

令和 3 年度

修士論文

非化学量論性タングステン酸化物 (WO_{3-x}) を
基軸とするナノ構造体の作製と磁気円二色性

三重大学大学院 工学研究科

分子素材工学専攻 量子ナノ機能化学研究室

420M348 増田 泰治

目次

1 序論

- 1.1 初めに . . . 2
- 1.2 研究背景と目的 . . . 3

2 実験

- 2.1 実験に用いた試薬、溶媒、測定機器 . . . 4
- 2.2 WO_{3-x} ナノ構造体の作製 . . . 5
- 2.3 測定条件 . . . 6
- 2.4 磁気円二色性分光測定 . . . 8

3 結果・考察

- 3.1 物質の形態・結晶相 . . . 9
 - 3.1.1 透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察 . . . 9
 - 3.1.2 X 線回折 (XRD) 測定 . . . 10
- 3.2 走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察とエネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) による元素分析 . . . 11
- 3.3 フーリエ変換赤外分光 (FT-IR) 測定 . . . 13
- 3.4 X 線光電子分光分析 (XPS) . . . 14
- 3.5 分光測定 . . . 18
 - 3.5.1 紫外可視近赤外 (UV-vis-NIR) 吸収スペクトル . . . 18
 - 3.5.2 磁気円二色性 (MCD) スペクトル . . . 19

4 総括 . . . 20

5 補助資料 . . . 21

6 参考文献 . . . 24

1 序論

1.1 初めに

① ナノ構造体

ナノ構造体は、微小なナノメートル領域 ($10^{-9}m$) の大きさをもつ、分子や原子で構成された物質であり、球状・棒状・シート状など様々な形状が存在する。ナノ構造体はバルクとは異なる性質を持つことから様々な研究が行われており、その中でも盛んに研究が行われている分野として本研究でも扱っている酸化物半導体ナノ粒子がある。半導体ナノ粒子は貴金属ナノ粒子に比べ安価であることに加え、貴金属ナノ粒子とは異なる物性を示すために関心が寄せられている¹。

② 局在表面プラズモン共鳴

金属ナノ粒子は形状・サイズ・構成金属など様々な要因で物理的・化学的性質が大きく変化する。例えば金属ナノ粒子に光（電場）を入射すると粒子内の自由電子が分極を起し、さらに入射光の振動が自由電子の集団振動を励起する。そして、自由電子の振動数と入射光の振動数が共鳴する波長（プラズマ振動数）付近で極めて強い光の吸収が生じる。この現象を局在表面プラズモン共鳴（Localized surface plasmon resonance、以下 LSPR）という²。

③ 局在表面プラズモン共鳴の磁気光学応答³⁻⁵

非磁性体金属である金や銀は、磁気光学応答をほぼ示さない。しかしこれらの金属をナノ化することによって、局在表面プラズモン共鳴（LSPR）が発現し非常に大きな磁気光学応答を示すことが明らかになっている。LSPR の磁気光学応答は磁気円二色性（Magnetic Circular Dichroism、以下 MCD）分光法によって検出可能である（MCD の詳細は 2.4 項）。磁気光学応答の原理は、左右円偏光を入射し、入射光と平行に磁場を印加することにより、円軌道で動く電子の集団振動に対してその振動数を増減させるようにローレンツ力が付与されるために、そのプラズマ振動数が左右にシフトすると考えられている。Fig1-1 に模式図を示す。

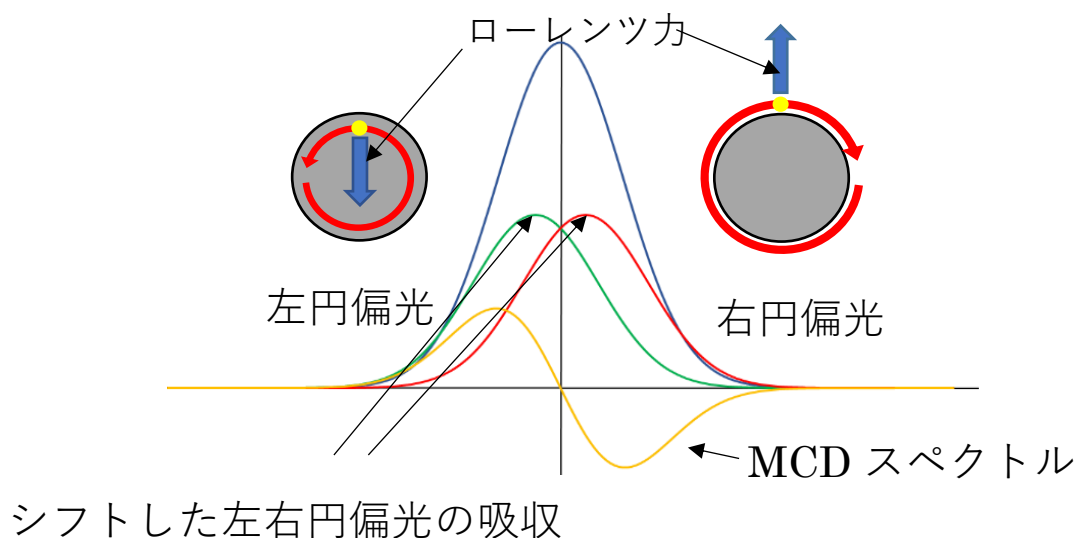


Fig.1-1 MCD スペクトルにおける LSPR の磁気光学応答

1.2 研究背景と目的

研究背景

近年酸化タングステン (WO_3) は、ガスセンサーやフォトクロミックデバイス、光触媒などの分野で重要な役割を担っている⁶⁻⁹。酸化タングステン結晶格子中に酸素空孔が形成されることで、近赤外線 (NIR) 領域で強い吸収が見られ、色が黄色から青色に変化する。この NIR 領域の吸収は、局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) に起因すると報告されている¹⁰。本来、LSPR は自由電子の共鳴振動であり、貴金属ナノ粒子である金や銀に見られる現象である。非化学量論性の酸化物半導体で LSPR が発現する詳細な起源は未だに判明していないのが現状である。

研究目的

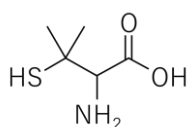
本研究では、非化学量論性タングステン酸化物 (WO_{3-x}) を基軸とするナノ構造体を種々の方法で作製し、その NIR 領域での光学効果をより深く理解するために、磁気円二色性 (MCD) 分光研究を実施した。MCD は、磁場下で測定される左円偏光と右円偏光の吸収の差であり、通常の吸収スペクトルの結果からだけではわからない詳細な遷移の起源を調査することを可能とする¹¹⁻¹²。また、従来の WO_{3-x} 作製法の課題点として「高温かつ長時間の加熱」や「精製を困難にする有機溶媒の使用」が挙げられ¹、本研究では室温かつ短時間、加えて溶媒にはエタノールと水のみを使用した作製をめざし研究を行った。

2 実験

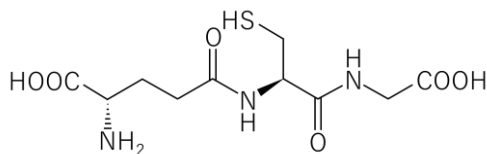
2.1 実験に用いた試薬、溶媒、測定機器

試薬

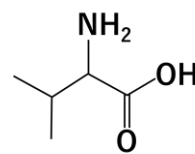
- ・塩化タングステン WCl_6 シグマアルドリッチ
- ・DL-ペニシラミン, 97% $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}$ シグマアルドリッチ
- ・グルタチオン $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_6\text{S}$ 和光純薬工業株式会社
- ・DL-バリン $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2$ 東京化成工業株式会社



DL-ペニシラミン



グルタチオン



DL-バリン

溶媒

- ・エタノール $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ シグマアルドリッチ
- ・重水 D_2O 関東化学株式会社
- ・蒸留水

測定・観察機器

- ・吸収スペクトル測定
HITACHI U-4100 紫外可視吸収分光光度計
- ・MCD (磁気円二色性) 測定
JASCO J-820 円二色性分散計
- ・透過型電子顕微鏡 (TEM)
日本電子株式会社 透過型電子顕微鏡 (JEM-1011)
- ・走査型電子顕微鏡 (SEM)
PHENOM WORLD 卓上走査型電子顕微鏡 (ProX)
- ・エネルギー分散型 X 線分析 (EDS)
- ・フーリエ変換赤外分光 (FT-IR)
JASCO FT/IR-550 分光光度計
- ・X 線光電子分光分析
島津製作所 ESCA3400
- ・X 線回折 (XRD)
リガク株式会社 試料水平型多目的 X 線回折装置 (UltimaIV)

2.2 WO_{3-x} ナノ構造体の作製¹³

本実験では合成法として、チオールやアミノ酸による還元法を採用した。タングステン源として六塩化タングステン (WCl₆) 0.12g、還元剤にはチオールやアミノ酸を使用し、エタノール 10mL にそれぞれ溶解させ、それらを混合した黄色の溶液 20mL を室温で 30 分間、650rpm で攪拌した。攪拌の後に得られた群青色の溶液を、ロータリーエバポレータを用い溶媒を蒸発させ溶質を取り出し、蒸留水に分散させた。この水溶液を 5000×g で 20 分間限外濾過を数回行い精製した。そして得られた試料を D₂O 中に保存した。用いたチオールはペニシラミン (Pen) 0.10g、グルタチオン (GSH) 0.20g の 2 種類であり、アミノ酸はバリン (Val) 0.08g を用いた。それぞれを用いて作製した試料を WO_{3-x}-Pen、WO_{3-x}-GSH、WO_{3-x}-Val と命名する。

