

# 銀ナノ粒子と酸化チタンからなるマルチカラー フォトクロミック材料

立 間 徹\*・大古 善久\*\*

## Multicolor Photochromic Materials Based on Silver Nanoparticles and Titanium Dioxide

Tetsu TATSUMA\* and Yoshihisa OHKO\*\*

A nanoporous TiO<sub>2</sub> film loaded with silver nanoparticles exhibits multicolor photochromism. It changes its color to a similar color to that of incident visible light, due to photoelectrochemical processes based on plasmon resonance. The color can be initialized to brownish gray by UV irradiation due to conventional photocatalytic reactions. Behavior and mechanisms of this new material are described.

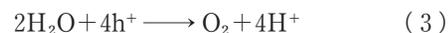
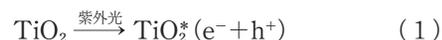
**Key words:** multicolor photochromism, photocatalysis, photoelectrochemistry, silver nanoparticles, titanium dioxide

フォトクロミック材料といえば有機系材料がよく知られているが、筆者らが最近見いだしたものは、光触媒や色素増感太陽電池などに使われる酸化チタンと、ステンドグラスなどに使われる銀ナノ粒子を組み合わせた、これまでにない新しい材料である<sup>1-4)</sup>。この複合材料は簡便に作製できる見かけ上均一な膜であり、単色光の照射によってさまざまな色に変化するうえ、繰り返し色の書き込みが可能である。ここでは、この現象とその機構について解説する。

### 1. 銀ナノ粒子-酸化チタン複合材料の作製

光触媒材料<sup>5)</sup>として実用化されている酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)膜は通常、ナノサイズの孔をもつ多孔性の膜(ナノポーラス膜)である。酸化チタンはn型半導体であり、可視光に対しては透明であるが、紫外光を吸収する。すると、価電子帯の電子が伝導帯に励起され、価電子帯には正孔が生成する(図1)。そして、正孔により酸化反応、励起電子により還元反応が起こる。たとえば、銀イオンを含む水溶液の中であれば、水を酸化し、同時に銀イオンを還元して、銀ナノ粒子が生成する。銀ナノ粒子は酸化チタン膜の表面や、ナノポア内に析出する。このときの反応は、式(1)~

(3)により表すことができる。



こうして銀ナノ粒子が析出すると、酸化チタン膜は紫外域から700~800 nm程度の波長まで幅広い吸収を示すようになり、無色から褐色に変化する<sup>1,2)</sup>。これは、析出した銀ナノ粒子のプラズモン共鳴吸収<sup>6)</sup>によるものと考えられる。特定のサイズ・形状をもつ金属粒子の自由電子は、特定波長の電磁波と共鳴して振動し、電磁波を吸収する。これがプラズモン共鳴吸収であるが、数~数十 nm 銀ナノ粒子の場合、共鳴波長が可視光域に入るため、着色して見える。

### 2. マルチカラーフォトクロミズム

上記のように作製した銀ナノ粒子-酸化チタン複合膜に白色可視光(紫外線はフィルターによりカットする)を照射すると、褐色から徐々に脱色し、無色の状態に戻る<sup>1,2)</sup>。しかし、暗所または窒素下では退色が遅く、一方酸素下で

\* 東京大学生産技術研究所 (〒153-8505 東京都目黒区駒場 4-6-1) E-mail: tatsuma@iis.u-tokyo.ac.jp

\*\* 産業技術総合研究所環境管理技術研究部門 (〒305-8569 つくば市小野川 16-1)

