

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月30日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22710100

研究課題名（和文） 金属クラスターと半導体界面における光電荷分離に基づく

光機能デバイスの開発

研究課題名（英文） Development of Photo-functional Devices Based on Photoinduced Charge Separation at Metal Cluster-Semiconductor Interfaces

研究代表者

坂井 伸行 (SAKAI NOBUYUKI)

東京大学・生産技術研究所・助教

研究者番号：70431822

研究成果の概要（和文）：

Au<sub>25</sub> クラスターを担持した酸化チタン電極がヒドロキノン存在下で可視～近赤外光に応答して光電流や光電位を生じることを見出した。光電流生成の内部量子収率は60%に達した。Au<sub>25</sub> 担持酸化チタンは可視光に反応する光触媒としても作用した。また、Au<sub>25</sub> の電子構造を光電気化学的に決定することに成功した。Au以外の金属元素(Ag、Cu、Pt、Pd)のクラスターも光電変換に利用できた。さらに、Au ナノ粒子の局在電場の導入により Au<sub>25</sub> が生成する光電流を増大させることに成功した。

研究成果の概要（英文）：

The present study has found that TiO<sub>2</sub> electrodes modified with Au<sub>25</sub> clusters generate photocurrent and photopotential in response to visible and near-infrared light in the presence of hydroquinone. The internal quantum efficiency of the photocurrent generation is as high as 60%. The Au<sub>25</sub>-TiO<sub>2</sub> systems work as visible light-driven photocatalysts. In addition, this study has succeeded in the determination of electronic structure of Au<sub>25</sub> clusters. Other metal elements such as Ag, Cu, Pt, and Pd can also be utilized for the photoelectric conversion. Moreover, this study has succeeded in the enhancement of photocurrent based on Au<sub>25</sub> clusters by introducing localized electric fields induced by Au nanoparticles.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
2012年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学、ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ナノ機能材料、金属クラスター、半導体、光電荷分離、光電変換、光触媒

1. 研究開始当初の背景

(1) 直径が 2 nm 以下の金属クラスターは、直径 3-100 nm の金属ナノ粒子やバルクの金属とは異なり、離散的な電子準位を持つこと

が密度汎関数法に基づく計算により示されていた。

(2) 金属クラスターは、離散的な電子構造に

基づき、可視域～近赤外域に特徴的な光吸収を持つほか、蛍光、2光子吸収、常磁性などの物性を示すことが報告されていた。

(3) チオール保護 Au クラスタは、ポリアクリルアミドゲル電気泳動法などにより原子数に応じてサイズ分離でき、原子数が揃った Au クラスタが得られていた。なかでも、Au<sub>25</sub> クラスタは熱力学的安定性から盛んに研究され、その分子構造や電子構造が理論的または実験的に明らかにされていた。

(4) Au クラスタを酸化チタンに担持した材料が優れた触媒活性を示すことが報告されていたが、Au クラスタの光励起に基づく特性や機能に関する研究は蛍光特性を除いてほとんどなされていなかった。

## 2. 研究の目的

(1) 本研究では、金属クラスタの離散的な電子構造に基づく光吸収を利用した光機能デバイスの開発を目的とする。具体的には、金属クラスタを酸化チタンなどの半導体に担持させ、その界面で金属クラスタの光励起電子を酸化チタンに移動させることにより電荷分離を達成する。それにより酸化反応や還元反応を誘起できる可視光応答型光触媒や、外部回路につないで電子を取り出す色素増感太陽電池などに応用する。

(2) また、光誘起電荷分離に適した金属クラスタを探索するために、配位子や元素、構成原子数の異なる金属クラスタの合成について検討する。

## 3. 研究の方法

(1) Au クラスタ担持酸化チタン電極の光電変換に関する検討

既報に従って合成した Au クラスタを吸着させたポーラス酸化チタン電極と、Au または Pt スパッタ対極を向かい合わせてサンドウィッチセルを作製した。その隙間に電子ドナーとしてヒドロキノンを含む電解液を注入し、可視光～近赤外光を照射した際の光電流応答、光電位応答を測定した。