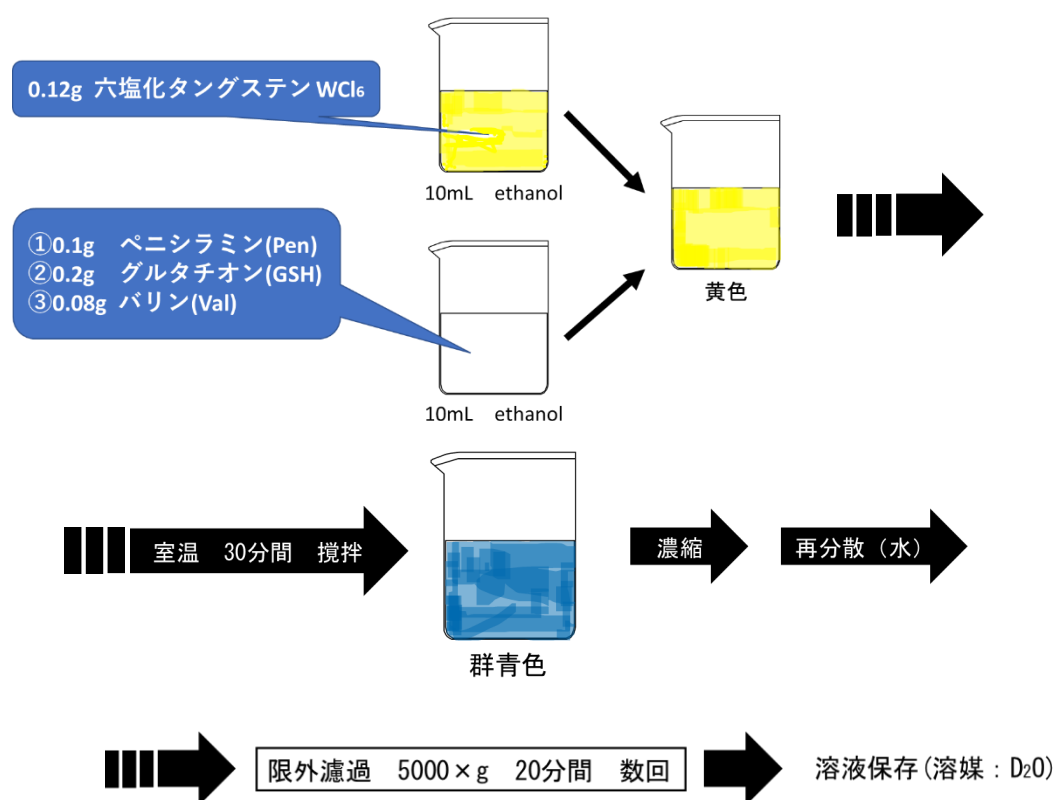


Fig.2-1 WO_{3-x} の作製方法

2.3 測定条件

各試料についてそれぞれの測定を以下の条件で行った。

- ・ UV-vis-NIR 吸収スペクトル測定

測定範囲：300-2000nm

走査速度：300nm/min

セル：石英セル（5mm）

- ・ 磁気円二色性（MCD）スペクトル測定

測定範囲：400-1100nm

走査速度：200nm

積算回数：4回

データ感覚：1nm

レスポンス：1秒

バンド幅：2nm

感度：20mdeg

スリット幅：250 μ m

セル：石英セル（5mm）

磁界（磁束密度）：1.6T

- ・ TEM 観察

電圧：80kV

倍率：5k-600k

TEM 用カーボングリッドに試料（D₂O 溶液）を滴下し、減圧デシケーターで溶媒をとばしグリッドを作製した。

- ・ SEM 観察

加速電圧：5-15kV

走査速度：5.4Hz

ピNSTABに銅板をのせ、その上に試料（D₂O 溶液）を滴下し、減圧デシケーターで溶媒をとばし測定を行った。

・ X 線光電子分光分析 (XPS)

電圧 : 10kV

電流 : 20mA

Anode : Mg

Region Name : W 4f, O 1s, C 1s, S 2p, N 1s

測定範囲 : W 4f : 42-32eV, O 1s : 540-525eV, C 1s : 295-280eV, S 2p : 170-158eV,

N 1s : 410-395eV

積算回数 : 4 回

・ XRD 測定

積算回数 : 3 回

開始角度 : 20°

終了角度 : 80°

サンプリング幅 : 0.0200

スキャンスピード : 4.0000° /min

電圧 : 40kV

電流 : 40A

発散スリット : 1/2°

受光スリット : 0.6mm

・ フーリエ変換赤外分光 (FT-IR) 測定

KBr 法を用いて測定した。

積算回数 : 100

測定範囲 : 400-4000cm⁻¹

スキャンスピード : 2.00mm/min

分解 : 4.00cm⁻¹

2.4 磁気円二色性分光測定¹⁴

円二色性（Circular Dichroism = CD）とは物質が円偏光を吸収する際に、左右の円偏光で吸光度に差が生じる現象である。光学活性を持つ分子で見られ、円二色性（CD）分光測定を行うことで分子のキラリティーや構造の判別を行うことができる。この CD を磁場存在下で測定することで磁気円二色性（Magnetic Circular Dichroism = MCD）を調査することができる。磁気円二色性（MCD）分光測定では、測定対象がキラルな物質でなくてもその電子状態を調査することが可能である。Fig2.1 に MCD 分光測定の模式図を示す。本実験では MCD 測定を実施し、得られた試料の磁気光学応答を調査した。

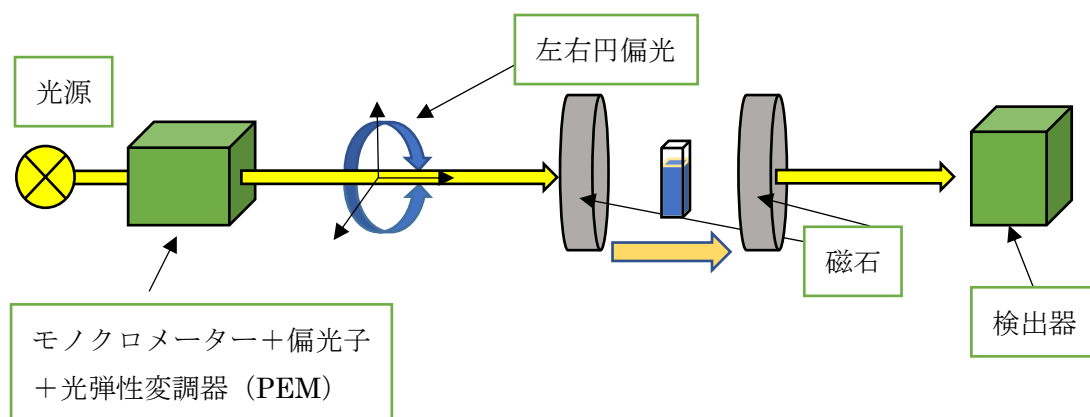


Fig.2-2 MCD 分光測定の模式図

3 結果・考察

3.1 物質の形態・結晶相

作製した試料の形態は TEM 観察によって、結晶相は XRD 測定によって決定した。

3.1.1 透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察

作製した試料の形態を調べるために TEM による観察を行った。Fig.3-1 に各試料の TEM 像を示す。

(a) $\text{WO}_{3-x}\text{-Pen}$ 、(b) $\text{WO}_{3-x}\text{-GSH}$ は、10nm 程度のナノ粒子がネットワークを構築していた。そのため粒子一つ一つの形態を確認することは困難であった。(c) $\text{WO}_{3-x}\text{-Val}$ では一辺約 200nm の四角形状のシートが見られた。また、それぞれの試料について凝集が多く見られた。。

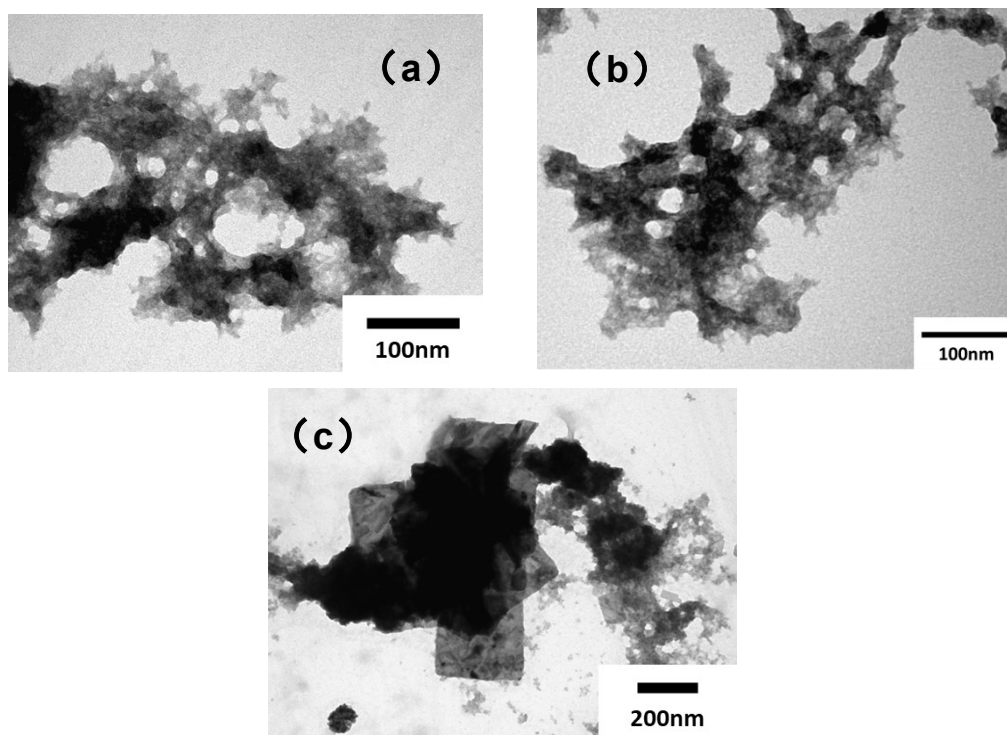


Fig.3-1 (a) $\text{WO}_{3-x}\text{-Pen}$ (b) $\text{WO}_{3-x}\text{-GSH}$ (c) $\text{WO}_{3-x}\text{-Val}$ の TEM 像

