金属ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴を 利用した電荷分離とその応用

立 間 徹^{1,2}¹東京大学生産技術研究所 ☎ 153-8505 東京都目黒区駒場 4-6-1²科学技術振興機構 ☎ 332-0012 埼玉県川口市本町 4-1-8

(2008 年 3 月 14 日受理)

Photo-induced Charge Separation Based on Localized Surface Plasmons of Metal Nanoparticles

Tetsu TATSUMA^{1,2}¹Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, 4-6-1 Komaba, Meguro-ku, Tokyo 153-8505²PRESTO, Japan Science and Technology Agency (JST), 4-1-8 Honcho, Kawaguchi, Saitama 332-0012

(Received March 14, 2008)

Photoinduced charge separation is possible at interfaces between Au or Ag nanoparticles and TiO₂. The charge separation is based on localized surface plasmon resonance of the metal nanoparticles. The Au-TiO₂ system can be applied to visible light-responsive photocatalysts and photovoltaic cells. If Ag is used instead of Au, visible light-induced oxidation and UV light-induced re-reduction of Ag nanoparticles are possible. These new photoelectrochemical processes can be applied to multicolor photochromism and photoelectrochemical actuators based on hydrogels.

KEYWORDS : localized surface plasmon resonance, metal nanoparticle, charge separation, photocatalysis, photochromism

1. 局在表面プラズモン共鳴

金属表面の自由電子が、入射してきた光の電場振動などと共鳴して集団振動を起こす現象を表面プラズモン共鳴 (SPR) と呼ぶ。薄膜表面において生じる伝播型表面プラズモンは、薄膜の裏側から入射した光によって生じるエバネッセント波により励起される。入射角度や波長などの条件がそろったとき、表面プラズモン共鳴による吸収が起こる。薄膜表面近傍の屈折率にも強く依存するため、屈折率変化や、物質の吸着を測定するセンサとして実用化されている。一方、金属ナノ粒子や、金属表面のナノ構造の場合は、入射角度にほとんど依存せずにプラズモン共鳴が起こる。これを局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) と呼ぶ。局在表面プラズモン共鳴の共鳴波長は、やはり周囲の屈折率に依存するほか、粒子のサイ

ズ、形状、粒子間距離などに依存する。古くから知られているのはステンドグラスやカットグラス (切子) であり、金、銀、銅のナノ粒子が、それぞれ赤、黄、深赤などの着色に使われてきた。金ナノ粒子による赤色を金赤とも呼ぶ。近年では、ナノ粒子の観察技術が向上したこともあり、様々な形状を持つ粒子が合成され、その光学特性が調べられている。

局在表面プラズモン共鳴の用途には、顔料のほか、センサ (屈折率変化を検出したり、マーカーとして利用したりする)、表面増強ラマン共鳴 (SERS)、表面増強赤外吸収分光 (SEIRAS) などがある。筆者らは最近、金属ナノ粒子と、酸化チタンなどの n 型金属酸化物半導体の界面¹⁾において、局在表面プラズモン共鳴に基づく光誘起電荷分離が起こることを見出した。この電荷分離は、光電変換²⁻⁶⁾、光触媒反応³⁾、表面パターンニング⁷⁾、多色フォトリソミズム^{1,8-14)}、光アクチュエータ¹⁵⁾などへの応用が可能である。そこで本稿では、この光誘起電

荷分離の概要と応用例について解説したい。

2. 金属ナノ粒子の調製

金や銀などの金属ナノ粒子は、最も一般的には、金属イオンの化学的還元によって調製する。その際、適当な界面活性剤や、金属に対する吸着剤などが存在すれば、ロッド状やプリズム状など、特殊な形状を持つ金属ナノ粒子が生成する場合もある (Fig. 1)。球状のナノ粒子であれば市販されており、安定な金ナノ粒子の場合には、サイズを制御した球状ナノ粒子 (ナノスフィア) や、様々なアスペクト比のロッド状ナノ粒子 (ナノロッド) も入手できる。