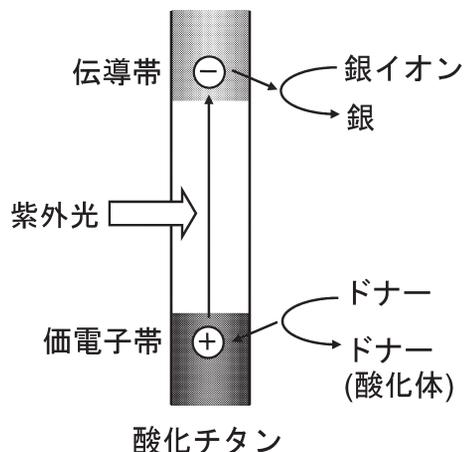


図1 酸化チタン光触媒の紫外光による励起と反応機構。

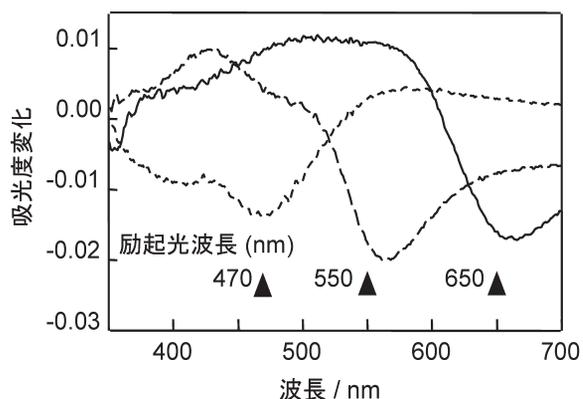


図2 銀ナノ粒子担持ナノポーラス酸化チタン膜に単色光(青・波長 470 nm, 緑・550 nm, 赤・650 nm, いずれも 5 mW cm<sup>-2</sup>, 5 min) を照射した際の差スペクトル。

は空気下より退色が速いことから、プラズモン共鳴により光エネルギーを吸収した銀ナノ粒子から酸素に電子が移動することにより、銀ナノ粒子が無色の銀イオンに酸化され、その結果、膜も脱色するものと考えられる。この膜に再び紫外光を照射すると、酸化チタンの光触媒作用により銀イオンは銀ナノ粒子に還元され、褐色に戻る<sup>1,2)</sup>。この着色-脱色挙動は少なくとも 50 回以上繰り返すことができる。

褐色の状態の膜に、白色光の代わりに単色可視光を照射すると、照射光の波長付近で吸収が減少する(図2)<sup>1,2)</sup>。すなわち、その波長の光に対する透過・反射・散乱などの割合が大きくなるが、ほかの波長の光は吸収する。その結果として、照射光と同様の色を呈するようになる(図3)。これによって本材料は、さまざまな色を表示することができる。異なる2つの波長のレーザーで照射すれば、それぞれの波長において吸収の減少がみられる。また、この膜に紫外光を照射すれば、再び褐色に戻る。なお、典型的に

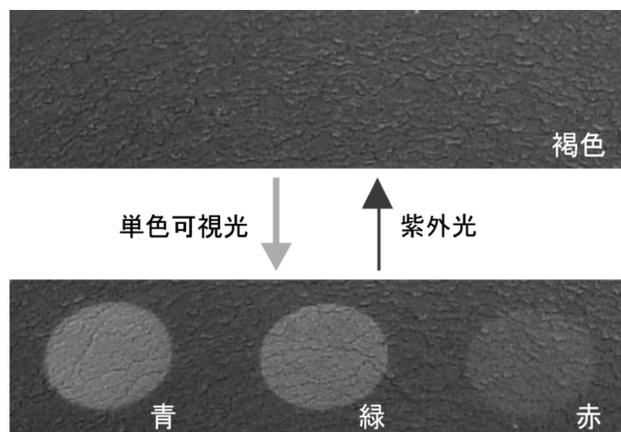


図3 銀ナノ粒子-ナノポーラス酸化チタン複合膜に単色光(青, 緑, 赤)スポットを照射した際の色変化。(巻頭カラー口絵参照)

は、紫外光による処理時間は数秒から数分程度、可視光による書き込み時間は数分から 20 分程度である。いずれも、光強度や諸条件に依存する。

### 3. 金属と半導体の種類

酸化チタン光触媒への紫外光照射によって、上記のように銀イオンを還元して銀ナノ粒子を析出させることができるが、同様にして、金や銅なども析出させることができる。しかし、酸化チタン上に金ナノ粒子を析出させ、そののち可視光を照射しても、あまり大きな変化は起こらない。これは、金の酸化還元電位が銀よりも正である、すなわち金が酸化されにくいためだと考えられる。

