

視覚に学ぶ光知能材料の創成

Photointelligent synthetic materials based on biovision system

代表研究者	東京大学工学部教授 Prof., Faculty of Eng., The Univ. of Tokyo Akira FUJISHIMA	藤 嶋 昭
協同研究者	東京工業大学生命理工学部教授 Prof., Faculty of Biosci. and Biotech., Toyko Inst. of Tech. Masuo AIZAWA	相 澤 益 男
	横浜市立大学医学部助教授 Assoc. Prof., School of Med., Yokohama City Univ. Yoshinobu KUBOTA	窪 田 吉 信
	東京大学工学部助教授 Assoc. Prof., Faculty of Eng., The Univ. of Tokyo Kazuhito HASHIMOTO	橋 本 和 仁
	東京大学生産技術研究所助教授 Assoc. Prof., Inst. of Indust. Sci., The Univ. of Tokyo Takashi KATOH	加 藤 隆 史

Related to photointelligent synthetic materials, two novel photoresponsive systems utilizing photochemical and electrochemical techniques are presented.

In the first, we have succeeded in obtaining visible light sensitive photochromism using MoO_3 . Pretreated MoO_3 vacuum evaporated thin films, which were slightly blued by cathodic polarization in a nonaqueous electrolyte (electrochromism), showed strong color enhancement when irradiation in air by visible light. These films could be easily erased by anodic polarization in a nonaqueous electrolyte, with the coloration-decoloration process being reversible. This is in contrast to thin films which are blued in advanced by the band-gap irradiation in air, where a response to visible light irradiation does not occur. The MoO_3 films is believed to change to an intermediate metastable state during the electrolytic pretreatment which is then converted by visible light into stable molybdenum bronze.

Second, we have studied the photoelectrochemical behavior of several amphiphilic azobenzen derivatives (ABD) in assembled monolayer films and reported a unique route-specific hybrid phenomenon. The phenomenon is based on the following two observations: 1) *cis*-ABD in the monolayer film is reduced to hydrazobenzene (-NH-NH-) (HBD) at substantially more anodic potential than the *trans* isomer, 2) HBD is reoxidized only to *trans*-ABD and not to *cis*-ABD. These three states are linked together and thus can form a new memory system. For information storage, two means are possible. One is not limit the illumination area of the *trans* to *cis* isomerization with a focused laser beam; however, the storage density is limited by the optical diffraction limit of the laser spot ($\sim 10^8$ bits/cm²). The other way is localized the electrochemical reduction area using a microelectrode controlled by scanning probe techniques. With this means, much higher density is expected ($\sim 10^{12}$ bits/cm²).

研究目的

生体系はおどろくほどの高効率、高感度、高選択性でさまざまな情報を感知、変換している。一方、光の時代と言われるように、情報伝達には光が欠かせない現実になってきており、光機能材料の研究がさかんに進められてきている。生体系は周囲の環境の変化により、機能を変化させることができる。本研究においては光化学と電気化学のハイブリッド系を基本系として、視覚系などを例にして、この特性に学びつつ光機能材料の特性をさらに向上させ、光知能材料を創成することを目的とした。そして最終的には、周囲の環境の変化により光機能を変えることのできる光インテリジェント材料を設計、創成し、これからの光の時代の要求に答える機能材料を提案し、基本的実施例を作っていくことを目的とした。

研究経過

植物は太陽エネルギーの缶詰である。光合成反応により植物はその内部に太陽のエネルギーを蓄積している。石油や石炭も、過去数億年間の太陽エネルギーの缶詰である。これらの太陽エネルギーの缶詰は、地球上のすべての生命活動を支え、我々人類の文明の基盤をつくっている。

この光合成のしくみは巧妙である。緑色の色素(葉緑素、クロロフィル)を含む葉緑体(クロロプラスト)が、細胞内にたくさんあり、光合成はこのクロロプラストで行われている。光エネルギーによって、水と二酸化炭素からデンプンなどが常温常圧で生産されている。

この植物が行っている光合成反応を人工的に作り、新しい太陽エネルギー変換系を構築できるだろうか。これが研究代表者が以前に行った研究目標であった。酸化チタンを光感光体とし、対極に白金電極を用いて、図1に示すような湿式光電池系を組んだところ、TiO₂表面からは酸素ガスが、Pt表面からは水素ガスが発生する人工光合成を組み込むことができた。[A. Fujisima, and K. Honda, *Nature*, 238, 37 (1972)]. この系は太陽エネルギーと水を原料にして、クリーンエネルギーの水素を得ることができる系として注目された。この人工光合成系のポイントは、光に感じる半導体の