3.1.2 X線回折（XRD）測定

作製した試料の結晶相・結晶構造を調べるためにX線回折（XRD）測定を行った。XRD測定の結果をFig.3-2に示す。

(a) $\text{WO}_{3-x}\text{-Pen}$ (b) $\text{WO}_{3-x}\text{-GSH}$ のXRDパターンは非常に良く類似しており、 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ のパターンと一致していた。25、34付近に見られるピークは $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の結晶面 (111)、(131) に対応している¹⁵。(a)、(b) は共にピークがブロードであり、結晶性が悪いことを意味している。また、粒径が小さいことにも起因しており、これはTEM像の結果とも一致している。

(c) $\text{WO}_{3-x}\text{-Val}$ のXRDパターンは、(a)、(b) のピークと比べ比較的シャープである。24、27、44、47付近に見られるピークは $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ の結晶面 (200) (022) (331) (004) に対応している¹⁶。 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 由来のピークも見られることから、(c) は $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ と $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の混合物であると分かる。特に(a)、(b) に比べ $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 由来のピークが強く見られることから、 $\text{WO}_{3-x}\text{-Val}$ は主生成物が $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 、副生成物が $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ であると考えられる。

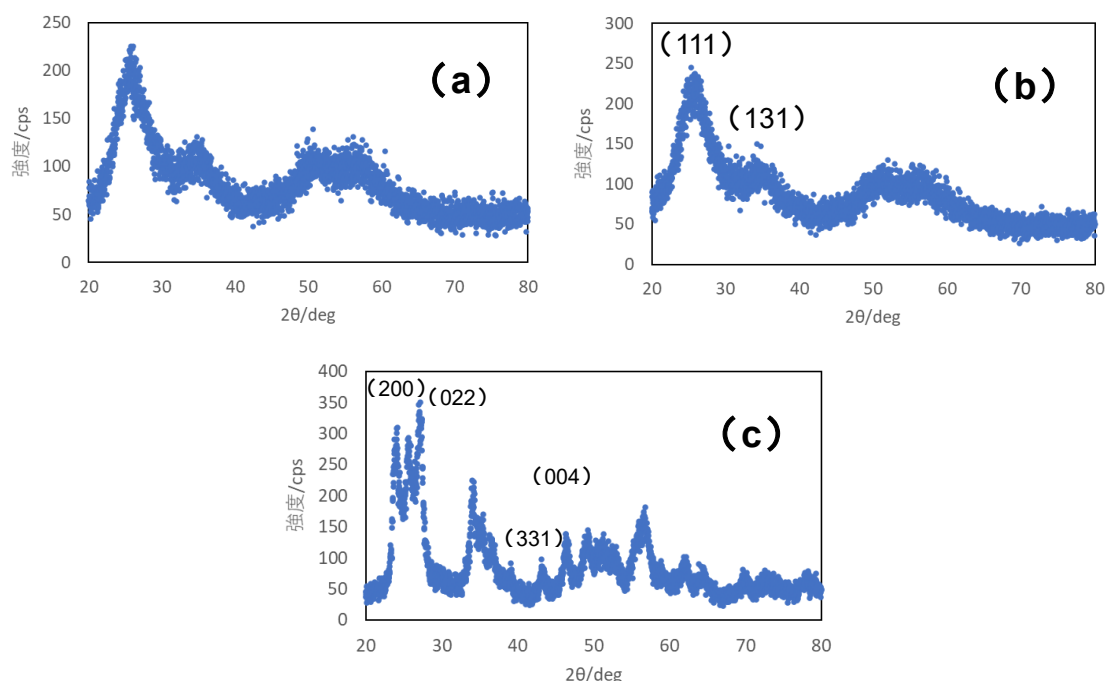


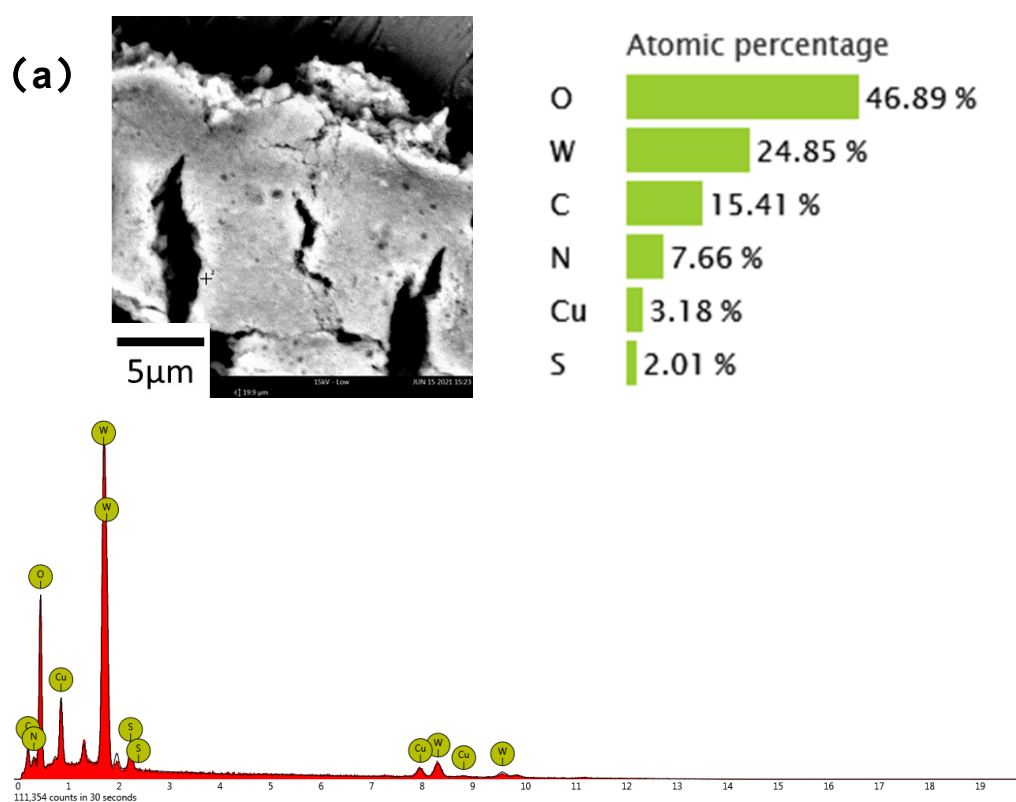
Fig.3-2 (a) $\text{WO}_{3-x}\text{-Pen}$ (b) $\text{WO}_{3-x}\text{-GSH}$ (c) $\text{WO}_{3-x}\text{-Val}$ のXRDパターン

3.2 走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察とエネルギー分散型

X 線分光法 (EDS) による元素分析

作製した試料について SEM による観察を行い、観察した粒子の元素分析を行うために EDS を用いた。Fig.3-3 に各試料の SEM 像、EDS による元素分析の結果を示す。

Fig.3-3 (a) $\text{WO}_{3-x}\text{-Pen}$ 、(b) $\text{WO}_{3-x}\text{-GSH}$ より酸化タングステン由来の W と O、各チオール由来の C と N と S が検出された (Cu は試料を乗せるために用いた基板 (銅板) による)。この結果より作製した試料がチオールによって保護されていることが分かる。また試料の酸素欠損量 (WO_{3-x} の x) を求めたいが EDS の結果から値を導くことは困難である。それは検出された O が各チオール由来の酸素や酸化された銅基板の酸素を含んでしまうためである。酸素欠損量の算出については 3.4 項 XPS 測定にて述べる。



