

研究課題別評価書

1. 研究課題名

局在プラズモンを利用した電荷分離

2. 氏名

立間 徹

3. 研究のねらい

金属は通常、金属光沢を持つが、これを数 nm から数百 nm 程度のサイズにすると、その電子の振動が光の電場と共鳴し、光を吸収したり散乱したりする。これを局在プラズモン共鳴 (LSPR) と呼ぶ。とくに金、銀、銅などの貴金属ナノ粒子は、可視光と共鳴して様々な色を呈することから、古くはステンドグラスやカットグラスなどの彩色に使われた。一般の色素に比べて吸収断面積が大きいことから、光捕集アンテナとしても注目されている。本研究に先立ち、この金属ナノ粒子と酸化チタンなどの半導体との界面において、局在プラズモン共鳴に基づく光誘起電荷分離が起きることを見出した。本研究では、この電荷分離の機構を解明し、応用展開を図ることを目的とした。

4. 研究成果

透明電極上に酸化チタン膜を被覆し、さらに局在表面プラズモン共鳴を示す金ナノ粒子を担持させ、この電極と接続した対極とともに電解液に浸漬し、可視光を照射すると、光酸化電流が観測される。本研究の開始までに、適切な電子ドナーを存在させればバイアス電圧を加えなくても光電流が得られ、その作用スペクトルがプラズモン共鳴スペクトルと一致すること、負の光電位が得られることなどを明らかにしていた。この系とは逆に、透明電極上にまずプラズモン共鳴を示す金ナノ粒子を電解析出させ、それを酸化チタンで被覆することによって、電子アクセプター存在下で、光還元電流と正の光電位が得られることを明らかにした。これらことから、プラズモン共鳴により励起された金ナノ粒子から酸化チタンへ電子が移動することを明らかにした。

酸化チタン上に銀ナノ粒子を担持して可視光を照射した場合にも、光誘起電荷分離が起こることがわかっている。適切な電子ドナーが存在すれば、金ナノ粒子の場合と同様に光酸化電流が観測されるが、銀ナノ粒子は徐々に銀イオンに酸化される。電子ドナーが存在しない場合は、溶解がさらに顕著に起こる。この場合も銀ナノ粒子がプラズモン共鳴によって励起され、電子が酸化チタンに移動するものと考えられる。その結果、ナノ粒子の電位は正側にシフトする。その電位は、金を酸化するには不十分だが、銀は酸化され、無色の銀イオンになる。

この溶解過程は、対極と組み合わせた電気化学セルでなくても起こる。銀ナノ粒子を担持した酸化チタンに、水溶液中などで可視光を照射すれば、上記のような退色が見られる。酸化チタンに移動した電子は酸素に渡ったり、溶出した銀イオンに再び渡って再析出を起こす。市販の光触媒用酸化チタンゾルを基板に塗布して焼成すれば、ナノポーラスな酸化チタン膜が得られるが、硝酸銀とエタノールを含む水溶液などにこの膜を浸漬し、紫外光を照射すると、酸化チタンの光触媒作用によって、エタノールが酸化されると同時に、銀イオンが還元されて銀ナノ粒子が析出する。一般的に、この銀ナノ粒子はプラズモン共鳴のため褐色を呈する。これにたとえば、強い緑色光を照射すると、緑色を呈するようになる。青色光や赤色光を照射した場合も、照射光の色と同様の色を呈する。これは、照射波長付近で吸収が減少し、光を透過したり反射したりするようになるためである。つまり、強い緑色光を照射すると、緑色光を吸収せずに反射するようになるため、室内灯などのもとでも緑色に見える、ということである。強い白色光を照射すれば、銀ナノ粒子の吸収がほぼ消失し、無色になる。こうして呈色した膜に再度紫外光を照射すると、膜は褐色に戻る。この現象を我々は多色フォトクロミズ

ムと呼ぶ。本研究では、この現象の解明を試みた。

銀ナノ粒子の光学特性(プラズモン共鳴に基づく光吸収や散乱の強度や波長など)はそのサイズや形状などに依存することから、光照射に伴い様々な色に変化するこの現象は、銀ナノ粒子の可視光誘起酸化反応によって粒子のサイズや形状が変化することに起因すると推測された。そこで、酸化チタン単結晶上に銀ナノ粒子を析出させ、光照射に伴う銀ナノ粒子の形態変化を原子間力顕微鏡(AFM)によって観察した。こうして得られた結果から推定されるメカニズムを以下に述べる。まず、銀イオン存在下で紫外光を照射すると、酸化チタン上にはさまざまなサイズの銀ナノ粒子が析出する。これらの粒子は一般に、サイズが大きいほど長波長の光を吸収する。サイズの異なる粒子はそれぞれ異なる波長の光を吸収するため、それらの吸収が重なり、結果として褐色を呈する。

