

論文の内容の要旨

論文題目 酸化チタン単結晶上における銀ナノ粒子の多色フォトクロミズム

氏名 松原 一喜

1. 緒言

Agなどの貴金属ナノ粒子(NP)はその形態(サイズ・形状など)の違いに依存して局在表面プラズモン共鳴(SPR)吸収波長(λ_{SPR})が変化するために様々な色を呈することが知られており、古くからステンドグラスなどの顔料として利用されている。近年、当研究室においてAg NPを担持した褐色のTiO₂多孔膜が、照射した様々な色の光とほぼ同色に着色し、UV光照射により元の褐色に戻る多色フォトクロミズムを示すことが見出された。本材料が褐色を示すのは、膜内で形成された様々な形態を持つAg NPの各々が特有の λ_{SPR} を有するために膜全体としてほぼ全可視域に渡る光を吸収することに起因する。本着消色現象は、SPRにより励起されたAg NPの自由電子が直接、あるいはTiO₂を介してO₂に奪われることでNPの一部がAg⁺へと酸化溶解するために粒子形態が変化し、それに伴い色(λ_{SPR})も変化する(着色)、また、UV光照射に伴うAg⁺の光触媒還元反応によりAg NPが再析出するために元の褐色に戻る(消色)、といった機構により説明できる。しかし、TiO₂多孔膜内で主に形成されるNPの直接観察は困難であったため、この機構は推測の域を出ていなかった。

本材料のより詳細な機構解明及び機能性の向上・制御を達成するためには、Ag NPの光誘起変化における色情報(λ_{SPR})と形態情報の双方を的確に捉え、それらの相関性を明らかにすることが必要不可欠である。そこで、本研究ではAg NPをTiO₂単結晶表面上に光触媒析出させ、NPの光誘起形態変化を原子間力顕微鏡(AFM)により直接観察することで、形態(特にサイズ)と λ_{SPR} の変化の相関性を捉え、本着消色機構を明らかにすることを主な目的とした。また、そうして得られた知見を元に発色特性の向上も試みた。

2. スペクトル変化と形態変化の相関性

光触媒還元反応($\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$)によりTiO₂単結晶(SC)((100)及び(111)面、 $9 \times 9 \times 0.5$ あるいは $10 \times 10 \times 0.5$ mm)上にAg NPを析出させることで、Ag-TiO₂ SCを作製した。十分に洗浄したTiO₂ SC上に1 M AgNO₃水溶液とエタノールの等量混合液を $\sim 50 \mu\text{L}$ 滴下した状態でUV光($\sim 1 \text{ mWcm}^{-2}$)を照射し、赤褐色のAg-TiO₂ SCを得た。この析出過程

において Ag NP は UV 照射に伴って徐々に成長していき、数分後には 5-50 nm 程度の多分散な粒径分布を示した(Fig. 1a)。またピーク波長は成長に伴ってレッドシフトし、3 分後には~510 nm となった(Fig. 1b)。Ag NP の λ_{SPR} はサイズが大きいほど、粒子間距離が狭いほどレッドシフトし、さらに吸収強度は NP の体積におおよそ比例して増大することが知られており、Fig. 1 の粒径分布とスペクトルの変化は良く対応していると言える。

得られたサンプルに対して単色可視光(480 nm または 600 nm, $\sim 5 \text{ mWcm}^{-2}$)を照射した前後における差スペクトルと、AFM 像から求めた粒径の差ヒストグラムについて比較した。Fig. 2a において各光照射に伴う照射波長付近での選択的な Abs.の減少と、それ以外の波長領域における Abs.の増大が見られたことから、本系が多孔膜系と同様に多色フォトクロミズムを示すことを確認した。サンプルの色も照射光の色に近づいた。それと同時に特定サイズの NP が減少し、それ以外の数は増加した(Fig. 2b)。また、Fig. 2a と b を比較すると、大きな NP ほど長波長の光を吸収するという上述の原則とも定性的に一致している。このことから、可視光照射に伴う粒径変化が色変化の一因であると考えられる。しかし、波長と粒径の相関性が一対一とは言い難いことから、粒径以外の因子(形状・粒子間距離・TiO₂との接触面積など)も λ_{SPR} に影響していると考えられる。ただし、これらの因子もある程度はサイズと相関するはずである。