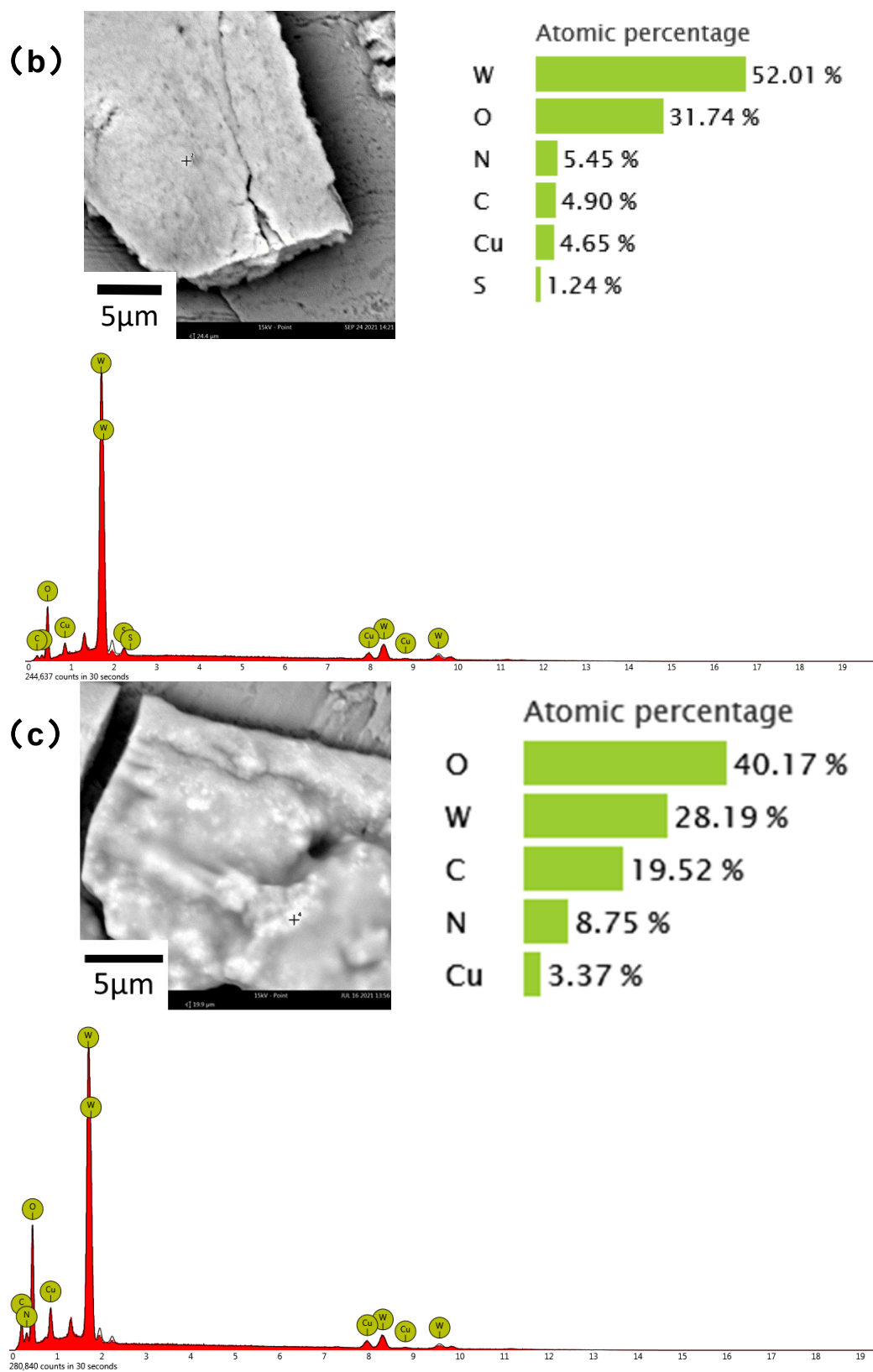


Fig.3-3 (a) $\text{WO}_{3-x}\text{-Pen}$ (b) $\text{WO}_{3-x}\text{-GSH}$ (c) $\text{WO}_{3-x}\text{-Val}$ の SEM 像と各元素の割合

3.3 フーリエ変換赤外分光 (FT-IR) 測定 ^{1, 17}

作製した試料について FT-IR 測定を行った。Fig.3-4 に各試料の測定結果を示す。

Fig.3-4 より、全ての試料において $\sim 935\text{cm}^{-1}$ の $\text{W}=\text{O}$ 伸縮振動、(a) , (b) では $\sim 820\text{cm}^{-1}$ の $\text{O}-\text{W}-\text{O}$ 変角振動のピークが検出された。これはタングステン酸化物の典型的振動である。また各試料で $3000\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ にはブロードなピークが見られ、これは水を含む吸着種の $\text{O}-\text{H}$ 伸縮振動に由来する。 $2800\text{-}3000\text{cm}^{-1}$ には $\text{C}-\text{H}$ の振動ピークが観測された。これはチオール・アミノ酸に由来するものである。加えて (a) , (b) より、 $1400\text{-}1600\text{cm}^{-1}$ 付近に $-\text{COOH}$ や $-\text{NH}_2$ (または $-\text{COO}^-$, $-\text{NH}_3^+$) に由来するピークが存在しているが、 $2550\text{-}2600\text{cm}^{-1}$ の $\text{S}-\text{H}$ 伸縮振動のピークが存在しない。これはチオールが単体で不純物として残存していることはほとんど無く、3.2 項の EDS の結果も含め、試料の保護としてチオールが機能していると考えられる。

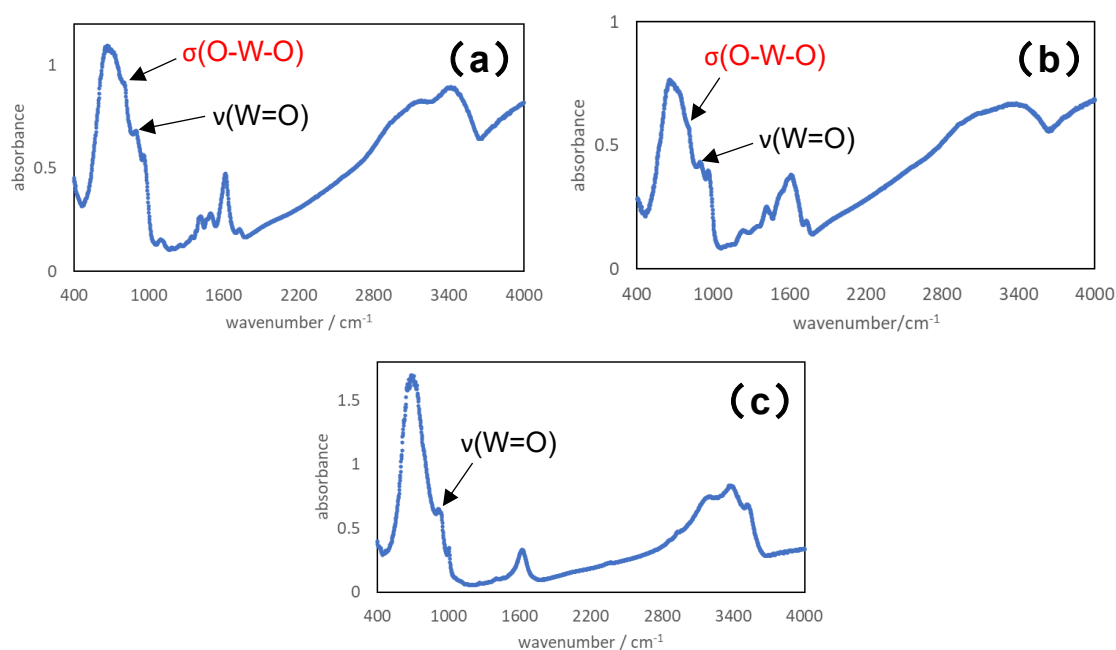


Fig.3-4 (a) $\text{WO}_{3-x}\text{-Pen}$ (b) $\text{WO}_{3-x}\text{-GSH}$ (c) $\text{WO}_{3-x}\text{-Val}$ の FT-IR スペクトル

3.4 X線光電子分光分析 (XPS) ^{1, 18}

作製した試料について XPS を実施した。XPS は試料の表面に X 線を照射し、生じる光電子のエネルギーを測定することで、試料表面の構成元素と電子状態を分析することができる。Fig.3.5 に各試料の W 4f, O 1s, C 1s, N 1s, S 2p 軌道の結果を示す (WO_{3-x}-Val には S が関与していないため S 2p 軌道の測定は行っていない)。

Fig.3.5 (a) より、各試料について 4 つのピークがみられ、W⁶⁺と W⁵⁺が存在していることが確認された。W⁵⁺が存在していることから、酸化タングステンに酸素空孔が導入されていることがわかる。また W⁵⁺/W⁶⁺の原子比から本試料の酸素欠損量 (WO_{3-x} の x) を導き出した。その結果を Table.1 に示した。WO_{3-x}-Pen、WO_{3-x}-GSH、WO_{3-x}-Val について、それぞれ酸素欠損量は 0.125、0.197、0.083 であった。

Fig.3.5 (b) では、531eV 付近のピークが格子酸素の O²⁻に対応し、その他のピークは吸着分子の H₂O、O-H、C-O に由来するものである。Fig.3.5 (c) より、285-286eV 付近に見られる大きなピークは、XPS 測定に用いたカーボンテープに帰属する。286eV 以降に見られるピークはチオールやアミノ酸が有する C-O、O-C=O に由来するものである。Fig.3.5 (d) より、2 つの大きなピークは各チオールやアミノ酸に由来するアミノ基 (C-N、-NH₂) に帰属できる。

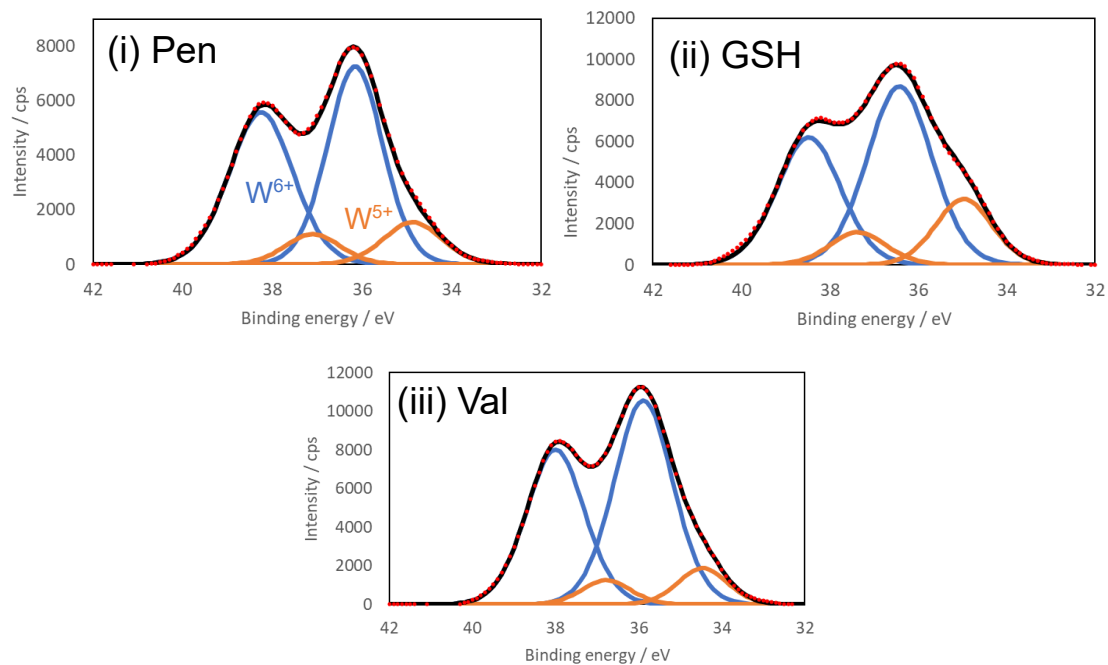
(ii) -GSH で他の試料と比べ 400eV のピークが大きくなっているのは、GSH がペプチド結合 (-NH-CO-) を有しているためである。