ほかには、電解析出で調製する方法がある。光電変換などのうち、金属ナノ粒子と電極が接触するような系の場合には、粒子を調製し、同時に固定化する方法として有効である。電解液中に金属イオンを存在させ (塩化金酸や硝酸銀などを添加する)、電極に適切な負の電位を印加し、もしくは還元電流を流して、金属イオンを電極上で還元させ、析出させる。印加電位などの条件によって、ナノ粒子の形状を球状、ロッド状、ピラミッド状などに制御することが可能である¹⁶⁾。また、システインなど、適当な添加剤の存在下では、金平糖状の粒子や、樹枝状の粒子 (デンドライト) も生成させることができる^{17, 18)}。

本稿で述べる電荷分離系では、金属ナノ粒子が酸化チタンと接触していることが重要である。酸化チタン上に金属ナノ粒子を担持する方法として、光触媒析出法がある¹⁹⁾。これは、金属イオンとエタノールを含む溶液中で、酸化チタンに紫外光を照射するという方法である。酸化チタンの価電子帯の電子が伝導帯に励起され、その励起電子によって金属イオンが還元され、酸化チタン上に析出する。価電子帯に生じた正孔は、エタノールや水などの電子ドナーから電子を奪って消滅する。これらの反応式を以下に示す。

UV

ここで、 e^-_{CB} は伝導帯にある電子、すなわち励起電子のことであり、 h^+_{VB} は価電子帯にある正孔のことである。

Fig. 1. Various metal nanoparticles (nanosphere, nanoprism, nanorod, and bumpy nanoparticle).

3. 金属ナノ粒子の光学的性質

金および銀ナノ粒子の、局在表面プラズモン共鳴に基づく光学的特性の概要について述べる。数 nm 程度の粒子から、プラズモン共鳴を示すようになる。水中において、直径数 nm の金ナノスフィアは 520 nm 付近、銀ナノスフィアは 400 nm 付近に吸収ピークを持つ。ナノスフィアの場合、粒径が増大するにつれ、おおよそ粒子体積に比例して、吸収断面積が増大する。このとき、ピーク波長もレッドシフトする。直径 80 nm の金ナノ粒子なら、ピーク波長は 550 nm 付近となる²⁰⁾。小さな粒子は散乱をほとんど示さないが、粒径が大きくなると、散乱が徐々に増大し、直径 80 nm の金ナノ粒子の場合、散乱の強さは吸収の強さに匹敵するほどとなる²⁰⁾。

一方、粒子の異方性も、スペクトルに影響する。たとえばナノロッドの場合、短軸方向と長軸方向でそれぞれ異なる共鳴吸収を示すようになる。長軸方向の吸収はより長波長側で、吸収断面積も大きい。そのピークはアスペクト比が大きくなるほどレッドシフトし、高くなる。アスペクト比が 4 程度になると、吸収波長は 800 nm 程度となり、さらに増大すれば、吸収は近赤外領域におよぶ²⁰⁾。

ナノ粒子表面が凹凸を持つようになり、たとえば金平糖状になると、やはり吸収波長はレッドシフトする。理論計算によれば、直径 90 nm の金ナノ粒子に直径 30 nm の半球状のこぶを 12 個、均等に付けると、吸収ピークは 50 nm レッドシフトする²¹⁾。また、粒子間距離が小さくなり、粒子の直径程度以下になると、粒子どうしのプラズモンカップリングが起こり、やはり吸収波長がレッドシフトする。

粒子が大きくなると、上述のように散乱が強くなるのだが、たとえば樹枝状粒子のように 3 次元的な構造をとるようになると、一度散乱された光子が別の粒子や同じ粒子の別の“枝”に吸収されるようになるため、吸収は大きく、散乱は小さくなる。これがいわゆる金黒 (gold black) だと考えられる。

4. 金ナノ粒子-酸化チタン系における光誘起電荷分離

金ナノ粒子と酸化チタンが接触した状態で、金ナノ粒子のプラズモン共鳴波長に相当する可視光を照射すると、金ナノ粒子から酸化チタンへの光誘起電子移動が起こる^{1, 2)}。たとえば ITO 透明電極上に酸化チタン薄膜を被覆し、その上に化学合成した金ナノ粒子を担持²⁾、もしくは光触媒析出法によって金ナノ粒子を析出させ³⁾、適当な電子ドナー (たとえば鉄 (II) イオン) を含む電

Fig. 2. Photo-induced charge separation for Au nanoparticle-TiO₂ systems. (a) Donor/Au/TiO₂ and (b) Au/TiO₂/acceptor systems.

