

# Ag 担持 TiO<sub>2</sub> 光触媒の顕微観察による多色フォトクロミズムの機構解明

大古 善久\*・高見 和之\*\*

## Microscopic Study of Ag Nanoparticles on TiO<sub>2</sub> Photocatalysts with Multicolor Photochromic Ability

Yoshihisa OHKO\* and Kazuyuki TAKAMI\*\*

We have studied the multicolor photochromism of TiO<sub>2</sub> photocatalyst with Ag nanoparticles. Plasmon-selective oxidation of Ag nanoparticles under visible light and reproduction of Ag nanoparticles at the same site of TiO<sub>2</sub> surface under UV light were demonstrated by dark-field optical microscopy and atomic force microscopy, respectively. Based on the results, we summarized the reaction mechanism of the multicolor photochromism.

**Key words:** Ag nanoparticles, TiO<sub>2</sub> photocatalyst, multicolor photochromism, dark-field optical microscopy, atomic force microscopy

酸化チタンの光触媒としての機能を、特に環境浄化へ利用することが、実用的にも有効であると認められるようになり、さまざまな分野で実用化が進んでいる。光触媒とは、光を受けた物質の電子が励起状態にあるときに、その物質自体は見かけ上変化せず、その周囲にある物質との間で電子のやり取りが起こることで、化学反応を触媒的に引き起こすものことである。その中で、酸化チタンは、われわれ人間にとって、非常に扱いやすいいくつかの特徴をもっており、光触媒の代名詞となっている。すなわち、(1) 光が当たるときのみ表面で化学反応が起こり、暗所ではまったく不活性で安定な物質である。(2) 紫外光励起によって光触媒反応が起こるので、身の回りの光（太陽光や蛍光灯に含まれる紫外線）を光源として使える。(3) 照射によって生成した正孔のもつ酸化力が強く、ほとんどすべての有害物をその表面で酸化除去できる。(4) 安価で人体に安全である。(5) 他の物質との化学反応だけでなく、表面が高度に親水化する（水の接触角がほとんど0度になる）特性がある。特に最後の特性は、超親水性とよばれ、酸化チタンが屋外の外壁にコーティングされた場合には、表面の汚れを雨水で容易に洗い流せるようになり、大きな

セルフクリーニング効果が得られる。

この酸化チタン光触媒の応用研究の中で、Ag ナノ粒子と組み合わせた場合に、珍しいフォトクロミズムが確認された（図1(a)）<sup>1)</sup>。その色は、淡いながらも、青から赤まで、さまざまな色になる。そして、照射した光が単色光の場合には、光の色と同じ色に試料が着色することができる。一方、紫外光照射でもとの褐色に戻り、色変化の繰り返しができる。酸化チタンは、基本的に可視光を吸収しないことから、無色透明（または白）であるが、そこに色のファクターが加わることで、付加価値が高められ、今までにない光機能性材料として今後の展開が期待されている。

本稿では、特に Ag ナノ粒子の顕微観察による像の変化をまとめ、反応機構のポイントを整理し、今後の課題について述べる。

### 1. 反応モデル

本現象は、いくつかの要素から成り立っている。まず、全体のモデルを紹介した後、最終的に、どこが新しい点か、あるいは不思議な点かを整理したうえで、次章以降で具体的な結果を示す。

\* 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） E-mail: y-ohko@aist.go.jp

