

審査の結果の要旨

氏名 松原 一喜

Ag や Au などの貴金属ナノ粒子は、その形態(サイズ・形状など)や周囲の環境(粒子間距離・周囲の誘電率など)に依存して局在表面プラズモン共鳴(LSPR)吸収波長を変化させるため、様々な色を呈することが知られている。近年、Ag ナノ粒子(Ag NP)を担持した褐色の酸化チタン多孔膜(Ag-TiO₂)において、照射した様々な色の可視光とほぼ同じ色に着色し、紫外光照射により元の褐色に戻る多色フォトクロミズムが見出されたが、その機構は明らかではなかった。本研究では、多色フォトクロミズムの機構を明らかにし、さらにその特性を向上させるため、TiO₂ 単結晶上に光触媒析出させた Ag ナノ粒子の形態変化と光学特性変化の相関性について詳細に検討した。本論文は、そうして得た結果を全 6 章にまとめた。

第 1 章は序論であり、金属ナノ粒子やそれが示す LSPR、TiO₂ 材料の諸特性について述べている。また多色フォトクロミズムと、これまでに推測されてきた着消色機構について説明し、本研究の目的について述べている。

第 2 章では、ルチル型 TiO₂ 単結晶基板に Ag NP を光触媒析出法により担持させ、Ag-TiO₂ 試料を作製する方法と、得られた試料のキャラクタリゼーションについて述べている。析出した Ag NP の発色が LSPR に基づくものであることと、その光学特性の変化と形態(サイズ等)変化との相関性について明らかにし、Ag NP 析出時の Ag⁺濃度や UV 光強度などを適切に選択することにより、NP の形態やその多様性をある程度制御できることを示した。

第 3 章では、第 2 章で得られた Ag-TiO₂ 試料に様々な単色可視光を照射した際、吸光度が照射波長付近で減少し、赤褐色であった Ag-TiO₂ 試料が照射光の色に近づくという多色フォトクロミック特性を示すことを示した。さらに、そうしたスペクトル変化(色変化)に伴い、照射光と共鳴する特定サイズの Ag NP の数が減少し、それ以外のサイズの Ag NP の数が増加することを、AFM による直接的な形態観察と分光法とを組み合わせることによって初めて明らかにした。Ag NP の LSPR に基づく発色は粒子サイズに依存することから、光照射による粒子サイズの変化が、スペクトル変化の主要な原因であることを示した。また、そうした多色フォトクロミズムの発現には TiO₂ 表面上の吸着水が必要であること、及び吸着水の量や Ag NP 間の距離がフォトクロミック特性に大きく影響することを見出した。これらのことは、Ag NP の光誘起サイズ変化が、熱的な効果によるものではなく、光電気化学的な酸化溶解と還元析出によって発現していることを支持するものである。また、表面にイオン伝導性を付与するような化学修飾を施せば、発色速度を改善できることを示唆した。

第 4 章においては、スペクトル変化(色変化)の可逆性、及び繰り返し特性について検討し、従来の Ag-TiO₂ 多孔膜に比べて、白色可視光と UV 光の交互照射に伴うスペクトル変

化の可逆性が低いことを示した。このことから、本材料の可逆性は、 TiO_2 の膜構造や結晶形に依存している可能性が示唆された。UV 光の長時間照射に伴う不活性化も観測され、Ag NP の再配列が寄与している可能性が高いことを見出した。一方、2 つの異なる単色可視光の交互照射によって可逆なフォトクロミズムを発現できることを明らかにした。しかし、粒子の形状は必ずしも可逆に変化せず、粒子の集団としての光電気化学的振る舞いが重要であることを示した。

第 5 章では、2、3 章で得られた知見を元に、光電気化学的手法により、望んだ発色を示す Ag- TiO_2 試料を簡便に調製する手法を開発した。適切な条件下での UV 光と可視光の同時照射により、光触媒還元反応に基づく Ag NP の成長と、単色可視光による LSPR 誘起酸化反応に基づくサイズ選択的な Ag NP の溶解を行うことで、赤色や青色の、従来より鮮やかに色付いた Ag- TiO_2 試料を得ることができた。さらに、試料の作製条件を適切に変えることにより、異方性の大きな Ag 粒子を光触媒反応によって生成できる可能性を示した。異方性 NP の選択的析出が可能になれば、本材料の発色特性のさらなる向上に繋がると期待される。

第 6 章では、全体の総括と今後の展望について述べている。

このように本研究では、Ag- TiO_2 材料の多色フォトクロミック現象の主要な機構を明らかにした。本研究を通して得られた成果・知見は、多色フォトクロミック材料の特性改善や、プラズモン光電気化学に基づく光エネルギー変換デバイスの開発に貢献するのみならず、SERS や SPR センシング、プラズモニクスなどの発展にもつながるものと期待される。以上のように本研究は、光電気化学、材料化学などの進展に寄与するところが多い。

よって、本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。