(2) Au<sub>25</sub> クラスタ担持酸化チタンの光触媒活性に関する検討

Au<sub>25</sub> クラスタ担持酸化チタン作用電極と ITO 対極をそれぞれドナー、アクセプターを含む水溶液に浸漬して両電極を短絡し、作用電極に可視光を照射した際に生成する光電流を測定した。酸化還元電位の異なるさまざまなドナー、アクセプターを用いて流れる光電流の大小により Au<sub>25</sub> クラスタ担持酸化チタン光触媒の活性を評価した。

(3) Au クラスタの電子構造解析

酸化還元電位の異なるさまざまな電子ドナーの存在下で Au<sub>25</sub> クラスタ担持酸化チタン電極の光電流応答の有無を検討した。また、サイズの異なる Au クラスタについても同様に検討した。

(4) Au 以外の金属クラスタへの展開

グルタチオンやメルカプトコハク酸などのチオールの存在下で金属イオンを還元し、金属クラスタを液相合成した。これを担持した酸化チタン電極を用いてサンドウィッチセルを作製し、光電気化学応答について検討した。

(5) Au<sub>25</sub> クラスタの光電変換特性の向上

局在表面プラズモン共鳴を示す Au ナノ粒子を Au<sub>25</sub> クラスタ担持酸化チタン電極に導入することにより Au<sub>25</sub> クラスタによる光吸収を増強させた。具体的には Au ナノ粒子を固定した ITO 電極を緻密な酸化チタン薄膜で被覆し、その上に Au<sub>25</sub> クラスタを吸着させた。緻密な酸化チタン薄膜の厚みにより Au ナノ粒子と Au<sub>25</sub> クラスタ間の距離を数 nm～100 nm の大きさで精密に制御した。

## 4. 研究成果

(1) Au クラスタ担持酸化チタン電極の光電変換に関する検討

電気泳動により構成原子数に応じて分離したグルタチオン保護 Au<sub>n</sub> クラスタ (n = 15, 18, 22, 25, 29, 33, 39) をそれぞれ担持した酸化チタン電極がヒドロキノンの存在下で可視光～近赤外光に反応して光電流や光電位を生じることを見出した。光電流作用スペクトルは用いた Au クラスタの光吸収スペクトルとよく一致し、Au クラスタの光励起により光電気化学応答が得られることを明らかにした。なかでも、Au<sub>25</sub> クラスタを用いると 400-900 nm の波長範囲において光電変換の内部量子収率が 60% に達した。

Au クラスタが色素増感太陽電池の色素として利用できることをはじめて示した。Au クラスタの電子準位はサイズにより制御することが容易であり、応答波長や光電子移動速度をクラスタサイズにより制御できる利点がある。

(2) Au<sub>25</sub> クラスタ担持酸化チタンの光触媒活性に関する検討

Au<sub>25</sub> クラスタ担持酸化チタンが可視光照射下において、ヒドロキノンやカテコールなどのフェノール誘導体やフェロシアン化カリウムといった外圏型の電子授受を示す電気化学活性種を酸化できる一方、銀(I)イオン、銅(II)イオン、溶存酸素を還元できることを明らかにした。この光触媒反応の作用ス

ペクトルは Au<sub>25</sub> クラスターの吸収スペクトルと一致し、Au<sub>25</sub> クラスターによる光吸収に基づいて光触媒作用を示すことを明らかにした。また、波長 860 nm の近赤外光にも応答して光触媒反応を誘起できることを明らかにした。Au クラスター担持酸化チタンは触媒作用を示すことが知られているが、光触媒作用も有することから、より高活性の触媒/光触媒として利用できることが期待できる。

### (3) Au クラスターの電子構造解析

Au<sub>25</sub> クラスター担持酸化チタン電極の電子準位を光電気化学的に決定することに成功した。また、電子構造のクラスターサイズ依存性も明らかにした。電子構造を明らかにすることは光機能材料の設計を行う上で重要であり、本成果により従来の電気化学的手法や計算では解析が困難であった、水溶性チオール保護金属クラスターの電子構造を解析できるようになった。