Fig.3.5 (e) より、164eV 付近のピークは有機チオレート (C-S-S-C, C-S-C, C-S-H) 結合由来のピークである。これは (i)、(ii) 試料の表面にチオール由来の S が存在していること示す。なお、FT-IR より-SH が観測されていない点より、試料表面は恐らくチオール酸化型のジスルフィドによって保護されていると考えられる。

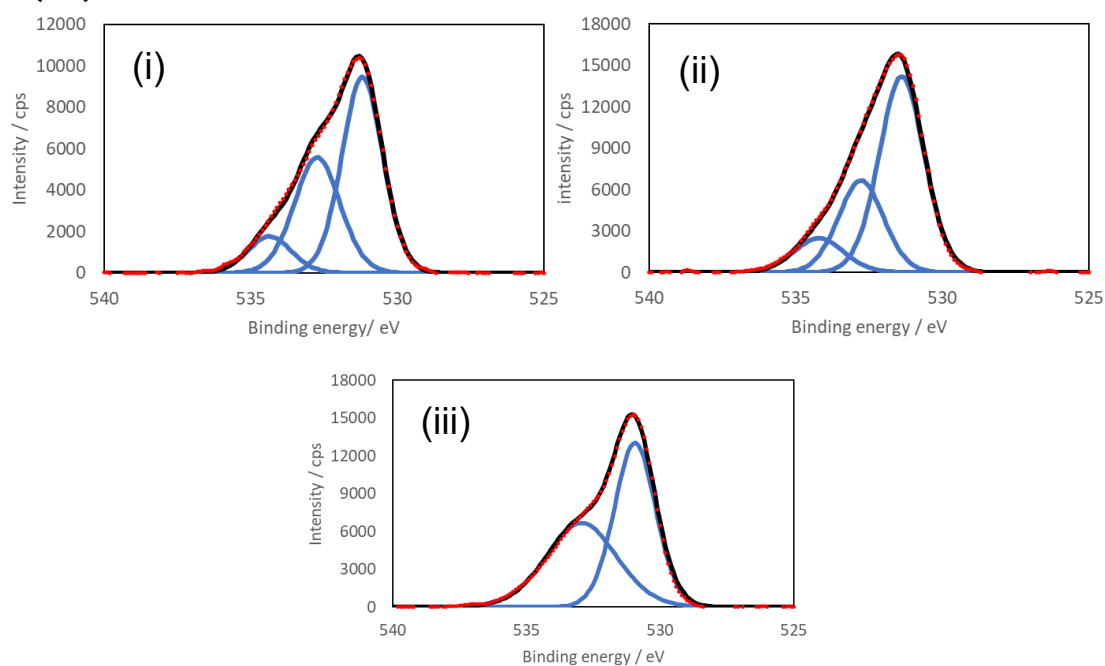
Table1. 各試料の W⁵⁺/W⁶⁺値と酸素欠損量

試料名	W ⁵⁺ /W ⁶⁺	x	WO _{3-x}
WO _{3-x} -Pen	0.200	0.125	WO _{2.88}
WO _{3-x} -GSH	0.282	0.197	WO _{2.80}
WO _{3-x} -Val	0.142	0.083	WO _{2.92}

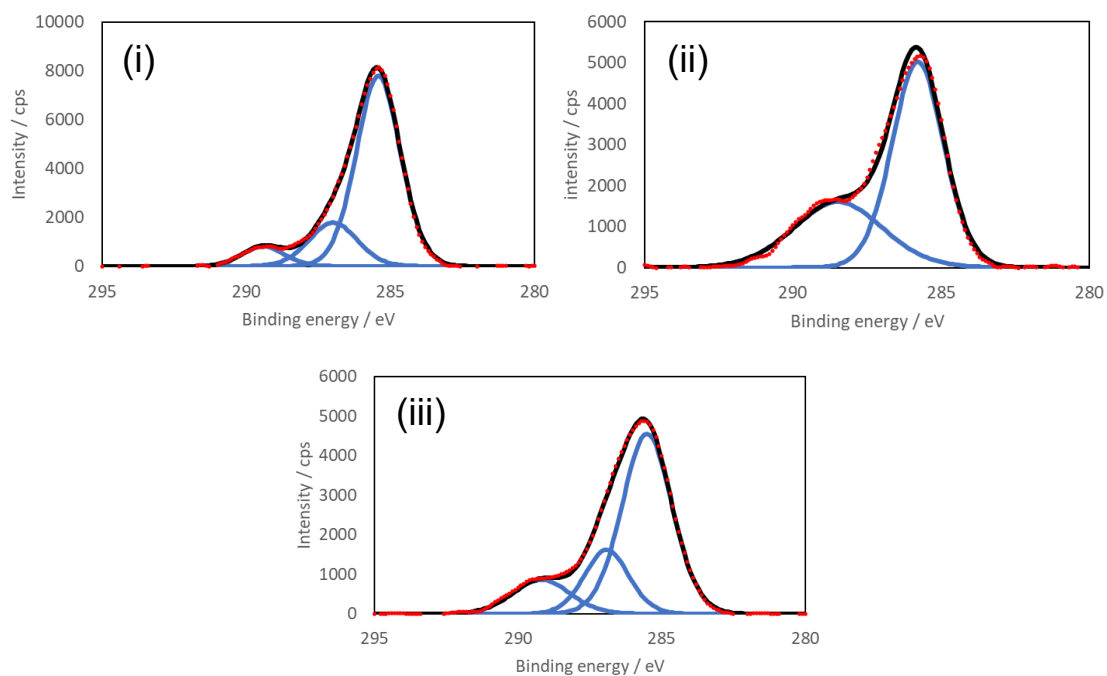
(a) W 4f



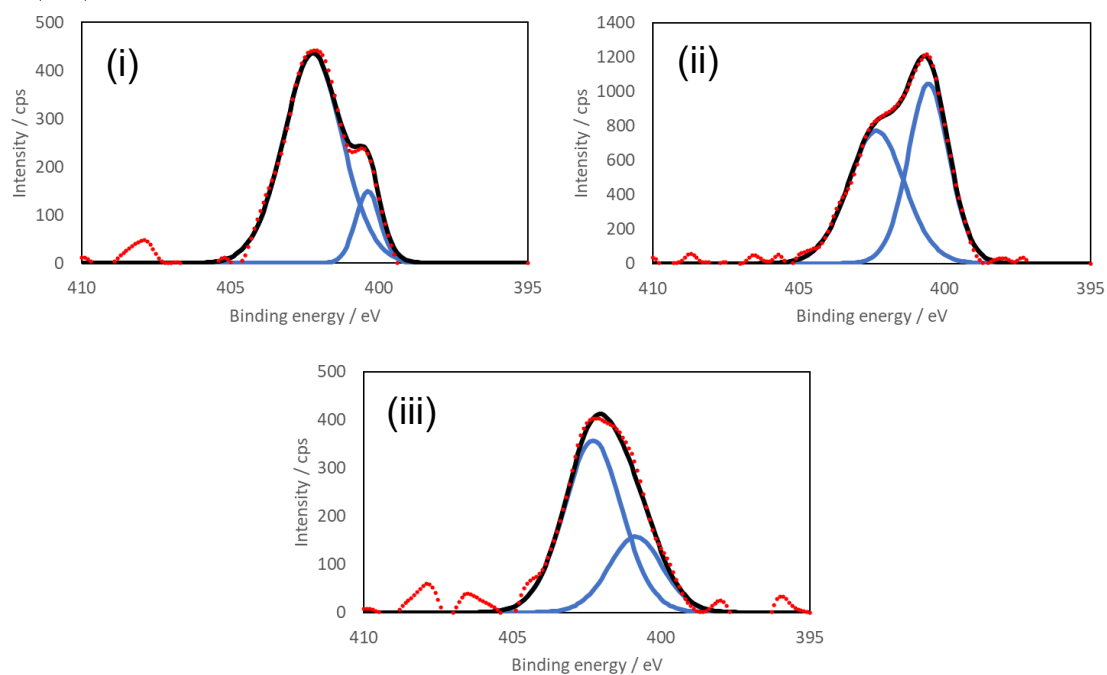
(b) O 1s



(c) C 1s



(d) N 1s



(e) S 2p

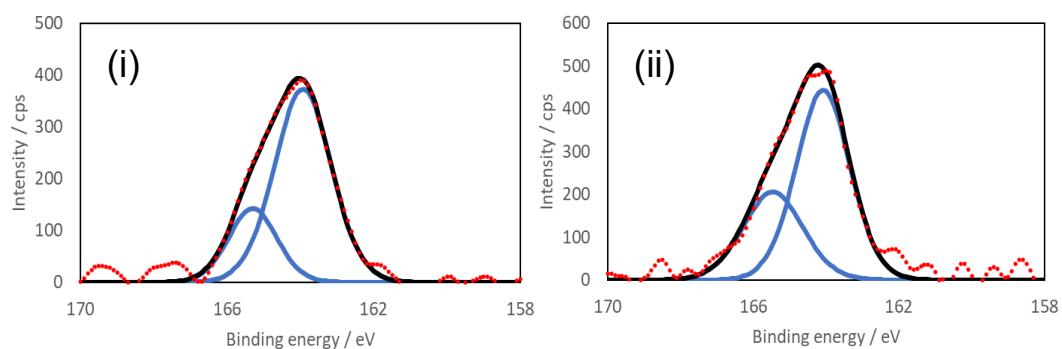


Fig.3-5 (i) $\text{WO}_{3-x}\text{-Pen}$ (ii) $\text{WO}_{3-x}\text{-GSH}$ (iii) $\text{WO}_{3-x}\text{-Val}$ の (a) W 4f (b) O 1s (c) C 1s (d) N 1s (e) S 2p 軌道の XPS スペクトル。赤の点線は測定されたスペクトル、黒の実線が各信号のコンボリューションされた成分