\*\* 宇部日東化成(株)岐阜研究所（〒500-8386 岐阜市藪田西2-1-1）

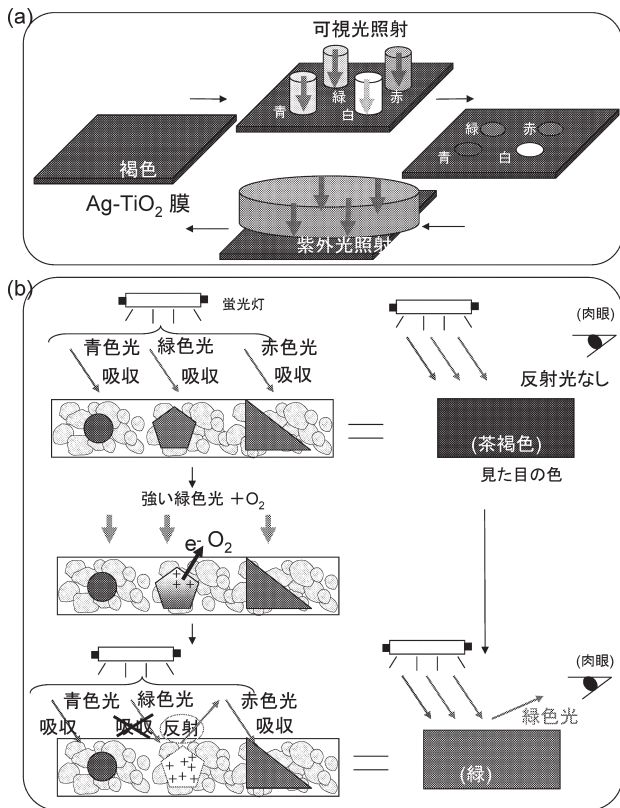


図1 (a) Ag-TiO<sub>2</sub> 膜の光照射による色変化の模式図。(b) 緑色の光照射によって試料の見た目の色が緑色に変化するときの試料内部の模式図。

およそ全体を把握するために、まず「なぜ Ag-TiO<sub>2</sub> 膜が褐色に見えるのか」という理解から進めたい。それは、可視域の吸収スペクトルが変化するからで、実際に測定してみると、400 nm 付近から 700 nm に至るまで、広い波長範囲で光の吸収が確認された。着色の原因は、おもに Ag ナノ粒子の特性にある。すなわち、酸化チタンの粉末を硝酸銀水溶液の中で紫外線照射すると、Ag イオンが光触媒反応で還元されて、酸化チタンの表面に Ag ナノ粒子が生成する。この Ag ナノ粒子の可視光吸収特性は、プラズモン共鳴という金属ナノ粒子特有の光と電子の相互作用に起因しており、吸収する光の波長は Ag の大きさや形、周囲の誘電率によって大きく変化する<sup>2-5)</sup>。すなわち個々の Ag ナノ粒子は特定波長の光を吸収するが、その集合体としてはほぼすべての可視光域の光を吸収するため、褐色を呈する (図 1 (b))。

Ag ナノ粒子の 1 つひとつに、それぞれ違った色の光を吸収する役割があるとして分けて考えたうえで、次に、この膜に例えば緑色の単色光を照射すると、その光を吸収する Ag ナノ粒子のみが光の影響を受けるものと考えられる。そして、光励起された電子は直接酸素または酸化チタ

ンに渡り、Ag イオンが生成する。Ag イオンは光を吸収しないので、緑色の光の吸収が減少し、逆にその光の反射または透過が増加する結果、試料が照射した光と同じ緑色に着色して見えると考えられる。

酸素雰囲気制御した実験からも、Ag ナノ粒子は、可視光照射によって光酸化反応を起こすことが確認された。しかし、Ag の酸化反応は、酸化チタン上だけで確認され、ガラス上では起こらなかった。つまり、酸化チタン独特の現象であることは、単に Ag の自由電子の一部が光励起によって直接酸素に渡ることを理由とするだけでは説明できなかった。当時の文献<sup>6,7)</sup>によれば、酸化チタンの伝導帯を通して電子が流れるというプラズモンの電荷分離に関する報告があり、その寄与が大きいものと考えられた。その後、川原らによって、同様の光電気化学的実験が行われ、プラズモン励起された Ag の電子が 30% の確率で酸化チタンの伝導帯に渡り、外部回路に電子を取り出せることがわかった<sup>8)</sup>。それ以外に、酸化チタンと Ag ナノ粒子の接合によって、Ag のフェルミ準位が上がり、Ag ナノ粒子にとって通常よりエネルギー的に高められた、酸化されやすい状態になっている、ということも類推された<sup>9)</sup>。もし、すべての分野に明るい研究者がいて、プラズモン共鳴の特性と、これらの事実を組み合わせれば、この現象を着想できたかもしれない。類似の研究として、神奈川大学の田嶋教授らは、Au ナノ粒子のプラズモンを使って可視光応答型光触媒の開発を早くから始めているようである<sup>10)</sup>。