以上の結果を踏まえて、Fig. 3 のような Ag-TiO₂ SC における光電気化学的な形態変化機構を考案した。ある単色光を照射した場合、①これと共鳴する NP の電子のみが励起され、TiO₂ に引き抜かれると共に NP の一部は Ag⁺イオンへと酸化されるため、この NP は縮小化する。②生成した Ag⁺は恐らく TiO₂ 表面上の吸着水を利用して周囲に拡散し、TiO₂ に引き抜かれた電子と再結合するために a)新たな粒子の析出や b)照射光と共鳴しない粒子の成長が起こる。その結果、共鳴する粒子が減少し、それ以外の粒子が増加すると考えられる(Fig. 2b, c)。

3. Ag NP の光誘起形態変化機構の検証

Fig. 3 の電気化学的機構は Ag⁺が TiO₂ 表面の吸着水中を拡散できることに基づいているため、吸着水量が多いほど色変化が起こり易いと考えられる。そこで、本機構をより明確にするために多色フォトクロミズムの相対湿度(RH)依存性を検討した。

RH < 15 % の乾燥条件と RH > 70 % の湿潤条件で、上記と同様にして作製した Ag-TiO₂ SC に対して 480 nm と 600 nm の光を照射すると、乾燥下ではほとんど変化が見られず、湿潤下においては波長選択的かつ通常の空気中よりも大きな Abs.変化を示した(Fig. 4a、600 nm 照射時のみ)。Fig. 4b の乾燥下における光照射前後の AFM 像を見ると、一部の NP の周りに微小な NP が析出する様子が観察された。一方、湿潤条件では(Fig. 4b)、光照射後に TiO₂ 上の広範囲に渡って微小な NP が析出しており、さらに明らかに小さくな

った NP や大きくなった NP を確認した。すなわち、高湿度であるほど TiO₂ 表面上の OH 基の解離の促進などにより表面における Ag⁺イオン伝導性が高くなり、そのため NP の析出距離が増大し、さらに NP の縮小化や成長も起こり易くなったと言える。また、水中で Ag-TiO₂ SC に可視光照射を行うと Abs.の減少速度及び減少量が著しく増大する結果が得られたことから、光酸化により生成した Ag⁺の散逸が反応を促進すると考えられる(この場合、電子は主に水中の溶存酸素と結合すると考えられる)。

以上の結果は、本系の多色フォトクロミズムの発現には Ag NP と TiO₂ との間における電気化学的な電子授受反応が必要不可欠であることを支持するものである。

4. Ag NP の多色フォトクロミズムと形態変化の可逆性

フォトクロミック材料としては色変化の可逆性が重要であることから、2つの異なる単色可視光を交互に照射することで本材料の繰り返し特性について検討した。

Fig. 5a から本材料は少なくとも 4 回はフォトクロミズムを発現できることが分った。また、交互光照射を繰り返し行うことでスペクトルに擬似的な等吸収点が見出された(Fig. 5b)。この擬似的な等吸収点の存在から、2 状態間の形態変化、すなわち、NP のサイズ・形状などの可逆変化が生じている可能性が示唆された。実際に AFM 観察により、ある程度は可逆な形態変化を示す NP も存在することを確認した。今後、さらに繰り返したときの形態変化や、照射光波長を変えた場合の変化挙動について調べる必要がある。