3.5 分光測定

作製した試料の分光特性を調べるために紫外可視近赤外 (UV-vis-NIR) 吸収測定と磁気円二色性 (MCD) 測定による分光研究を実施した。

また、作製した試料の分光特性をより理解するために「原液」の光学特性も同様に調査した。ここで原液とは、2.2 項で述べた作製手順中の「攪拌後に得られた群青色の溶液」のことである。原液は $\text{WO}_{3-x}\text{-Pen}$ 、 $\text{WO}_{3-x}\text{-GSH}$ 溶液と比べ、色調が異なり、非常に分散性が良いように見受けられた。よって $\text{WO}_{3-x}\text{-Pen}$ 、 $\text{WO}_{3-x}\text{-GSH}$ 溶液と原液の光学特性を比較した。以下、それらを「原液-Pen」、「原液-GSH」と表す。(なお、原液は作製直後の試料であって精製を行っておらず、結晶相解析や元素分析等の物質の同定を行えていないことに注意してもらいたい。)

3.5.1 紫外可視近赤外 (UV-vis-NIR) 吸収スペクトル

$\text{WO}_{3-x}\text{-Pen}$ 、 $\text{WO}_{3-x}\text{-GSH}$ 、 $\text{WO}_{3-x}\text{-Val}$ の UV-vis-NIR 吸収スペクトルを Fig.3-6 (a) に、原液-Pen、原液-GSH の UV-vis-NIR 吸収スペクトルを Fig.3-6 (b) 及び (c) に示す。尚、原液試料の溶媒はエタノールである。

Fig.3-6 (a) より、 $\text{WO}_{3-x}\text{-Pen}$ 、 $\text{WO}_{3-x}\text{-GSH}$ 、 $\text{WO}_{3-x}\text{-Val}$ において近赤外 (NIR) 領域に広範でブロードなピークが確認された。特に $\text{WO}_{3-x}\text{-Val}$ では 1600nm 付近に単一の大きな極大点をもつことに対し、 $\text{WO}_{3-x}\text{-Pen}$ 、 $\text{WO}_{3-x}\text{-GSH}$ では 900-1000nm と 1300-1500nm 付近に極大を持つブロードな吸収が確認された。900-1000nm 付近のショルダーピークは、チオールを還元剤として用い作製した試料である $\text{WO}_{3-x}\text{-Pen}$ 、 $\text{WO}_{3-x}\text{-GSH}$ に顕著に見られたことから、チオールによる保護が光学特性に影響を及ぼしていることが考えられる。

一方、原液-Pen、原液-GSH のスペクトルは Fig.3-6 (b) , (c) に示す様に非常に類似しており、900-1000nm 付近に鋭いピークを示した。Fig.3-6 (a) で検出された 1300-1500nm 付近のブロードな吸収は、原液のスペクトルでは確認されなかった。

ここで 900-1000nm 付近のピーク及び 1500nm 付近の吸収ピークの帰属を詳しく調査するために、磁気円二色性 (MCD) 分光研究を実施した (3.5.2 項)。

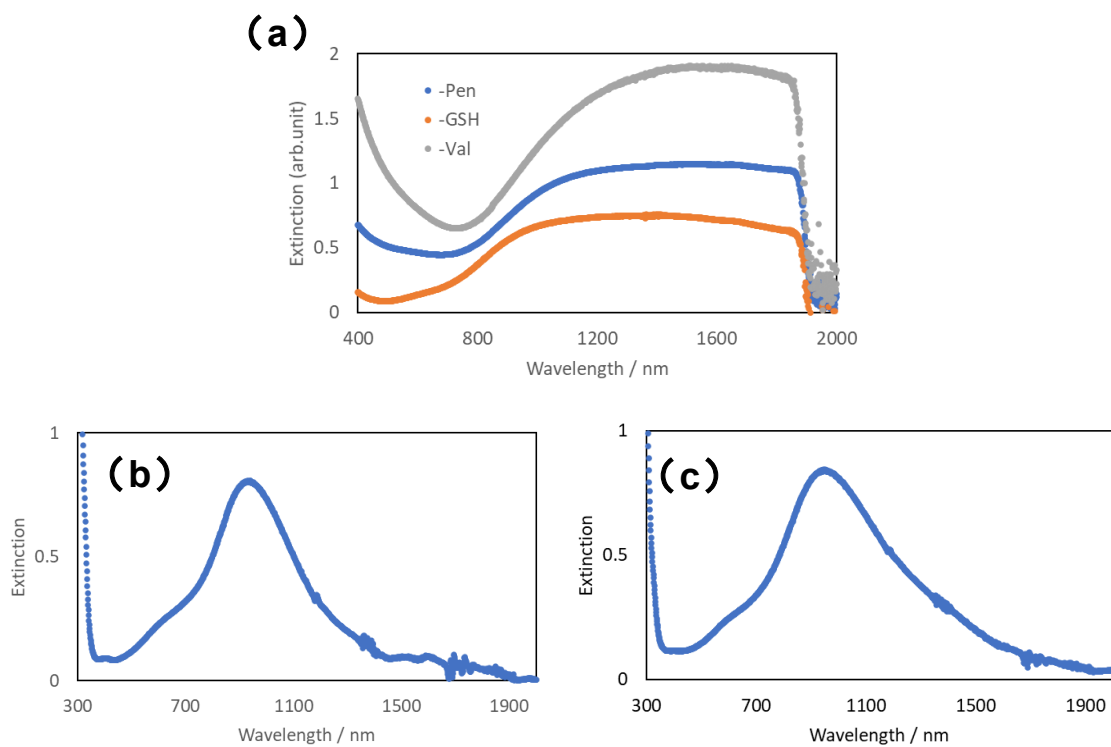


Fig.3-6 (a) 各試料 ($\text{WO}_{3-x}\text{-Pen}$ 、 $\text{WO}_{3-x}\text{-GSH}$ 、 $\text{WO}_{3-x}\text{-Val}$) と (b) 原液 -Pen (c) 原液- GSH の吸収スペクトル。

3.5.2 磁気円二色性 (MCD) スペクトル

WO_{3-x}-Pen、WO_{3-x}-GSH、WO_{3-x}-Val と原液-Pen、原液-GSH に対して磁気円二色性 (MCD) スペクトルを測定した。WO_{3-x}-Pen、WO_{3-x}-GSH、WO_{3-x}-Val の MCD スペクトルを Fig.3-7 (b)、原液-Pen、原液-GSH の MCD スペクトルを Fig.3-8 (b) に示す。比較のため、対応する吸収スペクトルも Fig.3-7 (a) 及び Fig.3-8 (a) に示しておく。

Fig.3-7 より、WO_{3-x}-Pen、WO_{3-x}-GSH、WO_{3-x}-Val において、近赤外 (NIR) 領域に強い MCD 信号を示した。特に 900-1000nm に吸収のショルダーピークをもつ (i) WO_{3-x}-Pen、(ii) WO_{3-x}-GSH は、そのピークに対応する MCD 信号がみられ、その信号は極大を示した。「1.序論」で述べたとおり、LSPR 由来の MCD 応答は吸収極大付近で 0 を交差するような微分型の信号を示すため、試料

(i) , (ii) に見られた 900-1000nm 付近のショルダーピークは LSPR 由来のピークでないことがわかる。現在このショルダーピークは、酸素欠損を介して生成した電子が W 原子の 5d 軌道に捕捉され、周囲の格子を分極することで生じるスモールポーラロンに由来するものであると考えている¹⁹。スモールポーロンが隣接する W⁶⁺、W⁵⁺間で遷移が送ることで吸収をもたらしていると考えられる。

一方 Fig.3-8 (b) において、原液-Pen、原液-GSH はともに 870nm 付近に極大点をもつ MCD 信号に加え、990nm 付近で 0 を交差する微分型の信号が検出された。この結果はスモールポーラロンでは説明できない。即ち、990nm より長波長側で MCD (N→S) の信号が「負」となっているからである。従って、原液ではスモールポーラロン由来の信号の他に LSPR に起因する信号も存在すると考えられる。そのような視点から、例えば Fig.3-7 (a) (b) (ii)、即ち、WO_{3-x}-GSH の吸収と MCD スペクトルを詳しく見ると、1000-1100nm において吸収の強度は減少していないにもかかわらず、MCD (例えば N→S での信号) の強度はこの範囲で減少に転じている。即ち、より長波長領域に他の MCD 信号が重ね合わさっていることを示唆している。これは、原液のスペクトルの挙動と類似している点から、LSPR に由来する信号がより長波長側に重なっていると考えられよう。つまり原液で見られた LSPR ピークが、WO_{3-x}-Pen、WO_{3-x}-GSH、WO_{3-x}-Val では 1300nm よりも長波長域にレッドシフトしていることが示唆される。