溶液中で可視光照射を行うと、酸化電流が流れる (Fig. 2 (a))。このことは、金から酸化チタンへ、電子ドナーから金への電子移動が起きていることを示すものと考えられる。実際、上述の系で回路を切り、光照射を行えば、酸化チタンの還元着色が起こる²⁾。また、電子ドナーを加えずに光照射を行うと、金の脱色が起こる²⁾。これらのことから、金から酸化チタンへ電子移動が起きていることがわかる。その後、他のグループによる研究でも、金から酸化チタンへの電子移動が示された²²⁾。上記の光電流の波長依存性 (光電流アクションスペクトル) が、金ナノ粒子のプラズモン共鳴吸収のスペクトルとよく一致することから、プラズモン共鳴が光電流に寄与していることは明らかである。なお、酸化チタン上に金ナノ粒子を担持した系で、光電流を観測した例は以前にも報告されているが^{23,24)}、おそらくは電子ドナーを添加していないため、光電流が小さく、プラズモン共鳴の寄与が不明瞭であった。

金ナノスフィアの代わりに金ナノロッドを用いても、光電流を得ることができた。700 nm 程度より長波長では、効率が徐々に低下するものの、少なくとも 850 nm 程度までは光電流を観測することができた。

また、ITO 電極上に金ナノ粒子を電解析出法によって担持し、酸化チタン薄膜で被覆して、電子アクセプターを含む電解液中で可視光照射を行うと、上記とは逆向きの、光還元電流が流れる (Fig. 2 (b))。このことから、金から酸化チタンへの光誘起電子移動が起きていることが裏付けられる。

5. 銀ナノ粒子-酸化チタン系における光誘起電荷分離

酸化チタン上に金ナノ粒子を担持する代わりに銀ナノ粒子を担持して可視光を照射した場合にも、同様の光誘起電荷分離は起こる。電子ドナー存在下では光酸化電流が観測されるが²⁾、銀は徐々に溶解する。電子ドナーを加えない場合は、さらに顕著に溶解が起こり、銀 (I)

Fig. 3. (a) Visible light-induced dissolution of Ag nanoparticles on TiO₂ and (b) UV light-induced deposition of Ag nanoparticles on TiO₂.

イオンに酸化される (Fig. 3 (a))¹⁰⁾。この傾向は、電解液中に酸素などの電子アクセプターが十分存在する場合に顕著である。プラズモン共鳴によって金や銀の金属ナノ粒子から酸化チタンへ電子が移動した際、金属ナノ粒子には正電荷が残る、酸化作用が生ずる。この酸化電位は正確にはわかっていないが、金ナノ粒子の場合、それを酸化するには不十分であり、銀ナノ粒子の場合、それを酸化するには十分だと考えられる。

銀ナノ粒子はプラズモン共鳴によって黄色や褐色などの色を呈するが、可視光照射によって銀 (I) イオンに酸化されると可視光を吸収しなくなり、退色する。この状態で紫外光を照射すると、上記 2 節で述べたように、銀イオンが銀ナノ粒子に還元され、銀ナノ粒子が生成する (Fig. 3 (b))。すなわち、銀ナノ粒子/銀 (I) イオンの酸化還元系は、酸化チタン上において、可視光を照射すると酸化され、紫外光を照射すると還元されるわけである。この新しい光誘起酸化還元系の応用については、後述する。

6. 光触媒への応用

上記の光誘起電荷分離は、酸化還元反応に応用することができる。金ナノ粒子-酸化チタン系の場合、酸化チタン上には電子が集まり、還元反応が起こると考えられる。一方、金ナノ粒子上には正電荷が残る、酸化反応が起こると考えられる (Fig. 4)。可視光照射下において、鉄 (II) イオン、フェロシアン化物イオン、フェロセン誘導体、エタノール、アセトアルデヒド、酢酸エチル、メタノール、ホルムアルデヒド、ギ酸メチル、グルコースなどを酸化でき³⁾、また、酸素や過酸化水素を還元できる。つまり、たとえば酸素によるアルコールの酸化反応を促進する可視光応答型光触媒として、用いることができる。ただし、紫外光により機能する酸化チタン光触媒のように、ほとんどすべての有機物を酸化するだけの酸化力はない。これは、紫外光より可視光の方がエネルギーが低いことが主な原因であり、可視光応答型光触媒

Fig. 4. Visible light-induced photocatalytic reactions for a Au nanoparticle-TiO₂ system.