5. Ag-TiO₂ SC の発色特性の向上

上記の 1-4 項で得られた知見を元に発色特性を向上させ、狙った波形のスペクトルを形成させることを試みた。従来法では、予め UV 照射により様々なサイズ・形状の Ag NP を析出させた後、赤色光(Red)や青色光(Blue)の照射により、それらと共鳴する NP を除去することで発色させていたが、UV 照射による大きな NP の成長が難しいため青色の発色が難しく、また Red 照射による大きな NP の完全除去が難しいため赤色の発色も明瞭ではなかった。そこで、まず種々のサイズを持つ少数の NP の“核”を形成させ、これを成長させる際に同時に Red や Blue を照射することで、大きな核の成長を抑制しつつ小さい NP を増加させてより鮮明な赤色を、また小さな NP の生成を抑制しながら大きな核を成長させることでより鮮明な青色を発色させようと考えた。具体的には、1 mM AgNO₃ 水溶液とエタノールの混合液中に前処理を施した清浄済の TiO₂ SC を漬けた状態で UV 光(~ 1 mW cm⁻²)のみを 0.5-1 分間照射することにより“核”を形成し、その後、弱い UV(~ 10 μW cm⁻²)と強い可視光(~ 10 mW cm⁻²)の同時照射により Ag-TiO₂ SC を作製した。

得られた核は可視域に広い吸収を示し、数は少ないが様々なサイズを有していた(Fig. 6a, c, Initial)。これに UV と Red (およそ 600-750 nm)を同時照射すると(120 分間)、>600 nm での Abs.の増大が顕著に抑えられ、比較的シャープなスペクトルとなり、ややくす

んだ赤色を呈した(Fig. 6a, UV+Red)。AFM 像(Fig. 6e)に基づく粒径のヒストグラム(NP の体積で重み付けした)から(Fig. 6d, UV+Red)、小さな NP が主に増え、大きな NP の成長を抑制できたことが分かる。続いて、この Ag-TiO₂ SC に純水中でさらに Red のみを照射したところ、よりシャープなスペクトルとなり、より鮮やかな赤色を示した(Fig. 6a, UV+Red, +Red)。つまり、鮮赤色を得るには初めから大きな NP を析出させないことが重要だと言える。

次に、100 及び 111 面の TiO₂ SC を用いて同様に作製した核に Blue (およそ 420-500 nm、TiO₂ の吸収帯に少し重なるため光触媒反応も生起)のみを 120 分間照射すると、短波長側での Abs. 増大を抑制しつつ長波長側での Abs. の顕著な増大が見られ、それぞれ紫に近い青色(Blue100)と水色(Blue111)に変化した(Fig. 6b)。111 面の方が 100 面に比べて大きな NP が析出したために(Fig. 6c, d)、得られたスペクトルに違いが見られたと考えられる。これは TiO₂ と Ag NP、あるいは Ag⁺ との親和性の単結晶面に因る違いが現れたことが原因となっている可能性がある。結果的に、双方とも UV のみを 120 分間照射した際よりも大きな NP が析出したことから、Blue 照射により小さな NP の生成を抑制し、大きな NP の成長を促進できたと言える。

最後に NP サイズの色変化への寄与を明確にするためにスペクトルの理論計算を行ったところ、TiO₂ 上における直径 70 nm の半球状 Ag NP の λ_{SPR} は 660 nm 程度と見積もられた。しかし、実際にはもっと広く長波長側に吸収が見られることから(Fig. 6b)、他の因子、すなわち粒子の異方性が大きいこと、あるいは粒子間距離が粒径より小さいことによるレッドシフトの効果などが寄与していると考えられる。

6. まとめ

TiO₂ SC 上に光触媒析出した Ag NPs も多色フォトクロミズムを示し、粒径変化が色変化に寄与していることが示された。また、本現象の発現において TiO₂ 上の吸着水が必要であることから、粒径変化が光電気化学的な機構に基づくことが支持された。また、NP の成長と同時に、可視光によるサイズ選択的な成長抑制をすることで、発色特性を向上した。