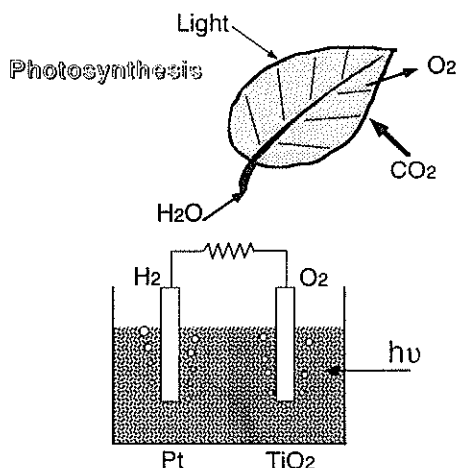


図1. 光合成系とTiO₂を用いる人工光合成系

固体層と水との界面があり、この界面に光が照射されると電気化学反応、すなわち酸化還元反応が進行することである。これは新しい光界面反応であり、光化学と電気化学とのハイブリッド系である。

一方、視覚を考えてみると、ここでもレチナールが光に応答し、その結果が電気信号となって脳に伝わっている。ここでも光化学反応と電気化学反応が関与していると考えてよい。

このような視点から、本研究では光化学と電気化学反応のハイブリッド系を組むことを基本的反応系とし、固体と液体との界面を上手に利用して、機能を発現させるべく工夫し、新しい光応答系を構築する方向で研究を実施した。

研究成果

以下には得られた代表的な成果を光応答材料として無機半導体薄膜を用いた場合と有機単分子膜を用いた場合に分けて報告する。

1. 光機能材料としての金属酸化物薄膜

ある種の金属酸化物は、電気化学的に陽イオンを注入したり、また光励起により表面の陽イオンを固体薄膜中に注入することにより、いわゆるブロンズとなり、着色することが知られている。この着色した膜を例えばプラス電極にすると、陽イオンが放出されてもとの透明な膜に戻る。これらの現象は可逆的であり、電気化学的に着色する現

象はエレクトロクロミズム，光で着色することはフォトクロミズム反応と呼ばれている。我々は，エレクトロクロミズム反応と，フォトクロミズム反応を組み合わせることにより，新しい現象を得，それをういた表示素子の開発を目標として研究を行った。

a. 電解増幅効果 図2の曲線aは真空蒸着法により作製した酸化モリブデン薄膜の吸収スペクトルである。この一部に紫外線を照射すると，フォトクロミズム反応により着色し，その吸収スペクトルは曲線bのようになる。次にこの膜全体を電解質溶液中でカソード分極（マイナス電位の印加）すると光の照射の部位はcのようにわずかに着色するのみであるが，光を照射していた部位ではdのように，強い着色が観測される。これを

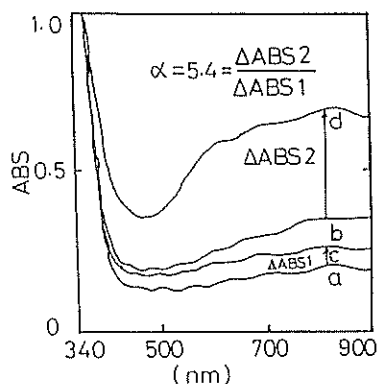


図2. MoO₃ 薄膜電極の吸収スペクトル変化と電解増幅効果

電解増幅効果と名づけた。ハロゲン化銀を感光体とする通常の写真における像においては，光照射で生成した銀核を触媒中心にしてハイドロキノンなどによる還元作用による現像反応で画像ができる。このときの増幅率は非常に大きく，銀塩写真が高感度である理由である。一方，図2に示した増幅率は5~6倍とまだまだ低い，現像現象の一種と考えると面白い効果の一つと考えられる。この原因は紫外線照射でドーピングが行われた個所の電気伝導度が大きくなり，その部分での電気化学反応が起こりやすくなったことで説明できる。

b. 可視光照射効果 真空蒸着法により作成した酸化モリブデン薄膜は無色であり，図3AおよびB中の曲線(a)，(d)のように可視光領域に吸収を持たない。ところがこれをカソード分極により(b)程度に薄く着色させたのち可視光照射を行うと，曲線(c)のように強く着色した。一方，バンドギャップ励起により薄青色着色させた膜(曲線(e))においてはそのような可視光着色は認められなかった。すなわち，エレクトロクロミック反応により薄青色着色をした膜のみが可視光に感じる現象である。これを可視光効果と名付けてみた。可視光効果の反復特性を図4に示す。Aは電解処理前，Bは電解処理により薄青色着色したときの800 nmでの吸光度を示している。これに可視光照射することにより，Cまで吸収が増加した。この着色はアノード分極により消失しB'となる。これ