反応モデルの整理をさらに続けてみる。当時不明な点としては、まず、Ag ナノ粒子が実際にどのような変化をしているのかわからなかった。通常の電子顕微鏡像では、Ag ナノ粒子の大きさと酸化チタンナノ粒子の大きさが近いために、変化が起こったのか起こらなかったのか、区別が難しい問題があった。もし Ag ナノ粒子がほぼ同じ位置で、あまり大きさや形状を変えず、金属 Ag の状態と酸化 Ag の状態をとりうるなら、この現象の説明は容易であろう。しかし、電子顕微鏡で観察すると、Ag が光酸化を受けると消滅してしまうような結果が多く確認された。おそらく、酸化チタン表面の吸着水中にイオンが溶解していくものと考えられた。その場合、再び紫外光照射を行うと、Ag はどこに析出するのであろうか。同じ褐色に戻るには、もとの Ag ナノ粒子のプラズモン特性と同じになるような環境である必要があり、逆にいえば、一度可視光照射で光溶解した Ag が、再び酸化チタン表面の同じ場所に集まって同じような大きさや形に析出しないと、色の繰り返し特性は失われていくはずである。これは、酸化チタン上

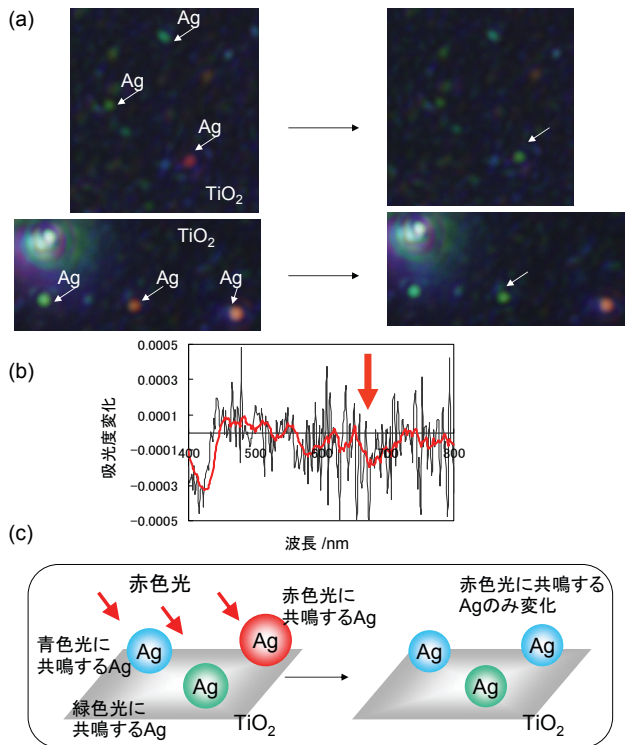


図2 (a) Ag コロイドを滴下した酸化チタン微粒子膜に、赤色光 (670 nm, 10 mW, 30 分) を照射する前 (左) と後 (右) の暗視野光学顕微鏡写真。 (b) (a) で用いた試料の吸収スペクトル変化 (矢印は励起光波長)。 (c) 酸化チタン上の Ag ナノ粒子のプラズモン選択的光酸化反応の模式図。

に活性サイトらしきものが存在する可能性があって、そこで Ag の酸化・還元反応が可逆的に繰り返すという考えに行き着く。しかし、一般に、光触媒反応には活性サイトを考える必要はない、といわれており、その通説とは対立してしまうが、そこに一番の不思議があるとして、筆者らはその確認を進めてきた。

## 2. Ag ナノ粒子のプラズモン選択的光酸化反応

Ag ナノ粒子が何色の光にプラズモン共鳴するかは、暗視野光学顕微鏡によって観察することができる。しかし、酸化チタンも、高い誘電率をもつために、ナノ粒子は可視光を強く散乱する。つまり、酸化チタンと Ag の見分けが難しく、試料の作製には大変苦労した。

図 2 (a) は、酸化チタン微粒子の薄膜上に Ag コロイド (Ag ナノ粒子の大きさは約 40 nm) を滴下・乾燥した試料を観察した結果である。暗い背景には、酸化チタン薄膜が存在する。その中に赤色や緑色の光を散乱する点がいっつか確認できる。この領域に、赤色のレーザー光を照射すると、赤色の光に共鳴する Ag ナノ粒子だけが選択的に光励起されて、光酸化反応を起こして退色する様子が確認で

