

研究課題別評価

1 研究課題名:

酸化チタン上に析出した銀ナノ粒子の多色フォトクロミズム～新現象の機構解明と応用展開

2 研究者氏名:大古 善久

3 研究のねらい:

提案者は、酸化チタンに紫外線を照射して光触媒反応で析出させた銀微粒子(褐色)に対し、室温・空気下で特定の波長の光を照射することにより、その波長に対する光透過性を高め、照射した光の色と同じ色に試料が着色できることを見出した。白色光を照射すれば、ほぼ透明にすることができる。また、再度紫外線を照射すると再び褐色に着色する。従来のフォトクロミズムでは異なる複数の色の材料を組み合わせないとマルチカラー化は難しかったが、この非常に容易に作製できる見かけ上一様な材料でマルチカラー化が達成された。暗所で一日以上色を保持し、室内灯下でも少なくとも数時間色を保持できる。レーザーを使えば、短時間で複数の波長で吸光度が減少し、ホールバーニング的な挙動を示す。本研究では、この新現象の機構解明と、可逆に書き込み・消去のできる電子ペーパーなどのマルチカラー表示材料や多重記録材料としての応用展開を進めることを目的とした。

4 研究成果:

(1) 色固定技術の開発

提唱機構の一つに、大きさや形などが異なる銀ナノ粒子がランダムに存在することから、個々の銀ナノ粒子が持つプラズモン共鳴特性が異なるであろう、そして単色光照射によって選択的に光酸化を受けるものの、紫外光照射によって元の銀ナノ粒子に戻るであろう、というモデルが考えられた。これが正しいならば、例えば青色光照射により生じた Ag^+ を水に溶出させれば、その後、もし紫外光を照射しても、青色の光を吸収する銀ナノ粒子は形成されず、青色の保持や再現が可能になるものと考えられた。そこで、例えば、銀ナノ粒子を析出させた試料を純水中に入れ、試料の中央部分をスポット状に青色単色光(460 nm)で照射してみると、青く着色した部分が仮に白色光下で白色となっても、紫外光を照射すれば、褐色に戻らず、青色が再現できた。これとは別に、紫外線照射による光触媒反応で銀ナノ粒子を調製する際、青い光を同時に照射することで、異方性を持つ粒子の生成が抑えられ、単色光照射に対して吸収のホールが一つだけできるようになることを確認した。(J. Am. Chem. Soc. 126, 3664–3368 (2004))

(2) 退色速度の制御

発色・退色の化学的機構について、可視光照射により励起された銀の電子が空気中の酸素に捕捉され、 Ag^+ が生成するものと考えている。その場合、銀への酸素の供給を抑えることで、退色を抑制できると考えられた。そこでオクタデカンチオール等を銀ナノ粒子へ吸着させることで、退色の減速を試みた。その結果、3日以上色を保持させることが可能になった。この試料に紫外光を

照射すれば、チオール修飾剤は光触媒反応の酸化力で完全に分解されるため、また元のフォトクロミック特性が回復することを示した。(Chem. Commun., 10, 1288–1290 (2005)).

(3) 電気化学的に析出させた銀の多色フォトクロミズム

光触媒法ではなく、電解析出法によって銀ナノ粒子を様々な材質の多孔質膜に担持して、その多色フォトクロミック特性について調べた。その結果、酸化チタン膜でも酸化亜鉛膜でも電析した銀に多色フォトクロミック特性があることが確認できた。つまり光触媒反応は多色フォトクロミズムには必要な条件ではないということがわかった。一方、酸化ケイ素膜やITO膜ではほとんど変化しなかった。酸化チタンと酸化亜鉛は光触媒活性を持つ半導体で、銀のプラズモン電子の電荷分離に有利な条件を与えているものと考えられ、実際に電気化学的手法により銀から酸化チタン膜へ一部電子移動していることが確認できた。酸素への電子移動を補助する別の金属ナノ粒子を担持すれば色変化速度が速まるものと期待されたが、元々の酸化チタンに高い光触媒能(すなわち高い酸素還元能)があるため、小幅な改善に留まった。(Phys. Chem. Chem. Phys., in press.)

