



本件の報道解禁につきましては、令和2年10月15日(木)午後10時以降にお願いいたします。

令和2年10月13日

光の強度を2000倍に増強する酸化チタン —太陽電池、抗ウイルス、水素製造の高効率化へ—

【本研究成果のポイント】

- 空気清浄、抗菌コート、最先端の研究では太陽電池、水素製造、更に新型コロナウイルスの不活化の研究に、「光と酸化チタン」が使われています。
- その酸化チタンで、光の強度を2000倍以上に増強する効果を発見しました。
- この効果は、太陽電池、光触媒（空気清浄、防汚、浄水、水素製造など）、新型コロナウイルスの不活の高効率化など、幅広い利用が期待されます。

【概要】

理学研究科の大学院生 花谷快渡氏（博士前期修了）、吉原久未氏（博士前期修了）、坂本全教氏（博士後期修了）、自然科学研究支援開発センター（研究開発部門）の齋藤健一教授の研究グループは、非常に優れた半導体である酸化チタン（※1）で、光の巨大な増強効果を実現しました。特色は、①極めてシンプルな製法で試料（多孔質フィルム）を作製、②半導体としての最大の増強度、③応用性が大変高い酸化チタンで実現、です。

製法は、酸化チタンのナノ粒子に常温で荷重（5 kg 程）をかけ、多孔質フィルムを作りました。このフィルムに光を照射すると、酸化チタンナノ粒子のアンテナ効果（※2）により、光を高効率に集めることができました。更に、多孔質フィルムを形成しているナノ粒子間のすきま（ナノギャップ）で、各粒子で集められた光が重なり、増強効果が飛躍的に増加しました。ナノギャップの数と距離を圧力で制御し、増強度（※3）が2000倍以上と半導体で世界最大値を実現しました。その他、三次元ナノ空間でのシミュレーションより、理論的にも増強効果を検証しました。なお、ナノギャップが多数ある特徴的なフィルムの作製はこれまでになかったため、「ナノギャップリッチ」の酸化チタンフィルムと命名しました。

本成果は基礎研究ですが、その先には多数の応用が広がっています。具体的には、強い光触媒効果（※4）を有する酸化チタンを用い、新型コロナウイルスの不活化の研究が、世界中で始まっています。その酸化チタンにおいて、増強効果で光を高効率に捕集すること、これは光触媒効果の著しい向上につながり、各種ウイルスの不活化、光触媒効果（空気清浄、防汚、浄水、水素製造）、太陽電池の変換効率など、大きな波及効果が期待されます。

本成果は、アメリカ東部時間で令和2年10月15日午前9時（日本時間：10月15日午後10時）に、アメリカ化学会の学術誌、The Journal of Physical Chemistry Lettersのオンライン版に公開されました。なお、本論文の成果は、当該雑誌の表紙として掲載されました。

【発表論文】

論文題目

Nanogap-Rich TiO₂ Film for 2000-Fold Field Enhancement with High Reproducibility

著者名

Kaito Hanatani¹, Kumi Yoshihara¹, Masanori Sakamoto¹, Ken-ichi Saitow^{1, 2, 3, *}

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（研究開発部門 物質科学部）
3. 広島大学 大学院先進理工系科学研究科（基礎化学）

* 責任著者

掲載誌：

The Journal of Physical Chemistry Letters

DOI:

10.1021/acs.jpcllett.0c02286

【表紙に掲載】

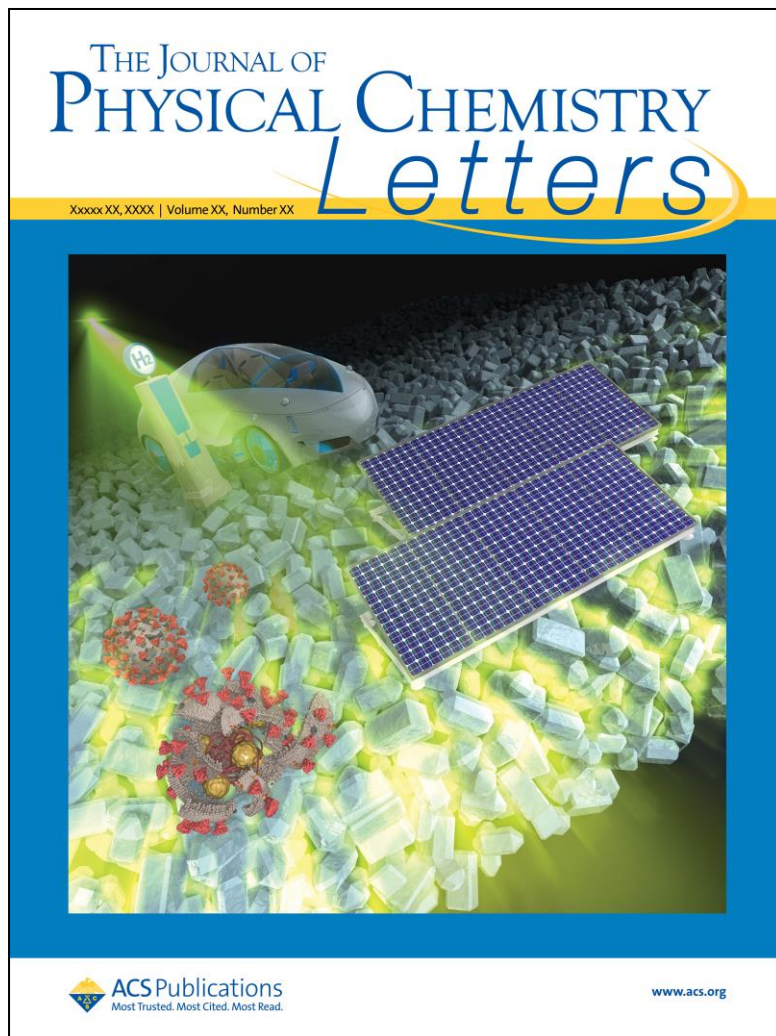


図 1 酸化チタンのナノギャップフィルムによる光増強効果のイメージ図。太陽電池、水素製造、新型コロナウイルスの不活化の高効率化が期待される。研究内容は、掲載誌の表紙に採択された。

【背景】

酸化チタン (TiO_2) 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。身近なところでは、白色絵の具、日焼け止めに使われており、更に浴室の抗菌コート、手術室の抗菌・抗ウイルスコート、建物外壁の防汚、くもり止めガラス等など、世の中でなくてはならない重要な物質です。

光と酸化チタン、それは 1967 年に発見された「本多-藤嶋効果」による、水からの水素生成が有名です。最近では変換効率 27%を超えたペロブスカイト太陽電池の基幹材料として、酸化チタンは重要です。これら二つは酸化チタンを用いた日本発の成果で、世界各国でノーベル賞候補の研究と認識されています。このように大変すぐれた物質（半導体）が酸化チタンであり、その多数の関連研究が、日本から世界に発信されています。

一方、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。これら貴金属に光を照射すると自由電子が光を吸収し（プラズモン励起）、微量物質の検出、光化学反応の促進、太陽電池の高効率化などの研究が著しく発展しています。最近では、がん細胞の光熱治療（手術をせず体外からレーザー照射治療）の材料として、金ナノ粒子は期待されています。しかし貴金属は希少かつ高価であるため、安定・安心・安価で大きな増強効果をもつ代替物質が模索されています。貴金属の代替物質として、近年、半導体が注目され始めてきました。

当研究グループは 2018 年に酸化チタンの大きな増強効果（500 倍）を見出し、発表しました。2020 年、シンプルな一段階の製法で、増強度が 2000 倍以上、そして高い再現性・安定性を達成しました。

【研究成果の内容】

化学的にも物理的にも安定な酸化物の半導体で、且つ幅広く実用化されている酸化チタン（※1）において、極めて大きくかつ安定した増強効果を実現に成功しました。大きな増強効果を生み出した酸化チタンの多孔質フィルムは、以下の非常にシンプルな手法で作製されます。具体的には、酸化チタン粉末を容器に入れ、常温で 20 kg/cm² 程の荷重で圧縮成形します。これだけです。ただし、酸化チタンの粒子サイズと印加圧力が重要です。また、圧縮成形によりフィルム表面が平坦化することで、増強度（※3）のばらつきが非常に小さく（4%程）高い再現性と安定性が達成されました（通常は 20-30%程のばらつき）。シンプルな製法と安定した増強度は、実用化に必須な条件です。

増強度は、実験とシミュレーションの両方で評価しました。実験では、色素分子の発光強度測定を顕微分光法により行いました。具体的には、効率よく光を集める粒子サイズ（ミー共鳴）の酸化チタンナノ粒子が、入射した光を高効率に放射（散乱）し、粒子近傍の色素分子が高効率に励起され、発光強度が増大します。粒子が無い時の色素分子の発光強度の比をとり、増強度を算出します。なお、最適化した粒子サイズ（300-500 nm）の酸化チタンナノ粒子は、同サイズの金や銀のナノ粒子より大きな増強度を与えます。