に共通の課題である。このように、適用できる反応が限られているため、用途開発にあたっては適切な系を選ぶことが重要である。その例については、8節に述べる。

7. 光電変換への応用

上記のように、金ナノ粒子-酸化チタンの系では種々の物質を酸化することができる。このとき、化学的に可逆に反応する酸化還元対を用いれば、光電変換に応用することが可能になる。4節で述べた系がそれに相当する。すなわち、ITO電極を酸化チタン膜で被覆し、金ナノ粒子を担持させ、適当な電極と向かい合わせてその間に鉄(II)および鉄(III)イオンを含む溶液を導入し、可視光を照射すれば、光電変換素子として作用する。金のプラズモン共鳴に基づく吸収が最大となる波長(560 nm)において、約26%のIPCE(照射光子-電流変換効率)値が得られている。開回路電圧の最大値は約0.7 Vである。

なお、金ナノ粒子のサイズが大きいほど、量子収率は高くなるようである⁴⁾。これは、表面積が大きい方が酸化チタンに電子が移動しやすい、電子ドナーから電子を受け取りやすい、あるいは正電荷が安定化しやすいなどのいずれかの理由によると思われる。酸化還元対を含む電解液の代わりに、CuIなどのp型半導体やポリビニルカルバゾールなどの正孔輸送材を用いれば、全固体化も可能である⁵⁾。しかし粒子との接触の問題や、抵抗が大きくなるなどの理由により、まだ十分な特性は得られていない。

一方、金の代わりに銀を用いると、光照射時の電流は徐々に低下する。これは、銀ナノ粒子から酸化チタンに電子が渡る際に、銀から銀(I)イオンへ少しずつ酸化されるためである。この反応を抑制するには、上述のように、電解液の代わりにp型半導体や正孔輸送材を用いるのが良いと考えられる。

8. パターニングへの応用

金ナノ粒子-酸化チタン系を可視光応答型光触媒とし

て用いた場合、アルコール、アルデヒド等のほかに、チオールを酸化することもできる⁷⁾。金ナノ粒子-酸化チタン複合膜をアルカンチオールやフルオロアルカンチオールの溶液で処理すると、チオールが金表面に結合して、疎水性の自己集合単分子層(SAM)が形成され、表面が撥水性になる。これに強い可視光を照射すると、チオール基(-SH)が-SO₂やSO₄²⁻などに酸化されて金から脱離する。これを酸化脱離と呼ぶ。その結果、表面は親水化される。フォトマスクなどを使って部分的に光を照射すれば、照射した領域だけ親水化し、照射しなかった領域は撥水性のままとなるため、親水性/撥水性のパターンを得ることができる⁷⁾。

銀ナノ粒子-酸化チタン複合膜の場合にも、疎水性チオールによって表面を撥水性にすることができる。これに可視光照射を行うと、5節で述べたように銀ナノ粒子が酸化されて銀イオンとなるため、溶媒ですすげば銀イオンとチオールがともに除去される。これによって金ナノ粒子の場合と同様に、親水性/撥水性のパターンを得ることができる⁷⁾。

9. 多色フォトクロミズムへの応用

5節で述べたように、銀ナノ粒子-酸化チタン系では、可視光誘起電荷分離によって、銀ナノ粒子は銀(I)イオンに酸化される。このプロセスは、多色フォトクロミズムに利用することができる^{1,8~14)}。実際には、この多色フォトクロミズム反応を見出したことがきっかけとなり、プラズモン共鳴に基づく電荷分離過程を見出すこととなった。