しかし、銅を析出させた場合には、可視光を照射しなくても徐々に退色が起こる。これは、銅の酸化還元電位が銀よりも負である、すなわち銅が酸化されやすいためであろう。このように、銀ナノ粒子-酸化チタン複合膜において可逆なフォトクロミック挙動がみられるのは、銀と、銀からの電子を受容する酸素の酸化還元電位が適度な関係にあるためだと考えられる。

一方、酸化チタン膜については、同じ n 型半導体である酸化亜鉛 (ZnO) 膜に置き換えた場合も、酸化チタンの場合と類似したマルチカラーフォトクロミック特性が観測される<sup>4)</sup>。しかし、より導電性の高い酸化インジウム-スズ (ITO) や絶縁性のシリカ (SiO<sub>2</sub>) のナノポーラス膜を ITO 電極上に被覆し、そのナノポア内に銀ナノ粒子を電解析させた場合には、フォトクロミック特性はほとんどみられなかった<sup>4)</sup>。すなわち、ナノポーラスマトリックスが半導体であることが、フォトクロミズムの発現にとって重要であると考えられる。

#### 4. 酸化チタンの機能

マルチカラーフォトクロミズムにおける酸化チタンの役割のひとつは、紫外光を吸収して光触媒反応を駆動し、銀イオンを還元して銀ナノ粒子を生成することである。またその際、銀ナノ粒子の鋳型となる役割もある（後述）<sup>2)</sup>。しかし、それ以外の機能ももつと考えられる。実際、上述のようにn型半導体上でのみ本現象が観察されるわけだが、その原因として、たとえば銀ナノ粒子と接する酸化チタンの表面近傍にショットキー障壁が形成され、それによって銀から酸化チタンへの電子移動が容易になることが考えられる。電子が酸化チタンに移れば、銀ナノ粒子に正電荷が残され、それによって銀は銀イオンに酸化されることになる。導電性の高いITOの場合はショットキー障壁が薄くなるため、銀への逆電子移動も容易になり、効率が下がるという可能性が考えられる。

透明電極上に酸化チタン膜を被覆し、さらに銀ナノ粒子を担持したものを白金対極とつないで電解液に浸漬し、銀-酸化チタン電極に可視光を照射した場合にも、酸化電流が観測される。このことから、銀ナノ粒子から酸化チタンへの電子移動が裏づけられる。このとき同時に、銀ナノ粒子が銀イオンとして溶出するが、その量と流れた電気量との比較から、銀ナノ粒子から酸素へ移動する電子のうち30%以上は、酸化チタンを経由していると見積もられる。

上記の実験で、酸素への電子移動が白金対極で起こるのは、そのほうが速度論的に有利なためだと思われる。そこで、対極を酸化チタン被覆透明電極またはそれに銀ナノ粒子を担持したものに換えると、後者では電流が流れるのに対し、前者では電流が流れなくなった。これらのことから、銀ナノ粒子から酸化チタンに移動した電子は、酸素に直接移動するより、光励起されていない銀ナノ粒子を介して移動するほうが、速度論的に有利だと考えられる。

#### 5. 色変化のメカニズム

可視光照射により銀ナノ粒子が酸化されるメカニズムを説明したが、それでは、銀担持酸化チタン膜に可視光を照射した場合、膜の色が照射光の色に応じて変化するのなぜだろうか。銀を担持する際、銀ナノ粒子の多くは、酸化チタン膜の表面ではなく内部に析出する。つまり、ナノポアラス酸化チタンのナノポア内で生成する。このナノポアはさまざまな大きさ、形状をしており、その中で析出する銀ナノ粒子も、さまざまな大きさ、形状のものになり、加えて酸化チタンに多く接触するものや、部分的にのみ接触するものなどもあると考えられる。