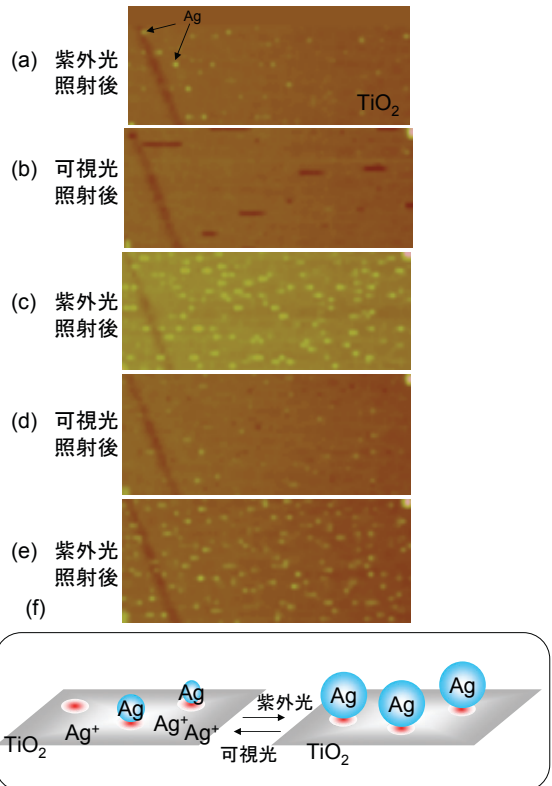


図3 紫外光 (300~400 nm, 30 mW cm<sup>-2</sup>, 3 分)・可視光 (>480 nm, 300 mW cm<sup>-2</sup>, 3 分) 交互照射による酸化チタン単結晶 (ルチル型) 上の Ag ナノ粒子の形状変化 (原子間力顕微鏡像)。

きた。図 2 (b) に、試料の吸収スペクトル変化を示す。照射した光の波長と同じ波長の吸収が特に速く減少しており、プラズモン選択的に光酸化反応が起こったことを示している。そのイメージ図を図 2 (c) に示す。この現象は、光の色を変えても同様に確認された。

## 3. 酸化チタン単結晶表面の Ag 析出サイト

次に、同じような場所に同じような Ag ナノ粒子ができるのかどうか、酸化チタン単結晶基板 (ルチル型, 110 面) を用いて確認した。実験は、硝酸銀水溶液 (10 mM) から Ag イオンを酸化チタン単結晶に吸着させ、自然乾燥させた後、空气中で原子間力顕微鏡 (日本ビーコ Nano Scope III, 赤外線レーザー仕様) を用いて表面観察を行った。その後、水銀灯を使って紫外光を照射し、Ag ナノ粒子の析出を確認した後、キセノン灯を使って可視光を照射して、観察を続けた。

その結果、紫外光照射後には、Ag ナノ粒子 (粒子の高さは 5~10 nm 程度) の生成が確認でき、可視光照射後には、多くの Ag ナノ粒子の消滅が確認された。再び紫外光を照射したときには、完全に一致はしていないが、Ag ナ

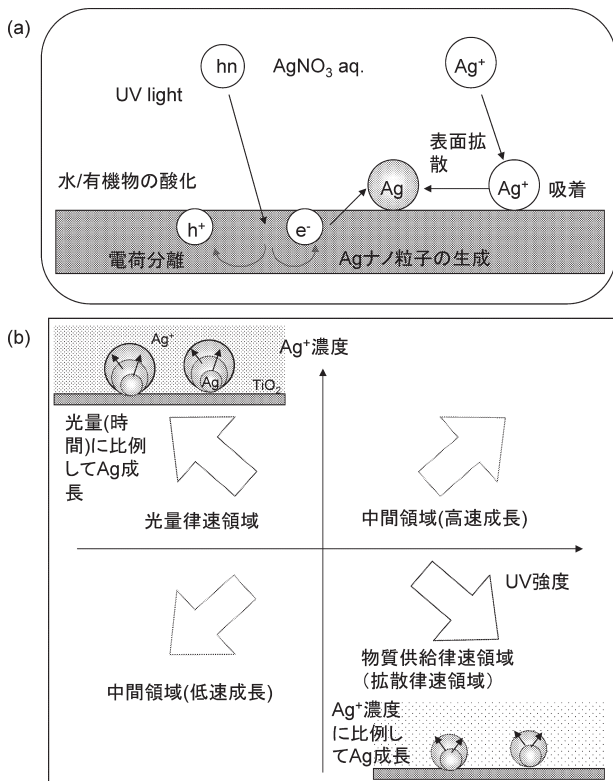


図4 (a) 酸化チタン薄膜上における Ag ナノ粒子の生成過程の模式図、(b) 光触媒反応による Ag ナノ粒子生成反応速度に与える紫外光強度と Ag イオン濃度の関係図。

