



本件の報道解禁につきましては、平成 30
年 9 月 25 日(火)午後 9 時以降にお願いい
たします。

平成 30 年 9 月 25 日

世界初！ 光を 500 倍に増強する酸化チタン
—太陽電池、ディスプレイ、空気清浄、抗菌の性能向上へ—

【本研究成果のポイント】

- 光を利用している暮らし —空気清浄、抗菌コート、くもり止め、最先端の研究では太陽電池、LED、水素製造— の基幹材料に、酸化チタンが幅広く使われています。
- その酸化チタンで、光の強度を 500 倍に増強する効果(電場増強効果)を発見しました。
- この効果は、太陽電池、光センサー、ディスプレイ、照明、光触媒(空気清浄、抗菌、浄水、防汚、水素製造など)、日焼け止め等の高効率化に、幅広い応用が期待されます。

【概要】

広島大学自然科学研究支援開発センターの齋藤健一教授、理学研究科の大学院生 吉原久未氏(博士前期修了)、坂本全教氏(博士後期在学)らの研究グループは、光の巨大な増強効果を、酸化チタンで初めて観測しました。この成果の特色は、①巨大な増強を示す試料を極めて簡単に作製する手法を開発、②発光の増強度が半導体として世界最高値、③社会で幅広く使われている酸化チタンを試料として実現、です。

具体的には、この試料(酸化チタン多孔質膜)に光を照射すると光が強く相互作用(ミー共鳴)し、膜上の物質は超高効率(最大 30000 倍)に、光のエネルギーを受け取れるようになります。その他、最大の増強を与える試料作製のレシピの作成、更には巨大な増強をもたらすメカニズムの解明にも成功しました(図1)。

本成果は、CEST(中央ヨーロッパ夏時間)で平成 30 年 9 月 25 日午後 2 時(日本時間: 9 月 25 日午後 9 時)に、国際科学誌の Advanced Optical Materials のオンライン版に公開される予定です。

【発表論文】

論文題目

“Extraordinary Field Enhancement of TiO₂ Porous Layer up to 500-fold”

著者名

Kumi Yoshihara¹, Masanori Sakamoto¹, Hironori Tamamitsu¹, Minori Arakawa¹, Ken-ichi Saitow^{1,2,*}

1. 広島大学大学院理学研究科(化学専攻)

2. 広島大学自然科学研究支援開発センター(低温・機器分析部門)

* 責任著者

掲載誌:

Advanced Optical Materials

DOI:

10.1002/adom.201800462

【背景】

酸化チタン(TiO₂)は多くの優れた特長を持ち、我々の生活で幅広く使われています。例えば、浴室の抗菌コート、手術室の抗菌・抗ウイルスコート、建物外壁の防汚、曇らないガラスなどが挙げられます。これらの背景には、1967年に発見された「本多-藤嶋効果」による、酸化チタンの光触媒効果があります。また近年では、変換効率 27%(注1)を超え、今、世界中でしのぎを削っている「塗って作れる太陽電池」(ペロブスカイト太陽電池)の材

料としても、酸化チタンは極めて重要です。これら二つの研究は日本発で、トムソン・ロイター社など世界各国のメディアで、日本人のノーベル賞候補として取り上げられています。

光の増強効果の研究は、1970年代より金・銀などの貴金属の微粒子等で盛んに行われています。特に、金ナノ粒子はインフルエンザの検査キットや妊娠検査薬にも利用され、また最近ではがん細胞の光熱治療(体外からのレーザー照射)の材料としても研究されています。一方、貴金属は希少かつ高価で、またその他の金属は表面の酸化が懸念されるため、安定・安心・安価で大きな増強効果をもつ代替物質が、世界中で模索されています。近年、その代替物質として、半導体が注目され始めてきました。

(注1) 家庭用太陽光パネルの変換効率は15-22%。製造には高温とクリーンルームが必要。

【研究成果の内容】

本研究では、化学的にも物理的にも安定な酸化物半導体で、且つ幅広く実用化されている酸化チタンにおいて、発光の巨大な増強効果を、世界で初めて見出しました。大きな増強効果を生み出す試料(酸化チタンの多孔質膜)は、以下の2つの工程から簡便に作製できます。

①市販の酸化チタン粉末を常温で水・アルコールと粉砕し微細化、②①で作った溶液をガラス板等に滴下して常温で乾燥し成膜(図2)。更に、作製した試料は大面積です。簡便な製造法は、社会での実用化にも高い優位性を持ちます。

