

研究種目：特定領域研究

研究期間：2007～2010

課題番号：19049008

研究課題名（和文） ナノ構造界面に基づく光電気化学的エネルギー変換システムの構築

研究課題名（英文） Development of Photoelectrochemical Energy Conversion Systems Based on Nanostructured Interfaces

研究代表者

立間 徹 (TATSUMA TETSU)

東京大学・生産技術研究所・教授

研究者番号：90242247

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学、機能材料・デバイス

キーワード：金属ナノ粒子、プラズモン共鳴、酸化チタン、光電変換、フォトクロミズム

1. 研究計画の概要

我々は最近、プラズモン共鳴により光を吸収する貴金属ナノ粒子 (NPs) を TiO_2 などの n 型半導体と組み合わせた系において、光誘起電荷分離が可能であることを見出した。この系は、NP の吸収断面積が大きく、また NP のモルフォロジーによって光学特性を制御できる、といった特徴がある。本研究では、この電荷分離の機構を解明し、光電変換、光触媒、多色フォトクロミズム、光電気化学アクチュエータなどへの応用を試みることを目的とした。

2. 研究の進捗状況

(1) 光電変換系では、 TiO_2 上に AuNP を吸着させた ITO/ TiO_2 /AuNP 電極でプラズモン共鳴による光吸収によりアノード光電流および負の光電位が得られたが、AuNP と TiO_2 の積層順序を逆にした電極 (ITO/AuNP/ TiO_2) では、光電流および光電位の極性が反転することを明らかにし、プラズモン共鳴による光吸収により AuNP から TiO_2 への電子移動が起こることを確かめた。また、ITO/ TiO_2 /AuNP 電極を厚さ 1 nm のチタニアナノシートで被覆することにより、AuNP のプラズモン共鳴の増強による光電変換特性の向上に成功した。さらに、AuNP と TiO_2 を組み合わせたデバイスは可視光応答光触媒に応用でき、AuNP- TiO_2 電極に還元エネルギー貯蔵材料である酸化タンゲステンを組み合わせることにより、可視光で機能する還元エネルギー貯蔵型光触媒を開発した。

(2) 多色フォトクロミズムについては、 TiO_2 上での AgNP の光電気化学的挙動について詳

細に検討した。 TiO_2 単結晶に担持した AgNP にさまざまな波長の単色光を照射すると、照射波長に選択的な吸光度の減少とそれ以外の波長域での吸光度の増大が起こり、NP の粒径分布が変化することを明らかにした。ある粒径の粒子数の増減と、対応する共鳴波長での吸光度の増減には相関が見られ、多色フォトクロミズムの着消色機構を説明する重要な知見が得られた。また、本現象の発現には TiO_2 表面上に Ag イオン伝導性を付与できるだけの吸着水が必要であることを明らかにし、AgNP の光誘起サイズ変化が光電気化学的機構に基づいていることを確かめた。また、 TiO_2 上への AgNP の析出時に紫外光と同時に任意波長の可視光や線形赤色偏光を照射すると、AgNP の光触媒還元析出とプラズモン誘起酸化溶解が同時に起こり、AgNP の粒径や形状を制御できることを明らかにした。さらに、硝酸銀水-エタノール混合溶液にアセトアルデヒドを添加することにより TiO_2 単結晶 (100) 面上に二軸に配向した Ag ナノロッドが、また、紫外光強度や Ag イオン濃度の制御により凹凸のある TiO_2 膜に直立した三角形や六角形の Ag ナノプレートがそれぞれ光触媒析出することを見出した。可視光照射によりナノプレートは転倒し、散乱光の波長が大きくシフトすることをスペクトル観察および計算によるシミュレーションにより明らかにした。

(3) Ag イオンと TiO_2 NP を内包したポリアクリル酸ゲルに紫外光を照射すると膨潤し、可視光を照射すると収縮することを見出し、新規な光電気化学アクチュエータの開発に成功した。この膨潤・収縮は、紫外光照射によ