銀(I)イオン存在下で酸化チタン膜に紫外光を照射すると、2節で述べた光触媒反応によって銀イオンは還元され、銀ナノ粒子が析出する。このとき、様々な異なるサイズや形状の銀ナノ粒子が析出し、それらは3節で述べたように、それぞれ異なるプラズモン共鳴波長を持つ。つまり、各粒子は異なる色を持ち、それらが混ざるため、褐色を呈する。

これに強い可視単色光を照射すると、膜は照射光と同様の色に変化する。たとえば赤色の強い光を照射すると、赤色の光を吸収する銀ナノ粒子だけがプラズモン共鳴を起こし、上記のような電荷分離を経て無色の銀イオンに酸化される(Fig. 5)。こうして赤色の光を吸収する粒子は溶解・縮小する。一般に、粒子が大きいほどプラズモン共鳴波長は長くなるので、粒子の縮小により共鳴波長は短くなる。つまり、赤色光を吸収する粒子は黄色の光を吸収するようになり、赤色の光を吸収しなくなると、粒子はプラズモン共鳴を起こさなくなるため、溶解は停止する。

Fig. 5. Multicolor photochromism of a Ag nanoparticle-TiO₂ system.

この状態で、蛍光灯や白熱灯などの白色光（各種波長の光を含む）の下で膜を観察すると、赤色の光は吸収されないで反射・散乱され、他の色の光は吸収されるため、赤色に見える。同様に、青、緑、黄色などに着色させることもできる。これに再度紫外光を照射すれば、銀イオンが再び還元され、銀ナノ粒子に戻るため、膜の色も褐色に戻る。

このように画像の表示、色の記録が可能だが、白色光の下では全ての銀ナノ粒子が徐々に酸化されるため、白色に近づく。つまり、徐々に褪色する。これを抑制するには、なるべく暗所に保存するか、もしくは銀ナノ粒子から酸素への電子移動を抑制する必要がある⁹⁾。色の書き込みと保存・表示を切り替えることも、原理的には可能である¹¹⁾。

この多色フォトクロミック材料は、有機系のフォトクロミック材料よりも調製・合成が容易であり、また液晶や電気泳動などを利用した通常の電子ペーパーなどに比べると安価で、容易に作製できるため、大面積リライタブル材料への応用が期待される。

10. 光電気化学アクチュエータ/光変形材料への応用

銀ナノ粒子/銀イオンの光誘起酸化還元反応は、パターンニングや多色フォトクロミズム以外に、有機高分子ゲルの膨潤・収縮を駆動するのにも利用できる。筆者らは、ポリアクリル酸ゲルに酸化チタン微粒子と銅(II)イオンを取り込ませた、紫外光により動作・変形する材料をすでに開発している²⁵⁾。銅イオンを含まない状態のゲルは、水を吸収して大きく膨潤する。これに銅イオンを取り込ませると、ゲルのポリマー鎖が持つカルボキシル基どうしが銅イオンを介して結合し、ゲルは水を追い出しながら収縮する。これに紫外光を照射すると、ゲル中の酸化チタンの光触媒作用によって銅イオンが還元され、酸化チタン上に銅微粒子として析出する。その結果、ゲル中の銅イオン濃度が低下するため、ポリマー鎖間の結合が解離し、ゲルは再び水を吸収して膨潤する。

Fig. 6. (color online). UV light-induced swelling and visible light-induced shrinking of a gel with a Ag nanoparticle-TiO₂ system.

部分的に紫外光を照射すれば、照射した部分だけが膨潤する。紫外光の照射を停止すると、銅微粒子が溶存酸素によって再酸化されて銅イオンを生じるため、ゲルは再び収縮する。

この銅(II)イオンを銀(I)イオンに置き換えれば、紫外光と可視光によって膨潤・収縮を制御できる¹⁵⁾。紫外光を照射すると膨潤するというのは、銅イオンの場合と同じである。しかし、照射を停止してもゲルは収縮しない。光触媒作用によって析出した銀微粒子が、そのままでは溶存酸素により酸化されないためである。しかし、強い可視光を照射すると、5節で述べた反応が起こる。すなわち励起された銀粒子から、電子が酸化チタンを経て酸素に奪われるため、銀が銀イオンに酸化される。その結果、ゲルは収縮する。このように、紫外光によって膨潤し、可視光によって収縮する新しい光電気化学アクチュエータとして機能する (Fig. 6)。