増強効果の評価は、色素分子の発光スペクトル測定により行われました。その結果、酸化チタンの存在により、色素分子の発光強度が500倍に増加しました(図3)。これは酸化チタン微粒子が光を局所的かつ効率よく散乱し(ミー共鳴)、微粒子近傍の色素分子の光吸収の効率が、飛躍的に高まったことによります。また、実験値に基づいた単一分子での増強効果は、最大30000倍の増強度を示しました。実験と計算の両方で、サイズが500nmの酸化チタン微粒子が最大の増強度を与え、その値は同じサイズの金や銀の微粒子を超えました。更に計算機シミュレーションより、酸化チタン微粒子間の距離が数nmに接近すると、ホットスポットとよばれる巨大な増強効果の出現が確認されました(図4)。

なお、2017年12月にフランスのグループが、酸化チタンのナノディスクによる増強度2倍の発光増強を報告しました(注2)。それに比べ本研究では、①常温・常圧で試料をより簡便に作製、②試料の面積がより大きい(1cm²)、③ホットスポットによる巨大な増強、が大きな優位点です。更に、酸化チタンが多孔質構造であることも重要な優位点です。この多孔質構造は溶液プロセスで簡便に作れ(図2)、しかも多数のホットスポット(図1、4)を持ちます(図2)。初めてづくしで、関連研究はもとより、今後の展開に大きく影響します。

(注2) 試料作製は電子線リソグラフィ法。この手法は、高真空と高価な電子線描画装置が必要。作製する一般的な試料サイズは10⁻⁴-10⁻⁶ cm²程。

【今後の展開】

今、世界中の研究者がしのぎを削っている、塗って作れる太陽電池(ペロブスカイト太陽電池)では、多孔質構造の酸化チタンが大変重要です(注3)。本研究は、その多孔質の酸化チタンで、①巨大な増強、②最大増強の構造を特定し数値化、③その構造をデザインするレシピの作成、を実現しました。今後、ペロブスカイト結晶が効率よく光を吸収し、電流増加による太陽電池の高効率化に、大きな期待が寄せられます。

なお、本論文の執筆後に、更に大きな増強効果の実現に加え、更に簡便に試料を得る手法の開発に酸化チタンで成功しています。また、近年注目の2次元半導体でも、大きな増強効果を見出し、それぞれ論文として公開予定です。これらの成果は、高効率太陽電池、高感度光センサー、省電力ディスプレイ・照明、光熱治療、光触媒効果(空気清浄、抗菌、浄水、防汚、水素製造など)、への発展が期待されます。今後も引き続きマテリアルサイエンスを進め、持続可能な社会の実現を目指します。

(注3) 太陽電池の高効率化には、結晶性の高いペロブスカイトが必要。それを作るのが、ペロブスカイト結晶の足場となる多孔質の酸化チタン膜。

【関連する特許】

電場増強基板、齋藤健一・吉原久末、特願2017-092153

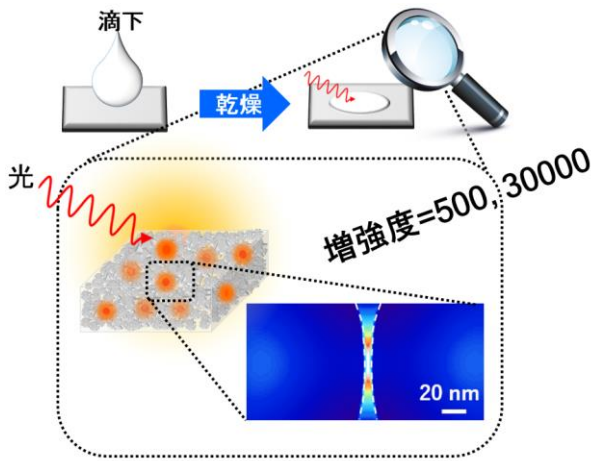


図1. 酸化チタン多孔質膜の増強効果の概略図。多孔質膜の作製は、微細化した酸化チタン微粒子の溶液をガラス基板上に滴下し、乾燥させる2工程からなる。この試料に光を照射すると、表面近傍の分子が高効率に発光する。増強度は500倍、単一分子で計算すると30000倍の増強度。