る Ag イオンの光触媒還元とプラズモン励起による AgNP の酸化溶解により、ポリアクリル酸のカルボキシル基に配位する Ag イオンの量を制御できることに基づく。また、ゲルの一部に光照射を行うことで部分的にゲルを膨潤・収縮することもできた。

3. 現在までの達成度

当初の計画以上に進展している。

(理由) 電荷分離の機構解明については、ほぼ計画通りに進んでいる。また、光電変換、光触媒、多色フォトクロリズム、光アクチュエータなどへの応用展開についてもほぼ計画通りである。一方、ナノ粒子の配向析出や配向制御をはじめ、計画になかった新しい現象が見出されており、それに関連して、偏光選択的な情報記録などの応用の可能性も示されてきている。これらを総合して、当初の計画以上に進展しているということが出来る。

4. 今後の研究の推進方策

(1) 光電変換系では主に ITO 電極上に担持した AuNP と TiO₂ からなる積層構造材料 (ITO/AuNP/TiO₂) を用いているが、AuNP から TiO₂ に移動した電子が ITO に戻るパスが効率を下げている可能性があるため、ITO 上に絶縁性のアルミナナノマスクを形成し、そのナノポア内に AuNP を電解析出して、TiO₂ で被覆することにより、効率向上を図る。また、アルミナナノマスクを用いることで、熱による融合がより顕著な AgNP の利用可能性について検討する。AuNP と AgNP をそれぞれ用いた電極について利用可能な限界波長を検討し、金属 NP-TiO₂ 系における光誘起電荷分離の機構に関する知見を得る。さらに、光電変換素子の全固体化も試みる。

(2) TiO₂ と AgNP の系では、TiO₂ 単結晶上に析出させた Ag ナノロッドのプラズモン共鳴に基づく酸化溶解挙動について詳細に検討し、ナノロッドの長軸/短軸比と酸化溶解が起こる照射光波長との相関について調べる。また、利用可能な照射光波長の限界について調べ、金属 NP-TiO₂ 系における光誘起電荷分離の機構に関する知見を得る。また、電界蒸着法などにより任意の形状・配置に AgNP を形成させ、その光電気化学挙動について検討する。

5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 12 件)

坂井伸行、佐々木高義、松原一喜、立間 徹、
Layer-by-Layer Assembly of Gold

Nanoparticles with Titania Nanosheets: Control of Plasmon Resonance and Photovoltaic Properties, J. Mater. Chem., 印刷中、査読有
松原一喜、K. L. Kelly、坂井伸行、立間 徹、Plasmon Resonance Based Photo-electrochemical Tailoring of Spectrum, Morphology and Orientation of Ag Nanoparticles on TiO₂ Single Crystals, J. Mater. Chem., 19, 5526-5532, 2009 年、査読有
田邊一郎、松原一喜、S. D. Standridge、数間恵弥子、K. L. Kelly、坂井伸行、立間 徹、Photocatalytic Growth and Plasmon Resonance Assisted Photoelectrochemical Toppling of Upright Ag Nanoplates on a Nanoparticulate TiO₂ Film, Chem. Commun., 3621-3623, 2009 年、査読有
数間恵弥子、松原一喜、K. L. Kelly、坂井伸行、立間 徹、Bi- and Uniaxially Oriented Growth and Plasmon Resonance Properties of Anisotropic Ag Nanoparticles on Single Crystalline TiO₂ Surfaces, J. Phys. Chem. C, 113, 4758-4762, 2009 年、査読有
立間 徹、高田主岳、宮崎太地、UV Light-Induced Swelling and Visible Light-Induced Shrinking of a TiO₂-Containing Redox Gel, Adv. Mater., 19, 1249-1251, 2007 年、査読有

[学会発表](計 38 件)

[図書](計 2 件)

[産業財産権](計 0 件)

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.iis.u-tokyo.ac.jp/~tatsuma/>