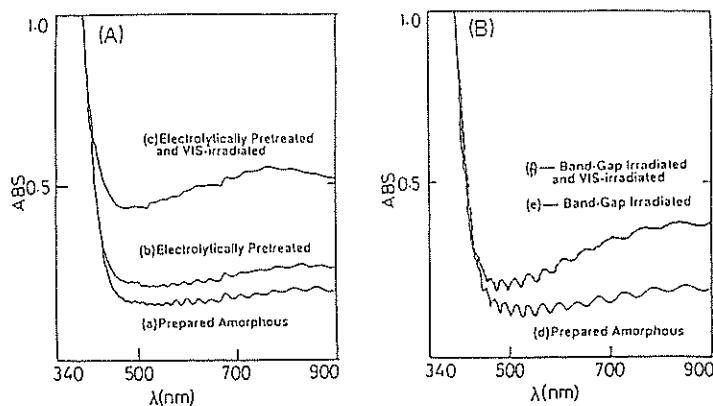


図3. 可視光効果を説明する MoO₃ 膜の吸収スペクトル曲線

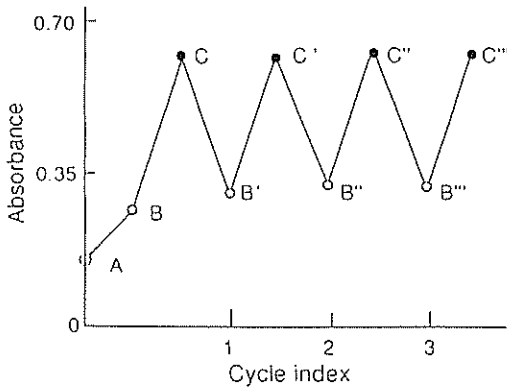


図4. 可視光効果の反復特性. Aは電解処理前, Bは電解処理により薄着色したときの800 nmでの吸光度を示している. これに可視光照射することにより, Cまで吸収が増加した. この着色はアノード分極により消失しB'となる. これは繰り返し, C', B''のように可視光により着色消色できる.

は繰り返し, C', B''のように可視光により着色消色できる. このような新現象を応用すれば, 例えば何回でも可視光レーザーでの着色, 電解消色を繰り返すことのできる新しいプリント方式となろう. OA化の広がりとともに紙の使用量が急増している今日, 森林資源の保全のためにも, このような何回も再利用できる新しい紙の開発はますます重要になってこよう.

c. 記憶効果 上記のように酸化モリブデン薄膜はおもしろい効果を示すが, もう一つ記憶効果と名づけてみたい現象を示すこともわかった. 詳細は省くが, スピンコーティング法でMoO₃薄膜を電気伝導性のある透明電極上に作った. この薄膜を作ってしばらくして紫外線を照射したところ, 薄く照射部分が青くなり, 1, 2日間でこの青色も消えた. しかししばらく放置したのちこの薄膜の全面に紫外線を照射したところ, 以前に照射したところが濃く着色してくるのを見いだした. すなわち数日前に作った画像がまた浮かび上がってきたわけである. この原因はスピンコーティング薄膜作成のときの原料に含まれている過酸化水素によるようである. すなわち空気中の紫外光効果により, 膜中の過酸化水素が分解する. すると光照射部でのフォトリソミック特性が

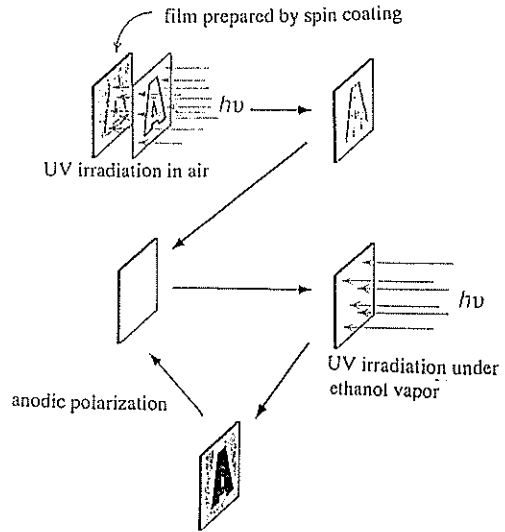


図5. 記憶効果の概要

増加し, 全体にエタノール雰囲気中で紫外光照射したとき, 前に光照射した部位が強く着色するのであろう. 画像を非常に簡単な原理で記憶させておき, しかもこの画像の出し入れも簡単にできる. 図5にこの記憶効果の概要を示す.