これにたとえば緑色光を照射すると、緑色光を吸収する粒子は励起されるが、青色光を吸収する粒子や赤色光を吸収する粒子は励起されない。励起された粒子は、そのエネルギーによって電子を酸化チタンに渡し、結果として、銀イオンになって吸着水に溶出する。酸化チタンの伝導帯に移動した電子の一部は、吸着水中の銀イオンと再び反応し、銀を析出させる。その反応が酸化チタン表面で起これば、新たに小さな粒子が析出し、緑色光を吸収しない銀ナノ粒子の上で起これば、それらの粒子が成長する。緑色光を吸収する粒子は徐々に小さくなり、緑色光を吸収しなくなる(青色光を吸収するようになる)と、反応が停止する。緑色光を吸収しない粒子の成長は、それらの吸収波長のレッドシフトをもたらすが、粒子の光吸収断面積はその体積におおよそ比例するため、吸収の増加ももたらす。結果として、照射光の波長付近では吸収が減少し、それ以外の波長では吸収が増加する。なお、酸化チタンに移動した電子のうち、銀イオンと反応しないものは、酸素に移動してこれを還元させる。白色光を照射した場合はほぼ全ての銀ナノ粒子が励起されるため、銀の再析出ではなく、酸素の還元が主に起こると考えられる。

実際、酸化チタン単結晶上に光触媒反応によって銀ナノ粒子を析出させ、褐色を呈した状態の試料をAFMで観察すると、直径数nmから40nm程度まで、さまざまなサイズのものが見られた。これに波長600nmの赤色光を照射すると、銀ナノ粒子のうち、大きなサイズのもの(26nm以上)の数が減少し、それより小さなサイズのものが増加した。このとき、波長570nm以上の領域で吸収が減少し、それ以下の領域では増加した。一方、波長480nmの青色光を照射すると、比較的小さなサイズの銀ナノ粒子(20–32nm)は減少し、それより大きな粒子と小さな粒子が減少した。このとき、波長480–550nmの範囲で吸収が減少し、それ以外の領域では増加した。こうした挙動は、上述のメカニズムによく合っている。

上記のような光電気化学過程によって、銀ナノ粒子のサイズを制御することができた。銀ナノ粒子を核付けしておいた酸化チタン単結晶に、銀イオンを含む溶液中で微弱な紫外線を照射すると銀ナノ粒子が成長するが、このとき同時に赤色光を照射すると、大きな粒子の成長が抑制されるため、小さな粒子が多く析出し、基板は赤色になる。また、青色光を照射すると、大きな核が成長する一方で小さな粒子の生成が抑制されるため、大きな粒子が多く析出し、基板は青色になる。

この方法を、異方性粒子の配向制御にも応用した。ナノロッドは、長軸に沿った長波長の直線偏光と、短軸に沿った短波長の直線偏光を吸収・散乱することが知られている。そのため、紫外光と同時に、赤色の直線偏光を照射すると、光の電場の方向には成長しにくく、それと垂直の方向に成長しやすくなる。その結果、偏光と垂直方向にナノロッドを成長させることができた。

ただし、酸化チタン単結晶上で銀ナノロッドがきれいに析出するには、単結晶表面の格子構造と粒子底面の格子構造のマッチングも重要な役割を果たす。このマッチングを適切に利用することで、一軸または二軸配向した銀ナノロッド、二軸配向した三角状銀ナノプレート(いわゆる銀ナノプリズム)などを光触媒反応により析出させることができた。酸化チタン単結晶上に析出させた銀ナノロッドや三角状銀ナノプレートに適当な波長・偏光の可視光を照射することで、プラズモン共鳴に基づく光電気化学反応によって、ロッドを短くすることや、三角状プレートの角を丸くすることなどができた。上記のように銀ナノロッドは偏光選択性を持つ。酸化チ

タン上に二軸配向した銀ナノロッドに近赤外の偏光を照射すると、偏光に長軸が沿ったナノロッドだけが形態変化を示した。つまり、波長選択的かつ偏光選択的な情報記録ができるということである。x 軸に沿う偏光で情報を記録すれば、同じ偏光なら情報を読み出せるが、y 軸に沿う偏光では記録が読めない。こうした反応は、1100 nm の近赤外光によっても起こすことができた。すなわち、目では見えない近赤外域における情報記録が可能である。さらに、銀ナノロッドの酸化溶解反応は、プラズモン共鳴による増強電場の強い領域において優先的に起こることが示唆された。すなわち、増強電場が電荷分離過程を促進していることが推察される。