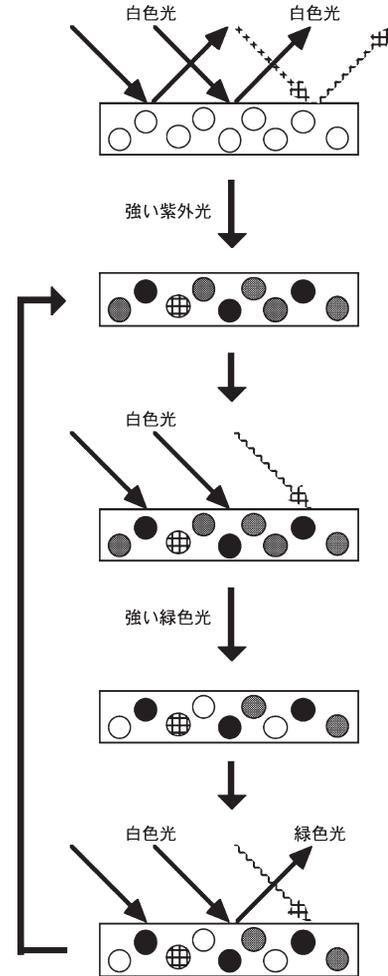


図4 銀ナノ粒子-酸化チタン複合膜が示すマルチカラーフォトクロミズムの原理。

銀ナノ粒子は、大きさ、形状、周囲の屈折率（誘電率）に応じて、異なる波長の光とプラズモン共鳴することが知られている。つまり、酸化チタンのナノポア内には、さまざまな大きさ・形状の銀ナノ粒子が、屈折率の高い酸化チタンにさまざまな割合で取り囲まれて存在するため、粒子によって異なる波長の光を吸収すると考えられる。そのため、膜全体としては、可視光全域にわたるブロードな吸収を示すのであろう。

この状態の銀ナノ粒子-酸化チタン複合膜に、たとえば緑色の強い光を照射すると、膜内のさまざまな銀ナノ粒子のうち、緑色光を吸収する粒子のみがプラズモン共鳴により励起される。励起された粒子上の電子は酸化チタンを経るなどして酸素に移動し、その銀ナノ粒子は銀イオンに酸化される。すると、緑色光を吸収する粒子が減少するため、蛍光灯などの白色光のもとでは、他の色の光より緑色光がより強く透過・反射・散乱されるようになる。その結果、試料が緑色に見えるようになるものと考えられる（図4）。

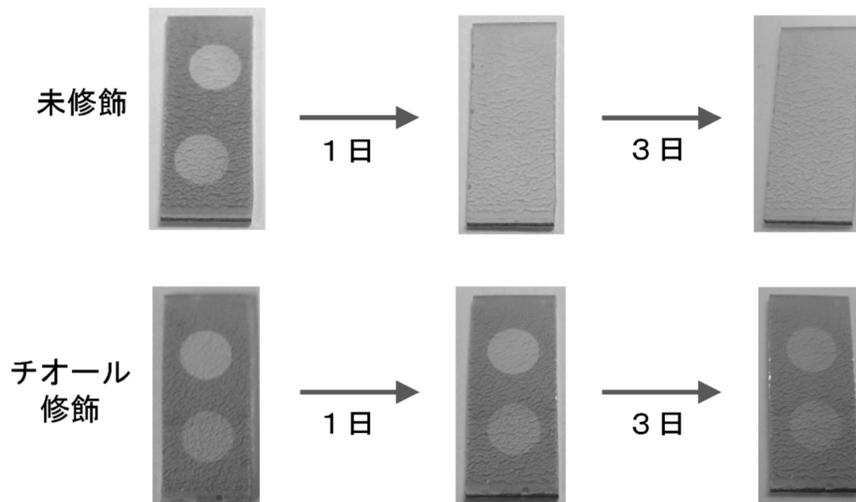


図5 銀ナノ粒子-酸化チタン複合膜に書き込んだ色は蛍光灯下において1日で退色する(上)が、フルオロデカンチオールで処理すれば3日間以上画像が保持される(下)。

ほかの色の光を照射した場合も、同様の反応が起こり、呈色するものと推測される。

## 6. 退色の抑制

ここで述べたマルチカラーフォトクロミック材料は、色や画像を書き込んで、その性質上、徐々に脱色してゆく。すなわち、蛍光灯などの微弱光ではあっても、白色光が照射されていれば、膜は徐々に無色になってゆく。この特性は、情報の漏洩を避けたい場合などには利点となるが、膜に記録した色や画像を長期間保持したい場合には欠点となる。画像保持のためには、膜を光のあたらない場所に保存するか、酸素(または同等の電子受容体)が存在しない環境に置くこと、もしくはそうした光励起酸化反応が遅くなるような環境に置くことが必要であろう。

