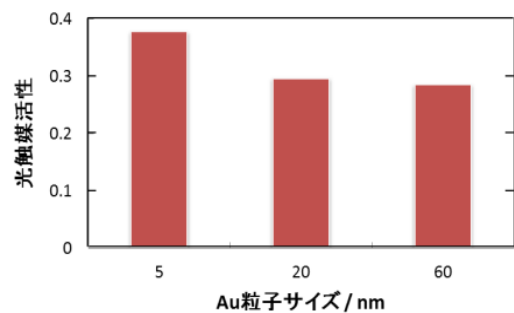


図 5. 各 Au ナノ粒子サイズを修飾した TiO₂ の光触媒活性

Au ナノ粒子形状変化について、図 1、3 より直径 60 nm Au ナノキューブの作製及び Au ナノキューブ修飾 TiO₂ の作製に成功していることが分かる。また、Au ナノ粒子形状の異なる球体型 60 nm とキューブ型 60 nm を修飾した TiO₂ について ATR-FUV スペクトル測定を行った結果、スペクトル変化に違いは観測されなかった。この結果から、形状によって電子移動量は変化しないことが分かる。以上のように、TiO₂ に修飾する金属ナノ粒子のサイズ、形状変化における電子状態変化を ATR-FUV スペクトルから明らかにし、TiO₂ の光触媒能に対する影響を系統的に評価することに成功した。