### (4) Au 以外の金属クラスターへの展開

①比較的安価な Pd や、安定で触媒活性の高い Pt のクラスターを合成し、それらを用いた光電変換について検討した。メルカプトコハク酸またはジメルカプトコハク酸に保護された Pt クラスターや Pd クラスターも光電変換に応用でき、同じ保護剤の Au クラスターよりも高い特性が得られた。ただし、グルタチオン保護 Au クラスターと比べると特性は低かった。一方、Pt クラスターや Pd クラスターはヨウ素系電解液に対する安定性が Au に比べて高く、それを用いることにより光電変換特性を向上できた。

②グルタチオンに保護された金属元素 (Au, Ag, Cu, Pt, Pd) のクラスター粉末を一段階で合成する手法を見出した。粉末として得られることは取り扱いやすさや保存性の観点から有利である。また、グルタチオンと金属塩のモル比により平均サイズを制御でき、サイズの増加に伴い吸収端が長波長シフトしたことから、量子化された電子構造を有することを明らかにした。さらに、ポリアクリルアミドゲル電気泳動法により Cu クラスターを構成原子数に応じて分離することに成功し、Cu クラスターにも Au や Ag と同様に魔法数クラスターが存在することを明らかにした。金属クラスターのさまざまな物性は構成原子数に強く依存するため、サイズ制御が実現できた意義は大きい。

③電気泳動により構成原子数に応じて分離した Ag クラスターも光電変換に利用できることを明らかにした。Ag<sub>15</sub> クラスターや Ag<sub>29</sub> クラスターにおいて、高い内部量子収率で光電流を生成することがわかった。また、照射

光の波長選択的に Ag クラスターをエッチングすることに成功した。本成果により光電気化学的手法による新たなサイズ制御方法を提案することができた。

以上のように、Au 以外の金属クラスターへの展開は、光電変換デバイスの低コスト化や光触媒の高活性化につながると期待できる。

### (5) Au<sub>25</sub> クラスターの光電変換特性の向上

Au ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴に基づく増強電場により Au<sub>25</sub> クラスターの光吸収を高め、光電流を増大させることに成功した。また、Au<sub>25</sub> クラスターと Au ナノ粒子の距離は 3-10 nm が最適であることを明らかにした。本成果は、より高度な光機能デバイスの開発につながると期待できる。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

- 1) N. Sakai, T. Tatsuma, One-Step Synthesis of Glutathione-Protected Metal (Au, Ag, Cu, Pd, and Pt) Cluster Powders, J. Mater. Chem. A, 査読有, 1 巻, 2013 年, 5915-5922.
- 2) A. Kogo, N. Sakai, T. Tatsuma, Photoelectrochemical Analysis on Size-Dependent Electronic Structures of Gold Clusters Supported on TiO<sub>2</sub>, Nanoscale, 査読有, 4 巻, 2012 年, 4217-4221.
- 3) N. Sakai, T. Ikeda, T. Teranishi, T. Tatsuma, Sensitization of TiO<sub>2</sub> with Pt, Pd, and Au Clusters Protected by Mercapto- and Dimercaptosuccinic Acid, ChemPhysChem, 査読有, 12 巻, 2011 年, 2415-2418.
- 4) 坂井伸行, 立間徹, 金属ナノ粒子およびクラスターと酸化チタンとの界面における光誘起電荷分離, 化学工業, 査読無, 62 巻, 2011 年, 392-397.
- 5) 坂井伸行, 古郷敦史, 立間徹, 金クラスター担持酸化チタンを用いた光電変換および光触媒反応, 会報光触媒, 査読無, 32 巻, 2010 年, 8-11.
- 6) 立間徹, 坂井伸行, 金属ナノ粒子による多彩な光電気化学反応, 化学と工業, 査読無, 63 巻, 2010 年, 324-326.
- 7) A. Kogo, N. Sakai, T. Tatsuma, Photocatalysis of Au<sub>25</sub>-Modified TiO<sub>2</sub> under Visible and Near Infrared Light, Electrochem. Commun., 査読有, 12 巻, 2010 年, 996-999.
- 8) N. Sakai, T. Tatsuma, Photovoltaic

Properties of Glutathione-Protected Gold Clusters Adsorbed on TiO<sub>2</sub> Electrodes, Adv. Mater., 査読有, 22 巻, 2010 年, 3185-3188.