たとえば、画像を書き込んだあとにオクタデカンチオールやフルオロデカンチオールなどの溶液で処理し、銀ナノ粒子をチオールの自己集合単分子膜(SAM)で保護すれば、画像の保持性が高まる<sup>3)</sup>。膜に画像を書き込んだのち、未処理のまま蛍光灯下に1日放置すると画像はほぼ完全に失われるが、フルオロデカンチオールで処理すれば、蛍光灯下に3日放置しても画像はほぼ保持される(図5)。チオール層が、銀ナノ粒子から酸素への電子移動や、銀イオンの溶出を阻害するためだと推測される。

色の書き込みと脱色(無色になってゆく過程)は本質的に同じプロセスであるため、画像が保持されるということは、画像の消去や書き換え(リライト)もできないことを意味する。しかし、チオール処理した膜に強い紫外光を照射すれば、酸化チタンの光触媒作用によってチオールが分

解除去され、再び色や画像の書き込みが可能になる<sup>3)</sup>。

このほか、酸素透過性の低いフィルムなどで被覆・密閉することで、やはり画像が保持できると考えられる。

## 7. エレクトロクロミズム

銀イオンの還元による銀ナノ粒子の析出法として、紫外線照射による光触媒還元法の代わりに、電解還元法を用いることもできる<sup>4)</sup>。紫外光源を利用できない場合などに有効である。この場合、酸化チタン膜を導電性基板の上に作製する必要がある。なお、銀ナノ粒子の酸化を電解酸化法により行うこともできるが、この場合は、可視単色光照射により酸化する場合と異なり、特定の色の粒子を選んで酸化することはできないため、マルチカラー表示はできない。褐色と無色の間で変化することになる。

本稿で述べた銀ナノ粒子-酸化チタン複合材料は、さまざまな色の書き込み・消去を繰り返すことができるため、カラーリライタブルペーパーなどへの応用が期待される。書き込み時間や色の鮮明さなど、改善が望まれる問題はあがあるが、原料が安価であり、しかも塗布などの簡便な方法で製膜できるため、低価格化、大面積化、フレキシブル化などが容易といった特徴がある。

ここに紹介した研究は東京大学 藤嶋昭特別栄誉教授(神奈川科学技術アカデミー理事長)、横浜市立大学医学部 窪田吉信教授、同元研究員丹羽智佐氏ほか、多くの方と共同で行ったものである。

## 文 献

- 1) Y. Ohko, T. Tatsuma, T. Fujii, K. Naoi, C. Niwa, Y. Kubota and A. Fujishima: "Multicolor photochromism of TiO<sub>2</sub> films loaded with Ag nanoparticles," *Nature Mater.*, **2** (2003) 29-31.
- 2) K. Naoi, Y. Ohko and T. Tatsuma: "TiO<sub>2</sub> films loaded with silver nanoparticles: Control of multicolor photochromic behavior," *J. Am. Chem. Soc.*, **126** (2004) 3664-3668.
- 3) K. Naoi, Y. Ohko and T. Tatsuma: "Switchable rewritability of Ag-TiO<sub>2</sub> nanocomposite films with multicolor photochromism," *Chem. Commun.*, Issue 10 (2005) 1288-1290.
- 4) K. Kawahara, K. Suzuki, Y. Ohko and T. Tatsuma: "Electron transport in silver-semiconductor nanocomposite films exhibiting multicolor photochromism," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7** (2005) 3851-3855.
- 5) 藤嶋 昭, 橋本和仁, 渡部俊也: 光触媒のしくみ (日本実業出版社, 2000).
- 6) 山田 淳監修: プラズモンナノ材料の設計と応用技術 (シーエムシー出版, 2006).

(2007年6月12日受理)