これらのアクチュエータは、電気的なアクチュエータと異なり、電極が取り付けられていないため三次元的な動作・変形が可能である。また、光を局所的に照射すれば、膨潤・収縮を部分的に制御することもでき、光変形材料として利用できる。そのため、三次元的な形状を表示する触覚ディスプレイや、医療用可動カテーテル、ラボオンチップ用のマイクロバルブなどの潜在的用途が考えられる。

謝 辞

本研究の一部は、藤嶋昭特別栄誉教授（現・神奈川科学技術アカデミー理事長）、窪田吉信教授（横浜市立大学）、大古善久氏（現・産業技術総合研究所）、高田主岳氏（現・名古屋工業大学）、田陽氏（現・中国同済大学）、丹羽智佐氏、坂井伸行氏、K. Lance Kelly 氏、その他学生諸氏との共同研究によるものです。

文 献

- 1) Y. Ohko, T. Tatsuma, T. Fujii, K. Naoi, C. Niwa, Y. Kubota and A. Fujishima : *Nature Mater.* **2**, 29 (2003).
- 2) Y. Tian and T. Tatsuma : *Chem. Commun.* **2004**, 1810.
- 3) Y. Tian and T. Tatsuma : *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 7632 (2005).
- 4) K. Yu, Y. Tian and T. Tatsuma : *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 5417 (2006).
- 5) K. Yu, N. Sakai and T. Tatsuma : *Electrochemistry* **76**, 161 (2008).
- 6) N. Sakai, Y. Fujiwara and T. Tatsuma : in preparation.
- 7) Y. Tian, H. Notsu and T. Tatsuma : *Photochem. Photobiol. Sci.* **4**, 598 (2005).
- 8) K. Naoi, Y. Ohko and T. Tatsuma : *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 3664 (2004).
- 9) K. Naoi, Y. Ohko and T. Tatsuma : *Chem. Commun.* **2005**, 1288.
- 10) K. Kawahara, K. Suzuki, Y. Ohko and T. Tatsuma : *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 3851 (2005).
- 11) T. Tatsuma and K. Suzuki : *Electrochem. Commun.* **9**, 574 (2007).
- 12) K. Matsubara and T. Tatsuma : *Adv. Mater.* **19**, 2802 (2007).
- 13) K. Matsubara, K.L. Kelly, N. Sakai and T. Tatsuma : *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 2263 (2008).
- 14) K. Matsubara, K.L. Kelly, N. Sakai and T. Tatsuma : submitted.
- 15) T. Tatsuma, K. Takada and T. Miyazaki : *Adv. Mater.* **19**, 1249 (2007).
- 16) Y. Tian, H. Liu, G. Zhao and T. Tatsuma : *J. Phys. Chem. B* **110**, 23478 (2006).
- 17) M.S. El-Deab, T. Sotomura and T. Ohsaka : *J. Electrochem. Soc.* **152**, C730 (2005).
- 18) N. Sakai, Y. Fujiwara, K. Yu and T. Tatsuma : in preparation.
- 19) J.M. Herrmann, H. Tahiri, Y. Ait-Ichou, G. Lassaletta, A.R. González-Elipe and A. Fernández : *Appl. Catal. B* **13**, 219 (1997)など.
- 20) P.K. Jain, K.S. Lee, I.H. El-Sayed and M.A. El-Sayed : *J. Phys. Chem. B* **110**, 7238 (2006)など.
- 21) K. Yu, K.L. Kelly, N. Sakai and T. Tatsuma : *Langmuir*, in press.
- 22) A. Furube, L. Du, K. Hara, R. Katoh and M. Tachiya : *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 14852 (2007).
- 23) G. Zhao, H. Kozuka and T. Yoko : *Thin Solid Films* **277**, 147 (1996).
- 24) J.-W. Yoon, T. Sasaki and N. Koshizaki : *Thin Solid Films* **483**, 276 (2005).
- 25) K. Takada, T. Miyazaki, N. Tanaka and T. Tatsuma : *Chem. Commun.* **2006**, 2024.