ノ粒子が生成する位置に類似性があることが確認できた。この観察結果は、反応モデルの中で最も不思議だと述べた酸化チタン上の析出サイトの存在を示唆するようなものとなっている。

酸化チタン単結晶の表面にやすりなどで傷をつけると、傷の部分にたくさんの Ag が析出してくることがある。一般に、電子は欠陥や不純物に集まりやすいことから理解される現象である。図3の結果は、その類なのか、そうではないのか、より深い考察と観察を現在進めている。もし、可視光照射によって、Ag の光溶解反応が完全には進まず、少し残っているとすれば、そこに再び集まって成長することは、ある意味自然かもしれない。Ag の挙動の違いをよく調べることによって、これまで知られていなかった光触媒上での Ag ナノ粒子の表面反応ダイナミクスを明らかにし、その Ag の動きや形状を十分に制御できれば、金属ナノ粒子の形状変化が同じところで繰り返せるようなナノスイッチ技術への展開がみえてくるだろう。

#### 4. Ag ナノ粒子の自在な制御へ向けて

Ag-TiO<sub>2</sub> 膜のフォトクロミズムに関する Ag ナノ粒子の挙動の一部を紹介してきた。試料作製法には、Ag ナノ

粒子と酸化チタン粒子を単純に混ぜるやり方もあろうが、筆者らは、光触媒反応を基本としており、半導体と金属ナノ粒子の電子相互作用の謎を究明していくことは、酸化チタンの高活性化の課題にもつながるものと期待している。

最後に、光触媒反応によって、Ag ナノ粒子の大きさや形を制御するために、基本的な光触媒反応の速度論(図4(a))の考え方を紹介したい。光触媒反応は、光子数と反応物の数のバランスで、反応速度(あるいは反応効率)が決まる<sup>11,12)</sup>。すなわち、反応物に対して光子数が少なければ、光の量に比例して光触媒反応が進む。これを光量律速反応とよぶ。その場合、Ag ナノ粒子が数少ないある場所に集まるような成長をする場合には、Ag ナノ粒子は光を与えただけ大きくなると考えられる。一方、反応物に対して光子数が多ければ、いずれ物質供給(光触媒表面への Ag イオンの拡散)が律速になり、拡散律速反応の条件になる。この場合、反応の効率は大きく低下して、あまり大きな粒子は成長しにくいと考えられる。光触媒反応は基本的に光を必要とするので、光子数の供給速度より大きな反応速度をもつことはできない。ちなみに、1 mW cm<sup>-2</sup> という太陽光に含まれる程度の紫外光強度の中には、365 nm の単色光であると仮定して、2×10<sup>15</sup> 光子 cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> の光子数が含まれる。そして空気中の反応効率はおおよそ 1~10% 程度である。Ag ナノ粒子の成長過程における光子数と反応物の数との速度論的関係のイメージをまとめると図4(b)のようになる。

このフォトクロミック現象は、当初、光触媒材料の医学・医療への応用を目指して、医療器具のカテーテルの表面に酸化チタンをコーティングするという研究の中で発見された<sup>13,14)</sup>。酸化チタンに Ag をコーティングすると、暗所で抗菌性が発現するというねらいであったが、周囲の光の影響を受けて、色変化を起こしたからこそ、発見された経緯がある。すなわち、周囲の変化に応じて自分を変えるカメレオンのようなインテリジェントな材料である一面は確かにあるが、実際に実用化するうえでは、逆に簡単に変化してもらっては困る、という要求もある。

例えば、日中の太陽光に含まれる多くの紫外線を使って Ag-TiO<sub>2</sub> 膜を着色させ、陽が落ちれば、無色に戻るといったような応答ができれば、光触媒をコーティングした窓ガラスに調光性能を付加することもできる。しかし、太陽光に含まれる紫外光は 3% と少ない。すなわち、Ag にとっては光触媒反応による還元反応と、可視光による光酸化反応とが対立してしまうため、晴天時に褐色が退色する問題が実際に起こってしまった。また、太陽光の光強度や含まれる波長の分布は、天候や時間帯によって大きく変化する