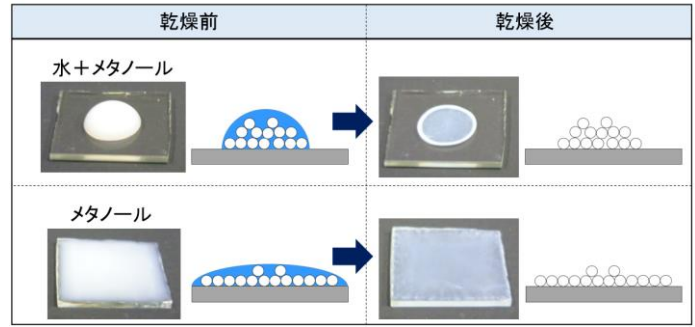


図2. 酸化チタン多孔質膜の作製法の概略図。酸化チタン微粒子を分散した溶液をガラス基板上に滴下し、常温で乾燥する。上段：水とメタノールの混合溶媒に分散、下段：メタノールに分散。水とメタノールの混合比ならびに酸化チタンの濃度により、多孔質膜の構造が変わり増強度も変化。論文では最適化構造作製のためのレシピを掲載。

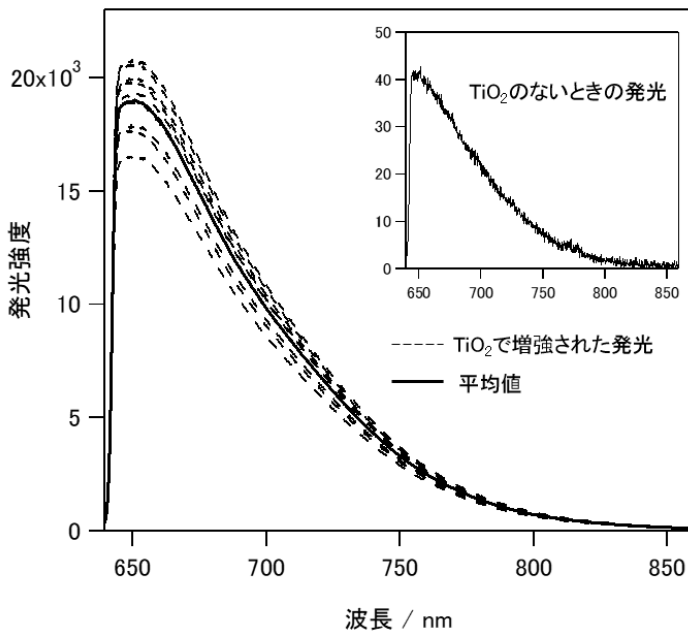


図3. 色素溶液の発光スペクトル。挿入図は酸化チタン(TiO₂)のない時の発光スペクトル。点線は、酸化チタンの存在下で増強された発光スペクトルであり、複数の結果を示している。実線は増強された発光スペクトルで、点線のスペクトル平均値である。酸化チタンのある時とない時の発光強度の比から、500倍程の発光強度の増強が観測される。用いた色素はクリスタルバイオレット。

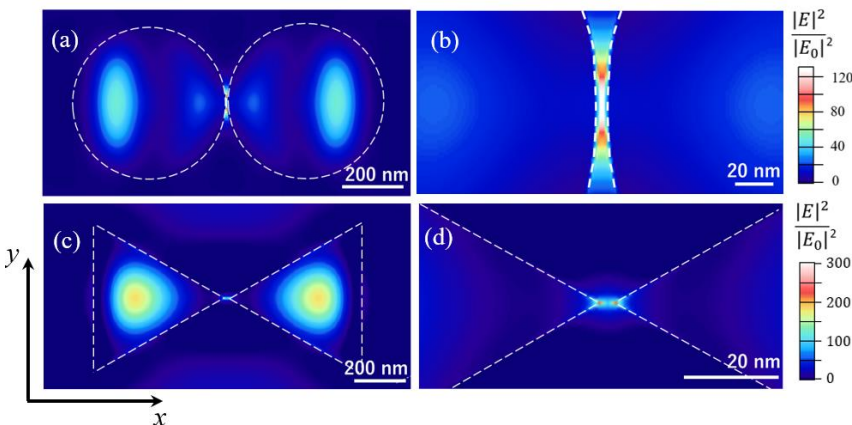


図4. 計算機シミュレーションによる酸化チタン微粒子間での増強度の可視化。上段(a)、(b)球状粒子間の増強度。下段(c)、(d)三角形の粒子間の増強度。それぞれの粒子間で大きな増強(ホットスポット)が出現。(b)と(d)は、それぞれ(a)と(c)のホットスポット近傍の拡大。

【お問い合わせ先】

広島大学 自然科学研究支援開発センター 低温・機器分析部門

広島大学 大学院理学研究科 化学専攻(兼任)

教授 齋藤 健一

Tel: 082-424-7487 FAX: 082-424-7486

E-mail: saitow@hiroshima-u.ac.jp

URL: <http://home.hiroshima-u.ac.jp/saitow/> (または「光機能化学」で検索)

発信枚数: A4版 3枚(本票含む)