

量子ドット光触媒

研究背景

多くの金属酸化物半導体は約 2 nm 以下の粒径でのみ強い量子サイズ効果を発現しバンドギャップが増大します。このような粒子を量子ドットといい、バルクとは異なる新たな機能が発現します。量子ドットの特異的な機能を十分に発揮するには、1 nm 前後のサイズ制御が非常に重要である一方、その合成は困難です。本研究では 0.7~3 nm の範囲で細孔径を制御したスーパーマイクロポーラスシリカ (SMPS) を用いて、細孔内で様々な金属酸化物半導体量子ドットの合成および機能制御を行いました (Fig.1)。

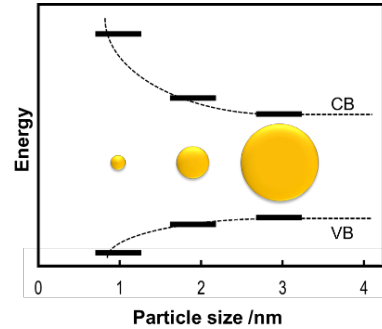


Fig.1 量子サイズ効果

研究成果

● SMPS を利用した量子ドットのサイズ制御とバンドエンジニアリング

SMPS の細孔径を 0.7~3.0 nm の範囲で変化させることにより、 WO_3 、 CuO 、 TiO_2 などの金属酸化物半導体量子ドットの緻密なサイズ制御、およびサイズ減少に伴うバンドギャップの顕著な拡大を観測することに成功しました (Fig.2)。

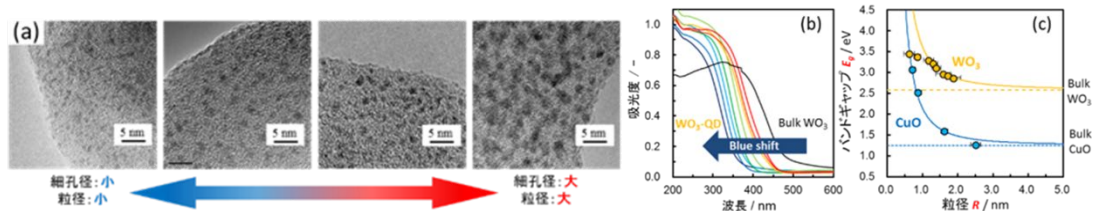


Fig.2 (a) WO_3 量子ドット TEM 像 (b)UV-vis スペクトルのブルーシフト
(c) WO_3 , CuO における粒径とバンドギャップとの関係

● バンドエンジニアリングによる WO_3 量子ドットの光触媒活性のコントロール

WO_3 量子ドットでは量子サイズ効果により伝導帯下端準位が大きく負にシフトしました。このことは WO_3 量子ドットを光触媒として用いた場合、高い還元力の獲得を意味しています。実際に光触媒として用いると、バルク WO_3 では進行しない酸素の単電子還元反応によるスーパーオキシドアニオンラジカル ($\text{O}_2^{\cdot-}$) 生成が可能になりました (Fig.3(a))。 $\text{O}_2^{\cdot-}$ はベンゼンと反応することで一段階の反応でフェノールを生成物として

与えます。この反応系は、水と酸素と光を用いて室温・大気圧下でフェノールを合成するクリーンな反応系です (Fig.3(b)(c))。

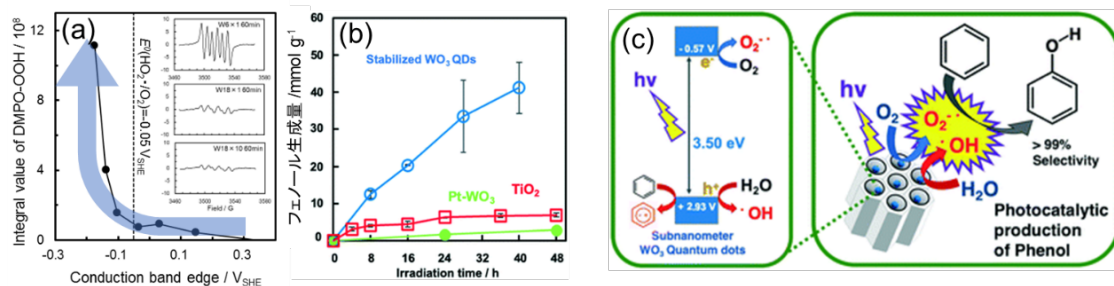


Fig.3 (a)WO₃量子ドットの伝導帯下端準位と O₂^{•-}生成量との関係 (b)各種光触媒のフェノール生成量 (c)WO₃量子ドットを用いたベンゼンからフェノールの生成反応

● CuO量子ドットのサーモクロミズムの変化

バルクのCuOは黒色であるのに対し、量子ドット化することにより、バンドギャップが拡大し、青～エメラルドグリーンの色を呈します。さらに、温度変化に対する可逆的な色変化(サーモクロミズム)が顕著に現れることが見出されました。これは、エレクトロン-フォノンカップリングの強さ(Huang-Rhys factor “S”)が粒径現象に伴い大きく増大すること起因しています (Fig.4)。

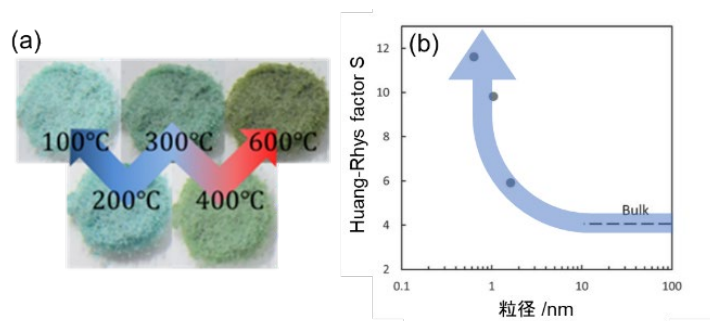


Fig.4 CuO量子ドットの(a)温度変化と色変化の関係 (b)粒径と Huang-Rhys factor S との関係

➤➤➤[関連リンク](#) [スーパーマイクロポーラスシリカ](#) [蛍光体](#)