(4) プラズモン選択的な銀の光酸化反応の実証

これまで、酸化チタン微粒子膜の細孔内に銀ナノ粒子が生成することが必要条件の一つと考えられてきた。しかし、原理的には、銀のプラズモン共鳴を光励起することで始まる反応であり、酸化チタン膜の内部でも外部でも赤い光に対してプラズモン共鳴を示す銀は赤い光に反応して化学反応を起こすものと考えられた。酸化チタン表面だけに銀が存在する条件で多色性が確認できれば、銀の形態変化や状態変化を結論付けられる。そこで、酸化チタン単結晶などを用いて検討を行ったが、現在は酸化チタン微粒子膜に銀ナノ粒子を物理的に乗せるという操作で、光学顕微鏡観察と分光分析からプラズモン選択的に銀ナノ粒子が光酸化を受け、共鳴強度が大きく減少したり共鳴波長がブルーシフトする現象を確認できた。(in preparation.)

5 自己評価:

本研究は、光照射によって物質の色が様々に変わる、しかも照射した光と同じ色に着色する、そして元の褐色に光で戻るといふ、新しいフォトクロミズムを見出した時にスタートした。反応機構の解明に重心をおく一方で、色強度や着色速度の制御という応用を意識した検討も行った。幸いにも、第一報が Nature Materials 誌に掲載された。また、朝日新聞などの一般紙にも掲載されたことで認知度が高まった。現在の職場(産業技術総合研究所)に移ってから、私を探し出し、つくばにお越しいただく方も多く、研究を進める上で大変励みになっている。

研究開始当初、多くの課題が想定された。他の金属ではどうか、他の半導体ではどうか、他の調製法ではどうか、銀はどう変化しているのか、酸化チタン側へ電子が流れているのかなど、挙げれば切りがない。観測法や測定法にしても、電子顕微鏡や光学顕微鏡を始め、様々な手法が考えられた。既に反応雰囲気を変えた検討から銀の酸化反応による色変化であることがわかっていたので、電気化学的手法を一つの柱としたが、独自の技術を開発するため、あえて困難な銀を見る(銀ナノ粒子の変化を可視化して示す)ことに研究をフォーカスさせた。本材料は簡単に作製できることを特徴とする一方で、酸化チタンに対して銀ナノ粒子の量が極微量であることと、吸収のホールの形成能が材料によってはっきりしない場合が多く、また反応速度が遅いことが、研

究の進捗を遅くした最大の原因である。しかし、自分しかこの仕事を手がけられないという責任感と期待を胸に、できる限りの努力をしてきた。

本研究のポイントは、銀ナノ粒子固有のプラズモン共鳴を選択的に光励起することによって、自己酸化反応を引き起こすことである。これはまだ考察の域を出ていなかったが、研究期間の最後になって、ようやく実験的な証明となる結果を得ることができ始めた。研究期間内での2度の人事異動のロスを乗り越え、落ち着いた研究環境でこそ得られた大きな成果といえよう。特に最後の1年は、本研究領域の尾上氏と田丸氏に大変お世話になった。今後銀ナノ粒子の挙動を詳細に調べることで、銀ナノ粒子の光変化に関する理解が深まり、新しい材料開発の起点となることを期待している。現在の職場の総合力を大いに活用し、銀ナノ粒子の光制御は基より光メモリーやセンサーなど新しい展開を目指して検討を進めているところである。

本研究を行う機会を得たのは藤嶋 昭 神奈川科学技術アカデミー理事長(東京大学名誉教授)、窪田吉信 横浜市立大学医学部教授の共同研究に参画させていただいたことによる。酸化チタン光触媒を利用した抗菌性の材料開発という応用研究の中で、偶然起こったサンプルの色の違いを調べることから始まった。多くの学生諸子、立間徹 東京大学生産技術研究所助教授のご協力に感謝している。

6 研究総括の見解:

光で書き込み・消去できるという興味ある表示材料Ag/TiO₂に関する研究である。本人が発見した照射光と同じ色に発色する現象について、種々の切り口から迫って、Agナノ粒子のプラズモンが関与する現象を実際に確認し、その基本的着色機構を明らかにしたことは評価できる。粒子サイズとプラズモン波長の関係、微粒子のライブニング機構など物理研究者との対話による理論的展開があれば、さらに発展していたと考えられる。一方で期待される応用面への展開が今少しあってもよかった。最後にこれまでの結果をきちんとした論文にまとめることが必要である。

7 主な論文等:

原著論文

- (1) “Multicolor Photochromism of TiO₂ Films Loaded with Silver Nanoparticles”, Y. Ohko, T. Tatsuma, T. Fujii, K. Naoi, C. Niwa, Y. Kubota, and A. Fujishima, *Nature Mater.*, 2, 29–31 (2003).
- (2) “TiO₂ Films Loaded with Silver Nanoparticles: Control of Multicolor Photochromic Behavior”, K. Naoi, Y. Ohko, and T. Tatsuma, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 3664–3368 (2004).
- (3) “Switchable Rewritability of Ag–TiO₂ Nanocomposite Films with Multicolor Photochromism”, K. Naoi, Y. Ohko, and T. Tatsuma, *Chem. Commun.*, 10, 1288–1290 (2005).
- (4) “Electron Transport in Silver–Semiconductor Nanocomposite Films Exhibiting Multicolor Photochromism”, K. Kawahara, K. Suzuki, Y. Ohko, and T. Tatsuma, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, in press.

総説・解説

- (1) “Ag担持TiO₂膜の多色フォトクロミズム“, 大古善久, 立間 徹, 会報光触媒, 11, 52-55 (2003).
- (2) “Ag 担持酸化チタンの多色フォトクロミズム”, 大古善久, 立間 徹, セラミックス, 39, 545-546 (2004).
- (3) “Ag担持TiO₂膜の多色フォトクロミック特性の制御”, 大古善久, 直井憲次, 立間 徹, 会報光触媒, 14, 16-19 (2004).

著書

“光触媒-基礎・材料開発・応用-, 第2編 光エネルギー変換に向けた光触媒材料の開発 -水分解による水素製造から光機能材料の開発まで- 第4章 光機能材料への展開 4.4 銀/酸化チタン複合系光触媒の多色フォトクロミズム”, 大古 善久, 立間 徹, エヌ・ティー・エス, 東京, 479-481 (2005).

受賞

(社)電気化学会 進歩賞・佐野賞

招待講演

- (1) “Multicolour photochromism of TiO₂ films loaded with silver nanoparticles”, Y. Ohko, T. Fujii, K. Naoi, T. Tatsuma, and A. Fujishima, Third International Symposium on Biomimetic Materials (BMMP-3) (Nagoya, Japan) (平成 14 年 1 月).
- (2) “Ag担持TiO₂膜の多色フォトクロミズム”, 大古善久, 立間 徹, 第3回光触媒研究討論会(東京) (平成 15 年 7 月).
- (3) “Multi-color photochromism of TiO₂ films loaded with silver nanoparticles”, Y. Ohko and T. Tatsuma, The 10th International Display Workshops (Fukuoka, Japan) (平成 15 年 12 月).
- (4) “Multicolor Photochromism of TiO₂ Films Loaded with Ag Nanoparticles”, Y. Ohko and T. Tatsuma, 205th Meeting of The Electrochemical Society (San Antonio, USA) (平成 16 年 5 月).
- (5) “Ag担持TiO₂膜の多色フォトクロミズムの制御”, 大古善久, 直井憲次, 立間 徹, 第4回光触媒研究討論会(東京) (平成 16 年 7 月).
- (6) “Plasmon Resonance-Induced Changes of Silver Nanoparticles on Titanium Dioxide”, Y. Ohko and S. Matsuzawa, The European-Japanese Initiative on Photocatalytic Applications and Commercialization (Tokyo, Japan) (平成 17 年 7 月).
- (7) “無機系マルチカラーフォトクロミズム”, 大古善久, 光化学技術講習会「光化学の応用技術と測定法2005」- フォトクロミック材料の最新技術と計測法 - (東京) (平成 17 年 12 月).

学会発表

国内学会 計 20 件

国際学会 計 6 件