d. 光導波路とフォトリソミック現象を使用する超高感度センサー WO₃やMoO₃蒸着膜は存在するアルコールの種類, 濃度に依存してフォトリソミック現象を示して, 青色に着色する. この着色量からアルコールの分析も可能である. しかしその感度は従来のアルコールセンサーと比べて, 勝るものではないようである.

光の全反射を利用してレーザー光をガラス表面に走らせることのできる光導波路(Optical Wave Guide法)がオプトロニクスでは良く使われている. そこでこのOptical Wave Guide法(OWG)を用いてアルコールセンサーとしての超高感度化を試みてみた. 図6にその折りの方法の概略図を示す. ガラス上にK⁺ドープなどによりレーザー光を全反射する光導波路層をつくり, このOWG上にMoO₃などを蒸着して, 検出感度の向上を図った. OWG法を用いない場合に比較して, 数100倍は感度が増加した. また高温加熱による消色法と併用して, 多数回使用可能な超高感度アルコールセンサーも可能である.

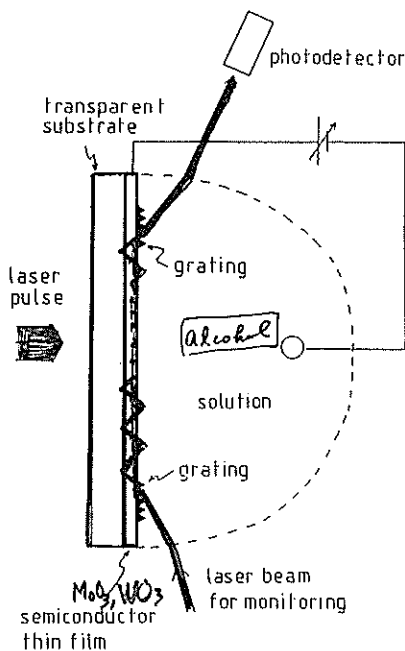


図6. MoO_3 , WO_3 のフォトエレクトロクロミズムとオプティカルウェーブガイド法を併用するアルコールセンサー

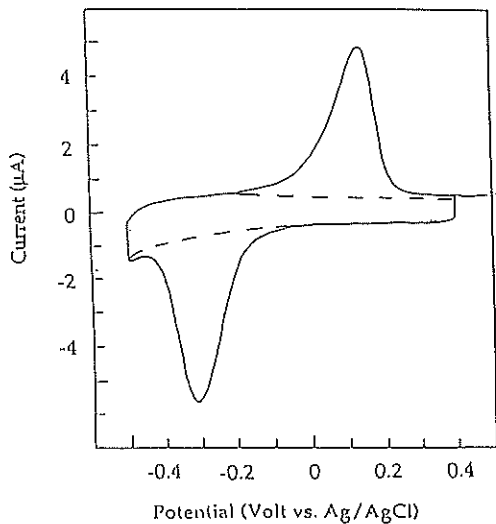


図7. アゾベンゼン誘導体単分子膜の電流電位曲線

MoO_3 膜上に例えば、グルコースをアルコールに変化できる酵素膜をつけることにより、新しいタイプのグルコースバイオセンサーも構築でき

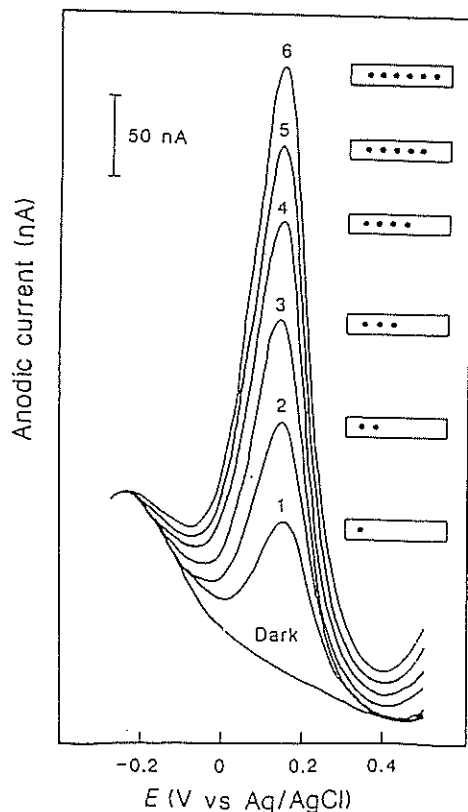


図8. アゾベンゼン単分子膜によるレーザーショット照射による効果

る。

2. 超高密度光メモリーへの試み アゾベンゼン単分子膜の光異性化反応の利用

有機物のフォトクロミック現象を利用した光情報記録の研究も多い。例えば、アゾベンゼン誘導体の場合、安定なトランス型を光励起とすると、吸収スペクトルの異なるシス型になる。しかしこの光異性化現象を光情報系に応用する場合の問題点はシス型が熱的に不安定であるため、時間とともに徐々にトランス型に戻ってしまうことである。

我々はアゾベンゼン誘導体をネサガラスの上に単分子膜状 LB 法でつけ、これを電極にして、光化学反応と電気化学反応を行ってみた。図7に電流-電位曲線を示す。-0.5 V ~ +0.4 V (vs. SCE) の電位領域では、トランス型は電気化学的に活性ではなかった (点線) が、例えば、一分間だけ光