増強効果において、もう一つの重要なことは、粒子間に存在する距離（ナノギャップ）です。ナノギャップでは複数の酸化チタンナノ粒子のアンテナ効果（※2）で集められた光（増強した光）が効率よく重なり合い、2000 倍を超える増強度が実現しました。3次元ナノ空間での電磁場シミュレーション（FDTD 法）の検証によると、5-10 nm のナノギャップが最大の増強度を与えました。一般的に、ナノギャップの作製には電子線リソグラフィー（※5）を使った精密な構造制御が求められます。本研究では、粉末粒子を圧縮するだけのシンプルな手法で、多くのナノギャップを作製しました（ナノギャップリッチと命名）。作製した 20 mm² の大面積で、またすべての面で高い再現性を与えました。

【今後の展開】

今、世界中を混乱させている新型コロナウイルス、この不活化に酸化チタンが化学研究において注目されています。これまでエネルギー面から、化学、物質科学の研究を行ってきましたが、安心した生活を作るサイエンスにも、挑戦したいと思っています。

【研究支援】

- ・内閣府 最先端・次世代研究開発支援プログラム（グリーン・イノベーション）
- ・科学研究費補助金 基盤研究（A）、（B）
- ・公益財団法人 JKA 補助事業

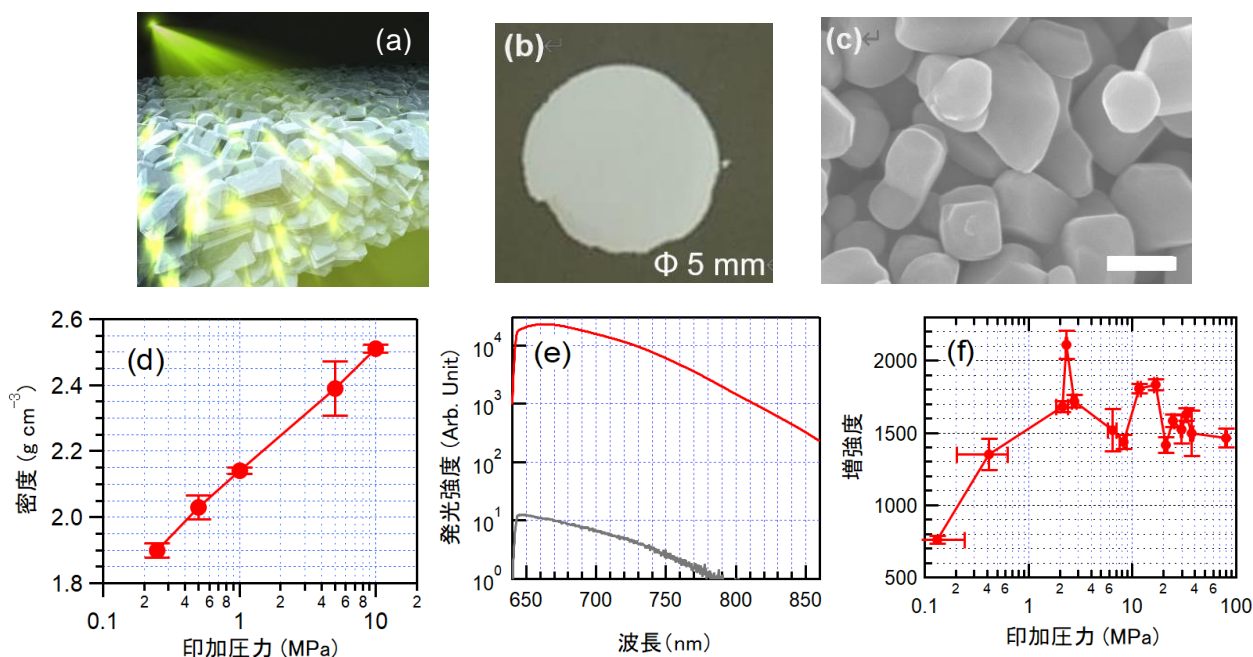


図2. (a)光増強のイメージ図、(b)酸化チタン多孔質フィルムの写真、(c)酸化チタンナノ粒子の電子顕微鏡像、白線は 200 nm (d)酸化チタン多孔質フィルムの密度の圧力依存性、(e)赤線：酸化チタンで増強された色素の発光スペクトル、グレー：酸化チタンのない時の色素の発光スペクトル。両者の強度比から増強度が算出される（2000 倍）。(f)増強度の圧力依存性。フィルム成型時の印加圧力でナノギャップが変わり増強度が変化。