ここで Fig.3-7 (b) (ii)、Fig.3-8 (b) (ii) を比較すると、極大点を示す位置の MCD 応答もレッドシフトしているが、LSPR ピークのレッドシフトに比べわずかである。これは上記で述べた通り、この極大点近傍の応答がスモールポーロンに由来するものであることの裏付けとなる。スモールポーロンは LSPR

に比べ、自由に動ける電子の量が少なく、ピークのシフトが比較的起こりにくい
ためである。

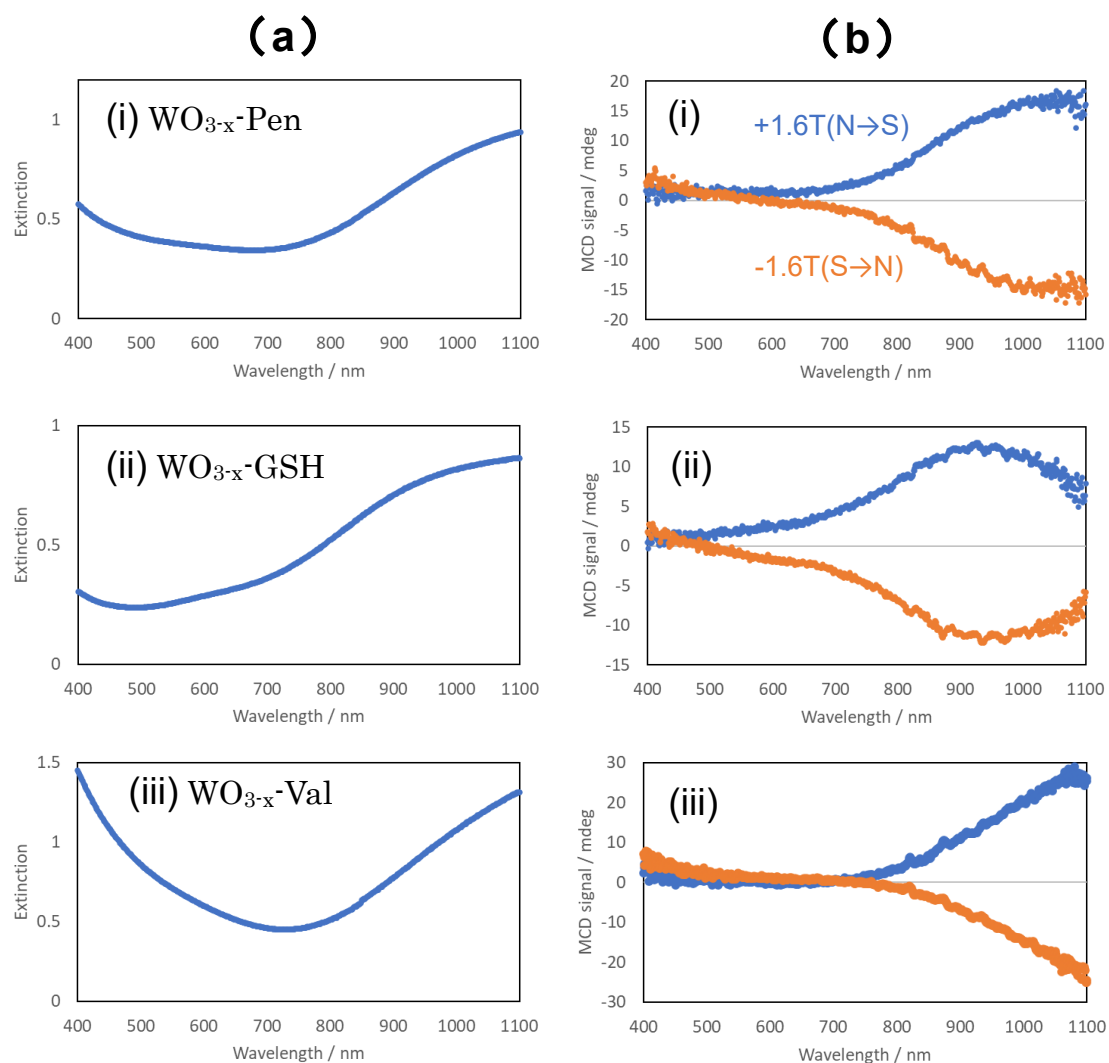


Fig.3-7 (i) $\text{WO}_{3-x}\text{-Pen}$ (ii) $\text{WO}_{3-x}\text{-GSH}$ (iii) $\text{WO}_{3-x}\text{-Val}$ の (a) 吸収 (b) MCD スペクトル。

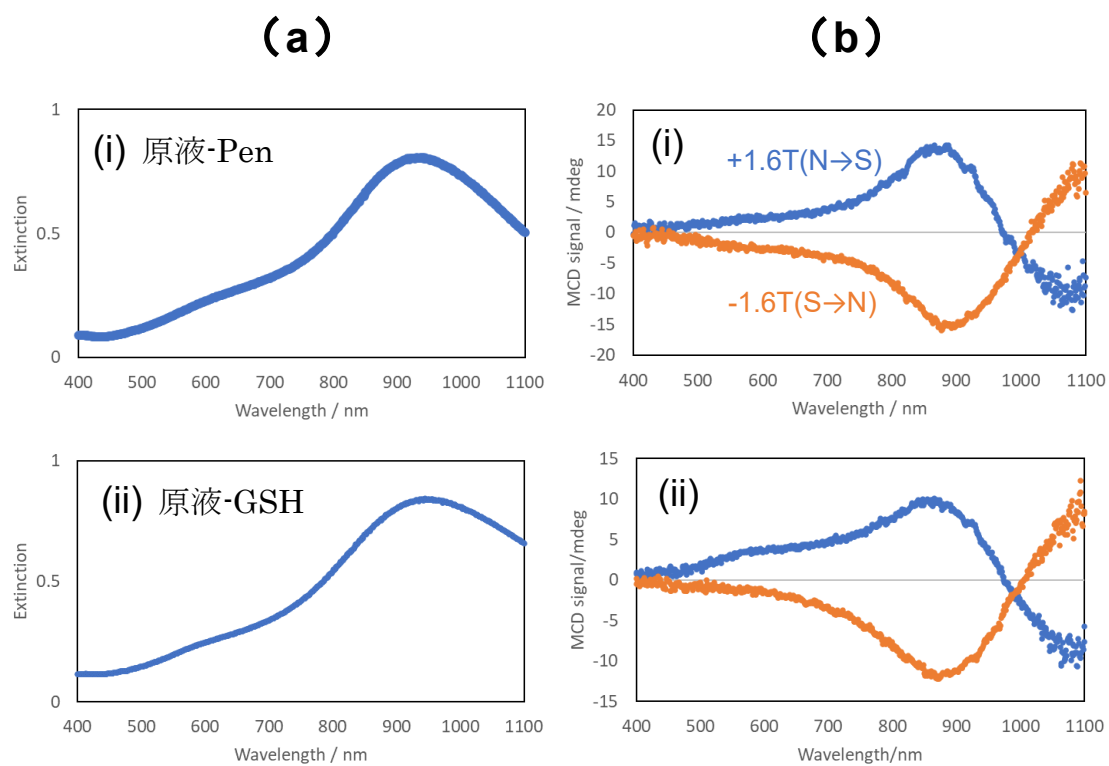


Fig.3-8 (i) 原液-Pen (ii) 原液-GSH の (a) 吸収 (b) MCD スペクトル。

4 総括

本研究では、チオールやアミノ酸による還元を用い、短時間且つ室温下での非化学量論性タングステン酸化物 WO_{3-x} の作製に成功した。作製した試料は、TEM 観察より全体的に 10nm 程度のナノ粒子がネットワークを構築していることが判明し、XRD 測定によって $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ の混合物であることが確認できた。XPS 測定より試料は酸素欠損を生じており (WO_{3-x})、SEM-EDS、FT-IR 測定の結果とあわせて、試料がチオールによって保護されていることも確認できた。光学特性に関しては、チオールを還元剤として用い作製した試料には 900-1000nm 付近にショルダーピークが特に顕著に見られた。MCD 分光研究の結果より、このピークは LSPR 由来の MCD 信号が示す吸収極大付近で 0 を交差するような微分型の信号を示さなかった。よって上記のピークは、スモールポーラロンに由来するものと考えているが、このピークはアミノ酸を用いたものには見られなかったことから、チオールによる保護がこの光学特性に影響を及ぼしていることが示唆される。また、作製過程の攪拌の直後に得られた溶液に対して MCD 分光研究を実施した結果、スモールポーラロンだけでは説明がつかず、LSPR に起因する成分の存在が不可欠であった。よって、得られた結果を総括的に考えると、原液で見られた LSPR ピークがレッドシフトしたものが、精製した試料で見られた 1300-1500nm のブロードなピークである。即ち、作製した非化学量論性タングステン酸化物 WO_{3-x} がもつ近赤外領域のピークは少なくとも 2 種類の成分を持ち、短波長側のショルダーピークがスモールポーラロン、長波長側のブロードなピークが LSPR に起因する吸収であることが分かった。

5 補助資料

原液で見られる吸収ピーク（MCD 信号）が精製物（ $\text{WO}_{3-x}\text{-Pen}$ 等）ではレッドシフトしている原因として考えられる要因は、現状 2 点考えられる。

1 点目は「 WO_{3-x} を精製する課程で用いる水（重水を含む）による影響」である。この水が作用し $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ といった水和物を生じてしまうことで原液とは異なる光学特性を示すという考えである。しかし、原液中の物質の同定が困難である以上、上記の仮定を証明することは難しい。