る。この問題に対して、筆者らは、日中退色しない技術の開発に成功しつつある。そして、今後、より使いやすい光触媒材料の開発を進めていく予定である。

本研究は、平成14年度科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業さきがけ研究およびNEDOによる平成18年度産業技術研究助成事業により実施した。

## 文 献

- 1) Y. Ohko, T. Tatsuma, T. Fujii, K. Naoi, C. Niwa, Y. Kubota and A. Fujishima: "Multicolour photochromism of TiO<sub>2</sub> films loaded with silver nanoparticles," *Nature Mater.*, **2** (2003) 29-31.
- 2) J. J. Mock, M. Barbic, D. R. Smith, D. A. Schultz and S. Schultz: "Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles," *J. Chem. Phys.*, **116** (2002) 6755-6759.
- 3) R. C. Jin, Y. W. Cao, C. A. Mirkin, K. L. Kelly, G. C. Schatz and J. G. Zheng: "Photoinduced conversion of silver nanospheres to nanoprisms," *Science*, **294** (2001) 1901-1903.
- 4) H. Tamaru, H. Kuwata, H. T. Miyazaki and K. Miyano: "Resonant light scattering from individual Ag nanoparticles and particle pairs," *Appl. Phys. Lett.*, **80** (2002) 1826-1828.
- 5) H. Kuwata, H. Tamaru, K. Esumi and K. Miyano: "Resonant light scattering from metal nanoparticles: Practical analysis beyond Rayleigh approximation," *Appl. Phys. Lett.*, **83** (2003) 4625-4627.
- 6) G. Zhao, H. Kozuka and T. Yoko: "Sol-gel preparation and photoelectrochemical properties of TiO<sub>2</sub> films containing Au and Ag metal particles," *Thin Solid Films*, **277** (1996) 147-154.
- 7) C. Wen, K. Ishikawa, M. Kishima and K. Yamada: "Effects of silver particles on the photovoltaic properties of dye-sensitized TiO<sub>2</sub> thin films," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **61** (2000) 339-351.
- 8) K. Kawahara, Y. Ohko, T. Tatsuma and A. Fujishima: "Surface diffusion behavior of photo-generated active species or holes on TiO<sub>2</sub> photocatalysts," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5** (2003) 4764-4766.
- 9) C. Y. Wang, C. P. Liu, J. Chen and T. Shen: "The surface chemistry of hybrid nanometer-sized particles. 2. Characterization and microstructure of Au clusters supported on TiO<sub>2</sub>," *J. Colloid Interface Sci.*, **191** (1997) 464-470.
- 10) K. Fukumura, Y. Imai and K. Tajima: "Preparation of Au/TiO<sub>2</sub> particles in reverse microemulsion and their photocatalytic activities excited by visible light," *The 57th Divisional Meeting on Colloid and Surface Chemistry*, P025 (Yamaguchi, 2004).
- 11) Y. Ohko, A. Fujishima and K. Hashimoto: "Kinetic analysis of the photocatalytic degradation of gas-phase 2-propanol under mass transport-limited conditions with a TiO<sub>2</sub> film photocatalyst," *J. Phys. Chem. B*, **102** (1998) 1724-1729.
- 12) Y. Ohko, K. Hashimoto and A. Fujishima: "Kinetics of photocatalytic reactions under extremely low-intensity UV illumination on titanium dioxide thin films," *J. Phys. Chem. A*, **101** (1997) 8057-8062.
- 13) Y. Sekiguchi, Y. Y. Yao, Y. Ohko, K. Tanaka, T. Ishido, A. Fujishima and Y. Kubota: "Self-sterilizing catheters with titanium dioxide photocatalyst thin films for clean intermittent catheterization: Basis and study of clinical use," *Int. J. Urol.*, **14** (2007) 426-430.
- 14) Y. Yao, Y. Ohko, Y. Sekiguchi, A. Fujishima and Y. Kubota: "Self-sterilization using silicone catheters coated with Ag and TiO<sub>2</sub> nano-composite thin film," *J. Biomed. Mater. Res.*, in press.

(2007年9月19日受理)