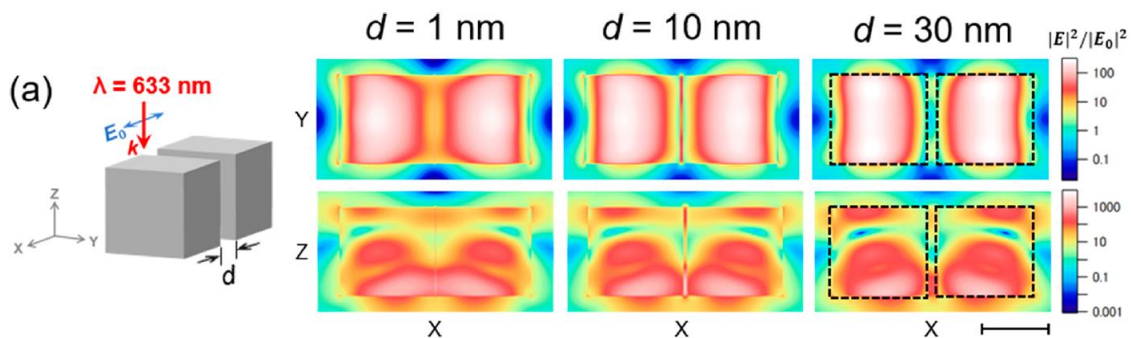


図 3. 計算機シミュレーションの一例。酸化チタンナノ粒子での増強度の可視化。粒子間の距離を 1-30 nm に変えて計算。上段は XY 面、下段は XZ 面での結果。粒子と光の進行方向は左図。論文では、球、プリズム型など複数の形状でナノギャップを検証した。ナノギャップが 3-5 nm 程のプリズム型の酸化チタンナノ粒子が最大の増強効果を示した。実線の長さは 200 nm。

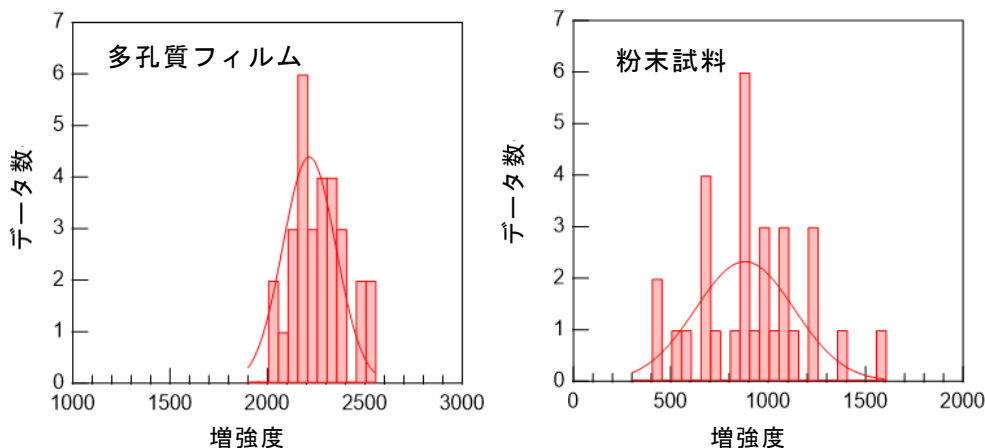


図 4. 増強度の再現性。3 個の試料の 10 か所、計 30 か所の測定で、それぞれ算出した増強度。フィルム試料ではすべての実験で 2000 以上の増強度。ばらつきは小さく、相対標準偏差は 4% 程。粉末試料はばらつき大きく (20% 程)、増強度もフィルムの半分以下となる (最適化したサイズの酸化チタンナノ粒子を用いているため、粉末試料も比較的大きめの増強度を与えている)。

【用語解説】

- (※1) 酸化チタン：金属であるチタンの酸化物で、優れた半導体。チタンは軽く安定なため、腕時計、ゴルフクラブ、生体インプラント材料など広く使われている。
- (※2) アンテナ効果：電波を集める TV や携帯電話のアンテナのように、ナノ粒子が光を集める効果を指す。ナノ粒子の大きさ、形状、物質や周囲の媒体の屈折率、光の吸収などにより、どの波長の光をどれだけ効率よく集めることができるかが決まる。
- (※3) 増強度：ナノ粒子のアンテナ効果による光の集まり方を示す尺度。具体的には、ナノ粒子のある時と無い時に光強度の比から、増強度を算出する。
- (※4) 光触媒：光が当たることで、表面で強力な酸化力が生まれ、汚れ（有機物）や細菌などの有害物質を除去できる。半導体に特有の現象で、そのメカニズムは光を吸収し、電子と正孔が生じることが重要。この電子と正孔を取り出すと太陽電池になる。光触媒では、電子と正孔が表面の物質と酸化や還元反応を行う。特に酸化チタンは、優れた光触媒効果を有する。
- (※5) 電子線リソグラフィー法：微細なナノ構造を作る手法。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。

【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 研究開発部門（物質科学部）
 広島大学 大学院理学研究科 化学専攻（併任）
 広島大学 大学院先進理工系科学研究科 基礎化学（併任）
 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）