2 点目として考えられる要因は「経時的变化による影響」である。Fig.3.8 (b) より、NIR 領域で 0 点を交差する位置が $\text{N} \rightarrow \text{S}$ のスペクトルでは 1000nm 手前であることに對し、 $\text{S} \rightarrow \text{N}$ では 1000nm 以降であることに注目した。測定の都合上、 $\text{N} \rightarrow \text{S}$ の測定から $\text{S} \rightarrow \text{N}$ の測定の間には半時間ほどの間隔があり、その時間差によって発生したわずかなレッドシフトを MCD スペクトルでは検出できたと考えた。次項で原液の吸収スペクトルの経時的变化について考察する。

5.1.1 原液の吸収スペクトルの経時的变化

原液-Pen、-GSH の吸収スペクトルの経時的变化の結果を Fig.S1 に示す。

Fig.S1 (i) は作製当日の原液（溶媒はエタノール）と一週間冷暗所で静置した後の吸収スペクトルを示している（それぞれ吸収測定の度に原液を分取し吸収測定を行っているため、強度に相関性はないことに注意してほしい）。作製当日のスペクトルに比べて一週間後のスペクトルでは、900-1000nm 付近に見られたピークがレッドシフトしているに加えて、1100nm 頃にブロードなピークが発現していることが確認できる。

Fig.S1 (ii) は、吸収測定の際の溶媒に水/エタノール=1:1 を用い、測定に用いた溶液をそのまま暗所（室温）で静置し、一日後・一週間後に再び測定を行った結果を示している。(ii) の 900-1000nm 付近に見られたピークのレッドシフトの変化量は、(i) に比べ大きいことが確認できた。また Fig.S3 (ii) の作製当日に見られる 900-1000nm 付近のピークの長波長側に、(i) では見られないショルダーピークが確認できた。

これらの結果から、経時的变化として 900-1000nm 付近のピークがレッドシフトすることが確認できた。また溶媒に水を含んでいるものでは、経時变化によるレッドシフトが顕著であり、長波長側にブロードなショルダーピークが発現していることも確認できた。これは溶媒中に存在する酸素（特に水に由来）が影響を及ぼしていることが考えられる。例えば、原液中の WO_{3-x} が溶媒中の酸素を

取り込むことで酸素欠損を補完したり、水和物を精製したりすることが要因として考えられる。ちなみに今回 Val の結果がないのは、短時間での退色が多々見受けられ、測定が困難であったためである。これらを踏まえると、本来 WO_{3-x} に取り込まれる酸素をチオール (Pen, GSH) がトラップすることで、溶媒中の WO_{3-x} の酸化を抑えている可能性も示唆される。

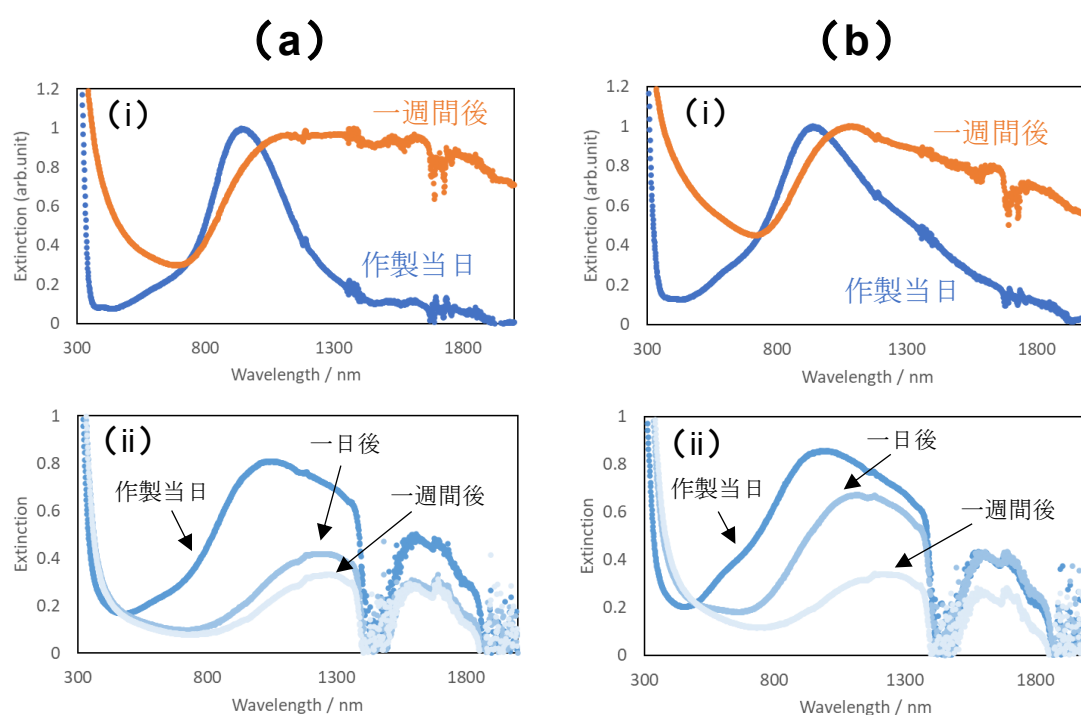


Fig.S1 (a) 原液-Pen (b) 原液-GSH の (i) 一週間後の吸収スペクトル (溶媒はエタノール) (ii) 溶媒: 水/エタノール=1:1 の一日後、一週間後の吸収スペクトル。

6 参考文献

- [1] Taichi Masuda and Hiroshi Yao, Intense Plasmon-Induced Magneto-Optical Activity in Substoichiometric Tungsten Oxide (WO_{3-x}) Nanowires/Nanorods. *J. Phys. Chem. C* 2020, 124, 28, 15460–15467
- [2] Taisei Kimura, Hiroshi Yao, Magnetic Circular Dichroism of Substoichiometric Molybdenum Oxide (MoO_{3-x}) Nanoarchitectures with Polaronic Defects. *J. Phys. Chem. C* 2019, 123, 30, 18620–18628
- [3] H. Yao, T. Shiratsu, Multipolar surface magnetoplasmon resonances in triangular silver nanoprisms studied by MCD spectroscopy. *J. Phys. Chem. C*, 121 (2017), pp. 761-768
- [4] John Mack, Martin J. Stillman, Nagao Kobayashi, Application of MCD spectroscopy to porphyrinoids. *Coordination Chemistry Reviews* 251 (2007), 429-453
- [5] Nagao Kobayashi, Katsunori Nakai, Applications of magnetic circular dichroism spectroscopy to porphyrins and phthalocyanines. *Chem. Commun.*, 2007, 4077-4092
- [6] Shaver, P. J. Activated Tungsten Oxide Gas Detectors. *Appl. Phys. Lett.* 1967, 11, 255–257
- [7] Besnardiere, J.; Ma, B.; Torres-Pardo, A.; Wallez, G.; Kabbour, H.; González-Calbet, J. M.; Bardeleben, H. J. V.; Fleury, B.; Buissette, V.; Sanchez, C., et al. Structure and Electrochromism of Two-Dimensional Octahedral Molecular Sieve h' - WO_3 . *Nat. Commun.* 2019, 10, 327
- [8] Wang, S.; Fan, W.; Liu, Z.; Yu, A.; Jiang, X. Advances on Tungsten Oxide Based Photochromic Materials: Strategies to Improve Their Photochromic Properties. *J. Mater. Chem. C* 2018, 6, 191–212
- [9] Zhang, L.; Wang, H.; Liu, J.; Zhang, Q.; Yan, H. Nonstoichiometric

Tungsten Oxide: Structure, Synthesis, and Applications. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2020, 31, 861– 873

[10] Cong, S.; Geng, F.; Zhao, Z. Tungsten Oxide Materials for Optoelectronic Applications. *Adv. Mater.* 2016, 28, 10518– 10528

[11] Yao, H.; Shiratsu, T. Individual and Collective Modes of Surface Magnetoplasmon in Thiolate- Protected Silver Nanoparticles studied by MCD Spectroscopy. *Nanoscale* 2016, 8, 11264– 11274

[12] Shiratsu, T.; Yao, H. Size Dependence of Magneto-Optical Activity in Silver Nanoparticles with Dimensions between 10 and 60 nm Studied by MCD Spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018, 20, 4269– 4276

[13] Shichuan Zhong , Changchang Xing , An Cao , Tao Zhang , Xuejiao Li , Jie Yu , Weiping Cai and Yue Li, Ultra-fast synthesis of water soluble MoO_{3-x} quantum dots with controlled oxygen vacancies and their near infrared fluorescence sensing to detect H_2O_2 . *Nanoscale Horiz.*, 2020, 5, 1538-1543

[14] Mason, W. R. A Practical Guide to Magnetic Circular Dichroism Spectroscopy; Wiley-Interscience: New York, 2007

[15] Arpan Kumar Nayak, Youngku Sohn, and Debabrata Pradhan, Facile Green Synthesis of $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Nanoplates and WO_3 Nanowires with Enhanced Photoelectrochemical Performance. *Cryst. Growth Des.* 2017, 17, 9, 4949– 4957

[16] Songmei Sun, Motonori Watanabe, Ji Wu, Qi An, and Tatsumi Ishihara, Ultrathin $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ Nanotubes for CO_2 Photoreduction to Acetate with High Selectivity. *J. Am. Chem. Soc.* 2018, 140, 20, 6474–6482

[17] Asep Bayu Dani Nandiyanto, Rosi Oktiani, Risti Ragadhita, How to Read and Interpret FTIR Spectroscopy of Organic Material. *Indonesian Journal of Science & Technology* 4 (1) (2019) 97-118

[18] Mark Biesinger, “X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Reference Pages”.2022-1-29. <http://www.xpsfitting.com/>. (参照 2022-2-3)

[19] Deb, S. K. Opportunities and Challenges in Science and Technology of WO_3 for Electrochromic and Related Applications. Sol. Energy Mater. Sol. Cells 2008, 92, 245– 258