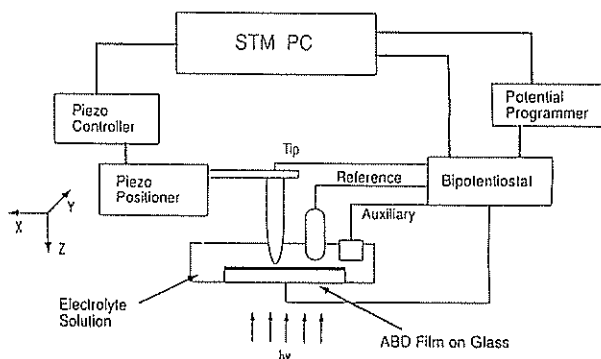


図9. 電気化学トンネル顕微鏡 (SECM) のチップを微小電極に用いた4電極方式による電気化学書き込み実験の模式図

照射をして光異性化させ、シス型とすると、大きな還元電流、そして酸化電流が観測された(実線)。このピーク電流の大きさは、光照射時間や光強度に比例した。しかし、1回のサイクルが終わると、光を当て続けていなければ、またもとのトランス型による点線になってしまった。この結果から、シス型が電気化学的に還元されやすく、また還元体(ヒドラゾベンゼン)は酸化されやすいこと、またその酸化生成物はもとのトランスアゾベンゼンであることがわかった。シス型は熱的に徐々にトランス型に戻ってしまうのに対し、ヒドラゾベンゼンは熱的に安定であり、またスペクトル的にもトランス型と異なるので光メモリー系として使えることがわかった。図8にはHe-Cdレーザー光のスポットをアゾベンゼンLB膜に一定の時間をあて、この情報をアノード電流ピークとして読みだしたときのようすを示す。

この光化学と電気化学のハイブリッド系は、短期記録と長期記録の両方に用いることができる。人間の脳には、短期記憶と長期記憶があるが、このアゾベンゼン系のような反応を用いると、人工的に人間の脳の記憶系をシミュレーションできるかも知れない。この光記憶の容量は光のスポット数で制限される。通常の半導体デバイスと同様に、光を集光できる限界から一平方センチメートル当たり 10^8 ビットが上限となろう。しかし、この方法においてはハイブリッド系の一方の電気化学反応を位置選択的に行わせることができれば、

この光の限界を越えることも可能となると考えられる。現在我々は、この局所的電気化学反応系として、走査型トンネル顕微鏡 (STM) の手法を導入することを試みている。図9に示すように、この系が成功すれば、 10^{12} ビットの記録系が構築できる可能性もある。

今後の課題と発展

ごく最近エレクトロスタティッククロミズムとでも命名したい現象をこのアゾベンゼン単分子膜系で見いだされている。これは、アゾベンゼン膜に光を照射し、シス型に変化させたのち、かなり高い酸化電位を加えると、電解電流は流れない(Faraday電流は流れない)のに、シス体がトランス体に戻ってしまう現象である。これも新しい現象であり、おもしろい応用を期待している。