また、酸化チタンナノ粒子からなる膜上に、適当な条件で銀ナノ粒子を光触媒析出させると、六角状または三角状の銀ナノプレートが膜に対して垂直に成長することを見出した。これに空気中で可視光を照射すると、銀ナノプレートと酸化チタン膜との接触部分でのみ、銀の酸化溶解が起こるため、銀ナノプレートが倒れることがわかった。銀ナノプレートも偏光選択性を持つため、偏光を照射すれば、特定の方向の銀ナノプレートを優先的に倒すこともできる。膜に対し垂直な銀ナノプレートは、短軸に沿う偏光に対しては可視域において共鳴を示し、長軸に沿う偏光に対しては主に近赤外域において共鳴を示すことが明らかとなった。さらに、転倒した状態においては、いずれの偏光に対しても、主に近赤外域において共鳴を示す。このように、倒れる前のナノプレートと、倒れた後の水平なナノプレートとでは、吸収・散乱スペクトルや偏光選択性が異なるため、粒子の光電気化学的な転倒過程を利用することで、光学特性の制御も可能である。

そのほか、上記のような光誘起電荷分離には、プラズモン共鳴を示さないような、Au₂₅などの小さな金クラスターも寄与しうることが明らかとなった。

5. 自己評価

金属ナノ構造一半導体界面における局在表面プラズモン共鳴に基づく電荷分離が、金属から半導体への電子移動に基づくことを裏付ける結果を得ることができたことや、また増強電場の寄与を裏付けることができたことなどにおいて、機構解明という当初の目標を達成することができた。しかし、その機構に基づいて電荷分離効率を向上させるという目標については、今後の進捗を待たなければならない。一方で、上記電荷分離プロセスを利用した粒子の形状や配向の制御法を見出したことや、近赤外域における光学特性制御を可能にしたことなど、当初の目標を超えた成果も多く得られ、総合的には、目標以上の成果を挙げることができたものと考えている。

6. 研究総括の見解

金属ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴は多様な光機能材料へ応用可能な興味深い現象である。立間研究者は金属ナノ粒子と酸化チタンのような半導体との界面において、局在プラズモン共鳴による光誘起電荷分離が起こることを既に見出して、さきがけ研究では電荷分離の機構を解明し、この現象の応用展開を図ることを目標とした。酸化チタン被覆電極に銀ナノ粒子を担持させた系での、光照射によるスペクトル変化の詳細な観測などから、プラズモン共鳴に基づく電荷分離は金属から半導体への電子移動によることを解明し、又電荷分離には光照射による電場増強が寄与することも明らかにした。これにより、多様な光照射によって光物性、粒子サイズ等に変化を与えることが可能となった。酸化チタン単結晶上に析出させた銀ナノ粒子系で偏向光を用いることで異方性を誘起したナノロッドを析出させるなどの新たな発見もあった。

今後は、材料系の多様化を図り、更にナノ粒子のサイズだけでなく形状をも変化させる形態制御技術を確立することで、新たな機能材料・デバイスへの応用展開を期待したい。

7. 主な論文等

A. さきがけ個人研究者主導で得られた成果で主なもの

①論文

1. T. Tatsuma, K. Takada, and T. Miyazaki, "UV Light-Induced Swelling and Visible Light-Induced Shrinking of a TiO_2 -Containing Redox Gel", *Adv. Mater.*, 19, 1249-1251 (2007).
2. K. Matsubara and T. Tatsuma, "Morphological Changes and Multicolor Photochromism of Ag Nanoparticles Deposited on Single-crystalline TiO_2 Surfaces", *Adv. Mater.*, 19, 2802-2806 (2007).
3. E. Kazuma, K. Matsubara, K. L. Kelly, N. Sakai, and T. Tatsuma, "Bi- and Uni-axially Oriented Growth and Plasmon Resonance Properties of Anisotropic Ag Nanoparticles on Single Crystalline TiO_2 Surfaces", *J. Phys. Chem. C*, 113, 4758-4762 (2009).
4. I. Tanabe, K. Matsubara, S. D. Standridge, E. Kazuma, K. L. Kelly, N. Sakai, and T. Tatsuma, "Photocatalytic Growth and Plasmon Resonance-Assisted Photoelectrochemical Toppling of Upright Ag Nanoplates on a Nanoparticulate TiO_2 Film", *Chem. Commun.*, 2009, 3621-3623.
5. K. Matsubara, K. L. Kelly, N. Sakai, and T. Tatsuma, "Plasmon Resonance-Based Photoelectrochemical Tailoring of Spectrum, Morphology and Orientation of Ag Nanoparticles on TiO_2 Single Crystals", *J. Mater. Chem.*, 19, 5526-5532 (2009).

②特許

研究期間累積件数: 1件

発 明 者: 坂井伸行、立間 徹

発明の名称: 金クラスター修飾金属酸化物半導体とこれを用いた光電極並びに該光電極を備えた光電変換素子

出 願 人: 独立行政法人科学技術振興機構

出 願 日: 平成 21 年 8 月 26 日

③著書

1. 立間 徹, "プラズモンナノ材料の最新技術", (7.2 "金属ナノ粒子-半導体系における光誘起電荷分離とその応用"), シーエムシー, 東京 pp. 245-253 (2009).