〔学会発表〕(計 14 件)

- 1) 古郷敦史, 高橋幸奈, 坂井伸行, 立間徹, 金クラスター増感光電流の金ナノ粒子による増強: クラスターサイズ依存性, 電気化学会第 80 回大会, 2013 年 3 月 29 日, 東北大学.
- 2) T. Tatsuma, A. Kogo, Y. Takahashi, N. Sakai, Metal Cluster-Sensitized Photocurrents Enhanced by Plasmonic Metal Nanoparticles, IUMRS-ICEM2012, 2012 年 9 月 24 日, パシフィコ横浜.
- 3) A. Kogo, Y. Takahashi, N. Sakai, T. Tatsuma, Photocurrents of Gold Cluster-Modified TiO<sub>2</sub> Enhanced by Gold Nanoparticles, The 6th International Conference on Gold Science Technology and its Applications, 2012 年 9 月 8 日, 京王プラザホテル.
- 4) A. Kogo, N. Sakai, T. Tatsuma, Analysis of size-dependent electronic structures of gold clusters supported on TiO<sub>2</sub> on the basis of photoinduced charge separation, 19th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, 2012 年 7 月 30 日, カリフォルニア工科大学, 米国.
- 5) 古郷敦史, 高橋幸奈, 坂井伸行, 立間徹, 金クラスター増感光電流の金ナノ粒子による増強効果, 電気化学会第 79 回大会, 2012 年 3 月 29 日, アクトシティ浜松.
- 6) 坂井伸行, 中村敏志, 立間徹, サイズ制御した銀クラスターの合成と光電変換への応用, 電気化学会第 79 回大会, 2012 年 3 月 29 日, アクトシティ浜松.
- 7) 古郷敦史, 坂井伸行, 立間徹, 光電流応答に基づいた金クラスター担持酸化チタンの電子構造解析, 電気化学会第 79 回大会, 2012 年 3 月 29 日, アクトシティ浜松.
- 8) A. Kogo, Y. Takahashi, N. Sakai, T. Tatsuma, Photocurrent Enhancement of Au<sub>25</sub>-Modified TiO<sub>2</sub> Electrodes by Embedded Gold Nanoparticles, 62nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2011 年 9 月 12 日, 朱鷺メッセ.
- 9) 坂井伸行, 中村敏志, 立間徹, 光電変換に向けた金属クラスターの合成, 2011 年電気化学秋季大会, 2011 年 9 月 9 日, 朱鷺メッセ.
- 10) 古郷敦史, 高橋幸奈, 坂井伸行, 立間徹, 金クラスター担持酸化チタン電極の金ナノ粒子による光電流増強, 電気化学会第 78 回大会, 2011 年 3 月 29 日, 横浜国立大学 (地震により誌上発表).
- 11) 坂井伸行, 立間徹, グルタチオン保護金属クラスターの合成と光電気化学への応用, 日本化学会第 91 春季年会, 2011 年 3 月 11 日, 神奈川大学 (地震により誌上発表).
- 12) N. Sakai, A. Kogo, T. Tatsuma, Visible and Near Infrared Light Induced Charge Separation at Au<sub>25</sub> Cluster-TiO<sub>2</sub> Interfaces, 61st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2010 年 9 月 28 日, ニース, フランス.
- 13) 坂井伸行, 古郷敦史, 立間徹, 金クラスター担持酸化チタンを用いた光電変換および光触媒反応, 第 10 回光触媒研究討論会, 2010 年 7 月 14 日, 東京大学.
- 14) 坂井伸行, 数間恵弥子, 立間徹, 金属ナノ粒子-酸化チタン界面における光誘起電荷分離, 分子研研究会, 2010 年 6 月 19 日, 分子科学研究所.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

坂井 伸行 (SAKAI NOBUYUKI)  
東京大学・生産技術研究所・助教  
研究者番号: 70431822