以下の論文のところには上記 MoO_3 などの無機半導体薄膜を用いるフォトエレクトロクロミズムの成果とアゾベンゼン誘導体単分子を用いる新しい光機能素子に関連する論文をまとめておいたが、そのほか TiO_2 光触媒系を用いるがん治療への応用研究についても加えてある。光界面現象はますます関連する分野を広げてゆこう。

発表論文リスト

- 1) Z.F. Liu, K. Hashimoto and A. Fujishima: Photoelectrochemical Information Storage Using an Azobenzen Derivative. *Nature*, **347**, 658-660 (1990).
- 2) J. N. Yao, B. H. Loo, K. Hashimoto and A. Fujishima: Photochromic and Electrochromic

- Behavior of Electrodeposited MoO₃ Thin Films. *J. Electroanal. Chem.*, **290**, 263-267 (1990).
- 3) Z. F. Liu, B. H. Loo, K. Hashimoto and A. Fujishima: A Novel Photoelectrochemical Hybrid "One-Way" Process Observed in the Azobenzene System. *J. Electroanal. Chem.*, **297**, 133-144 (1991).
 - 4) J. N. Yao, B. H. Loo, K. Hashimoto and A. Fujishima: Photochromic Characteristics of Mixed WO₃-MoO₃ Thin Films in Alcohol Vapors. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **95**(5), 554-556 (1991).
 - 5) J. N. Yao, B. H. Loo, K. Hashimoto and A. Fujishima: Photo-Enhancement of Electrochromism in MoO₃ Thin Films. *Ber Bunsenges. Phys. Chem.*, **95**(5), 557-559 (1991).
 - 6) Z. F. Liu, K. Hashimoto and A. Fujishima: Thermal *cis-trans* Isomerization Kinetics of an Azo Compound in the Assembled Monolayer Film: An Electrochemical Approach. *Chem. Phys. Lett.*, **185**(5, 6), 501-504 (1991).
 - 7) J. N. Yao, K. Hashimoto and A. Fujishima: Photochromism Induced in an Electrolytically Pretreated MoO₃ Thin Film by Visible Light. *Nature*, **355**(6361), 624-626 (1992).
 - 8) Z. F. Liu, K. Morigaki, T. Enomoto, K. Hashimoto and A. Fujishima: Kinetic Studies on the Thermal *cis-trans* Isomerization of an Azo Compound in the Assembled Monolayer Film. *J. Phys. Chem.*, **96**(4), 1875-1880 (1992).
 - 9) Z. F. Liu, K. Hashimoto and A. Fujishima: Difference between the Electrochemical Reductivities of *trans* and *cis* Isomers of an Azo Compound in the Assembled Monolayer Film. *J. Electroanal. Chem.*, **324**, 259-267 (1992).
 - 10) R. Cai, Y. Kubota, T. Shuin, H. Sakai, K. Hashimoto and A. Fujishima: Induction of Cytotoxicity by Photoexcited TiO₂ Particles. *Cancer Res.*, **52**, 2346-2348 (1992).
 - 11) R. Cai, K. Hashimoto and A. Fujishima: Conversion of Photogenerated Superoxide Anion into Hydrogen Peroxide in TiO₂ Suspension System. *J. Electroanal. Chem.*, **326**, 345-350 (1992).
 - 12) J. N. Yao, B. H. Loo, K. Hashimoto and A. Fujishima: Photochromic Response of Vacuum-Evaporated Nb₂O₅ Thin Films in Ethanol Vapor. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **96**(5), 669-701 (1992).
 - 13) A. Fujishima, R. X. Cai, J. Otsuki, K. Hashimoto, K. Itoh, T. Yamashita and Y. Kubota: Biochemical Application of Photoelectrochemistry-Photokilling of Malignant Cells with TiO₂ Powder. *Electrochimica Acta*, **18**(1), 153-157 (1993).
 - 14) E. Kikuchi, K. Iida and A. Fujishima: Photochromism and Photoelectrochemistry of Amorphous and Polycrystalline WO₃ films. *J. Electroanal. Chem.*, **351**, 105-114 (1993).
 - 15) K. Morigaki, Z. F. Liu, K. Hashimoto and A. Fujishima: Azobenzene Derivative Langmuir-Blodgett Films Deposited on Thiol Monolayer. Photoelectrochemical Study. *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, submitted.
 - 16) K. Morigaki, Z. F. Liu, K. Hashimoto and A. Fujishima: Inverted Redox Reactions of Azobenzene Derivative Induced by Photochemical Isomerization. *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, submitted.