

2B13

減衰全反射遠紫外分光法による金属ナノ粒子修飾酸化チタンの電子状態評価
(関西学院大学) ○田邊一郎, 尾崎幸洋

Electronic states of TiO₂ modified with metal nanoparticles
studied by attenuated total reflection – far ultraviolet spectroscopy
(Kwansei Gakuin University)
○Ichiro Tanabe, Yukihiro Ozaki

【序論】

酸化チタン(TiO₂)は次世代太陽電池材料としても注目を集める代表的な半導体光触媒だが、①電化分離効率が非常に低く、また②紫外光にしか応答しないという課題を有する。そこで、TiO₂に金属ナノ粒子を修飾することで、①紫外光照射による電化分離効率が向上し、②(可視光を吸収する Au, Ag ナノ粒子を修飾することで)可視光にも応答するようになることが知られている。これは、①TiO₂中の電子が修飾金属中へと移動し、TiO₂極表面の内部ポテンシャルに勾配が生じた結果、電荷分離が促進されるため、また、②金属ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴(LSPR)により、可視光を吸収するようになるためであると言われている。しかしこれまで、TiO₂の物性に強く関わるはずの電子状態変化についての知見は未解明であった。

一方、遠紫外領域(FUV, < 200 nm)には物質の電子状態に関する豊富な情報が含まれているが、その大きな吸収のために液体や固体の凝集層でのスペクトル測定は困難であった。そこで、我々の研究グループでは、減衰全反射(ATR)法を採用した新しい遠紫外分光器(ATR-FUV)を開発し、これまで測定が困難だった水や液体アルカンなどの FUV スペクトルの測定に成功し報告してきた[1]。

本研究では、この ATR-FUV を TiO₂及び金属ナノ粒子修飾 TiO₂に適用し、金属ナノ粒子修飾に伴う TiO₂の電子状態変化と、それが材料の光触媒活性に与える影響を明らかにすることを目的にした[2,3]。

【実験】

Anatase 型 TiO₂粉末に、白金(Pt), パラジウム(Pd), 金(Au)ナノ粒子コロイド(いずれも直径 1-6 nm)を滴下し、溶媒が蒸発して十分に乾燥するまで乳鉢で攪拌することで TiO₂表面に金属ナノ粒子を修飾させ、ATR-FUV スペクトル(150-300 nm)を測定した。次に、メチレンブルー(MB)による脱色反応から、光触媒活性を評価した。

また、球状 Au ナノ粒子のサイズを直径 5, 10, 20, 60 nm と変化させた場合と、長さの異なる Au ナノロッド(直径 25 nm, 長さ 34, 47, 60 nm)でも、同様の比較を行った。

さらに、紫外光照射による ATR-FUV スペクトルの変化も測定した。

【結果と考察】

TiO₂に金属ナノ粒子を修飾することで、①長波長側の吸収は減少し、②短波長側の吸収は

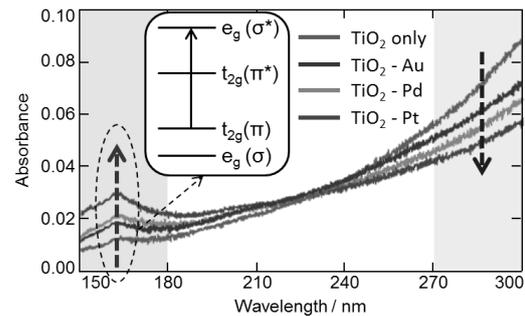
増大した(図 1)。①は TiO_2 中の比較的エネルギー準位の高い電子が TiO_2 から金属中へと流入したことを、②は金属ナノ粒子修飾による TiO_2 の電化分離効率の向上を示唆する。また、 TiO_2 と各金属の仕事関数の差を横軸に、長波長域(270-300 nm)に対する短波長域(150-180 nm)のスペクトル強度を縦軸にとってプロットすると(図 2a)、強い正の相関が見られた。これは、仕事関数の大きな金属を修飾するほど、①多くの電子が TiO_2 から金属へと移動し、②電化分離効率がより向上したことを示す。

次に、MB(10 μm , 10 mL)に各サンプル 5 mg を加え、紫外光照射(310-350 nm, $\sim 10 \mu\text{W cm}^{-2}$, 30 min)前後の MB の吸収スペクトルを測定した。ピーク強度(665 nm)の変化量から光触媒活性($1-[I/I_0]$)を評価したところ(図 2b)、図 2a と同様に修飾金属の仕事関数と強い正の相関が見られた。

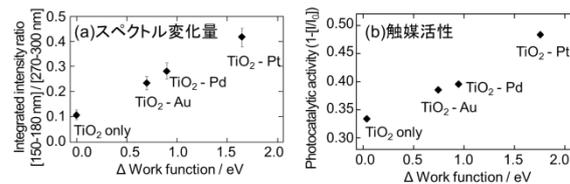
以上のように、ATR-FUV 法により金属ナノ粒子修飾に伴う TiO_2 の電子状態変化を明らかにし、光触媒活性を評価することに成功した。

また、修飾した Au ナノ粒子のサイズが小さいほど、スペクトルが大きく変化した。この結果は、サイズの小さな Au ナノ粒子ほど仕事関数が大きく、①より多くの電子が TiO_2 から金属へと移動し、また②より電化分離効率が向上した可能性を示唆している。さらに、直径 25 nm で長さが異なる 3 種類の Au ナノロッドを修飾した場合、3 つのスペクトルに違いは見られなかった。これは、 TiO_2 の電子状態に影響を与える主な要因が、Au ナノ粒子の直径にあることを示している。以上のように、ATR-FUV 法により修飾 Au ナノ粒子のサイズ・形状が TiO_2 の電子状態に与える影響を明らかにすることに成功した。

最後に、 TiO_2 および Au ナノ粒子修飾 TiO_2 の紫外光照射中のスペクトルを測定したところ、Au ナノ粒子の有無に関わらず FUV 領域のスペクトル強度が減少した。これは、紫外光照射により TiO_2 価電子帯の電子数が減少したためだと考えられる。一方、紫外光照射後と比較すると、 TiO_2 のみの場合にはすぐにスペクトルが紫外光照射前と同じ強度に戻ったのに対して、Au ナノ粒子修飾 TiO_2 は紫外光照射終了後も減少したままであった。これは、Au ナノ粒子が電子プールとして作用し、紫外光照射終了後も電化分離状態が維持されているためだと考えられる。以上のように、ATR-FUV 分光法を用いて光照射に伴う TiO_2 の電子状態変化を簡便に測定することに成功した。



(図 1) 各金属ナノ粒子で修飾した TiO_2 の ATR-FUV スペクトル



(図 2) 金属の仕事関数と(a)スペクトル変化量、(b)光触媒活性との関係

- [1] Y. Ozaki, Y. Morisawa, A. Ikehata and N. Higashi, *Appl. Spectrosc.*, **2012**, 66, 1.
 [2] I. Tanabe and Y. Ozaki, *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 2117.
 [3] I. Tanabe, T. Ryoki and Y. Ozaki, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, 16, 7749.