

氏名（本籍地）	Francesca Pincella（イタリア共和国）
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	博甲第6845号
学位授与年月日	平成26年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	数理物質科学研究科
学位論文題目	

2D array of metallic nanoparticles : optical characterization and applications as photochemical reactor and SERS-based sensor
(金属ナノ粒子配列: 光学評価、光化学リアクター及び SERS 型センサーへの応用)

主査	筑波大学教授 工学博士 三木 一司
副査	筑波大学教授 工学博士 伊藤 雅英
副査	筑波大学教授 博士(工学) 竹内 正之
副査	物質・材料研究機構 グループリーダー 博士(工学) 宮崎 英樹

論 文 の 要 旨

本論文では、金属ナノ粒子配列の光学評価から特異的な光学特性を明らかにし、光化学リアクター及び表面増強ラマンセンサーへ応用する研究を行った。特に以下の2点で成果をあげている。

(1) 光化学リアクターへの応用

常温で光エネルギーのみを利用し、環境への負荷も少ない光触媒技術は、太陽エネルギーの水素エネルギーへの変換技術や環境問題解決の切り札として大変注目されている。1980年、二酸化チタンにより、紫外線照射下で水が完全分解できることが明らかになると、水を完全分解するための光触媒研究が世界中で活発化した。しかしながら、光触媒技術を有効に活用するには、太陽光の約43%を占める可視光を効果的に利用できる高い可視光活性を持った触媒の開発が必要である。先行研究は、大きく二酸化チタンの改良研究と、二酸化チタン以外の可視光応答型光触媒材料の研究に分かれる。しかしながら、いずれも十分な性能は得られていないのが現状である。本論文では、直径36nmの金ナノ粒子をアルカンチオール分子で表面修飾した構造を用いることで導電性基板上に近接場光を用いたモデル光触媒構造を作製した。

金ナノ粒子間の間隙には、光輝度が強いホットスポットと呼ばれる部分があり、集光したレーザー光と同様に非線型現象が生じるため、可視光の光子二個から紫外光に相当する光励起を起こすことが可能となる。36nmの金ナノ粒子配列の共鳴波長は756nmであり、この二光子励起は、二酸化チタン(アナターゼ型、実測バンドギャップ 371nm)を光触媒として活性化させることが可能であり、ホットスポットと二酸化チタン光触媒を如何に近づけて固定するかが性能向上のポイントであった。本論文では、疎水性と親水性の性質の異なる結合部位を有する界面活性剤分子、具体的にはトリメキシオクチルシラン(TMOS)分子を用いることで、触媒の固定化を実現した。TMOS分子は1 nm程度の分子層を形成し、疎水性部位が金ナノ粒子表面に固定化され、親水性部位が二酸化チタンを結合する足場となる。本研究では、直径3.5nmの大きさの二酸化チタン微粒子を結合することで、二酸化チタン薄膜層を形成させた。作製した光触媒の触媒活性を評価するために、メチレンブル

一の光触媒的分解反応を行った。基板上にメチレンブルーのメタノール溶液をドロップキャストし、溶媒の蒸発後、90 ° Cでアニールすることで、単位面積あたり2.6 nmol/cm²のメチレンブルーが担持されたサンプルを製作した。酸化チタン被覆金ナノ粒子二次元配列基板に加えて、比較として、金ナノ粒子二次元配列、酸化チタン、ITO基板を用いてメチレンブルーの光触媒反応を行った結果、紫外光(250-380 nm)、可視光(700 nm、半値幅 10 nm)照射条件において、期待通りに酸化チタン被覆金ナノ粒子二次元配列基板を可視光で励起した場合が最も高い触媒活性を示し、酸化チタン単独に比べて約7倍の光触媒活性を示した。この結果は、期待通りに金ナノ粒子二次元配列が二光子励起層として機能していることを示唆している。

(2) 表面ラマン増強効果型センサーへの応用

金属ナノ粒子配列はバイオセンサーや化学センサーの高感度化に使われる表面ラマン増強効果にも有力な新材料システムである。現在バイオセンサーとして医療で用いる事ができる技術として最も成功しているバイオセンサー技術はイムノクロマトグラフィー技術や電気化学的手法だが、検出する病原体によっては上手く適合しない事も多く、研究開発の途中段階でも使えるセンサー検出技術のある程度多様化したいとの要望がある。中間段階の検出方法としては非接触な光学的手法が望ましく、表面ラマン増強効果(SERS)検出法はその一案となる。

本研究では、医療・生物学分野で多用される 600nm 周辺で励起される色素分子をターゲットとして、表面ラマン増強効果の増強因子が大きな金属ナノ粒子二次元配列を設計・製造する。金属ナノ粒子としては、コア層に金、シェル層に銀層で覆った構造の Au@Ag コアシェル粒子を基本構造とした。Au@Ag は表面ラマン増強効果増強効果が期待できる。何れの粒子も緑からオレンジ色の範囲で局在表面プラズモン共鳴周波数が調整でき、600nm 周辺で励起する生物学用汎用色素の励起が可能である。金単独のナノ粒子は粒径 10nm で 600nm 周辺の共鳴周波数をとるのに対して、Au@Ag コアシェル粒子では粒径が大きくなると共鳴周波数がレッドシフトする効果と、銀層で覆う事によりブルーシフトする効果の両者がキャンセルする為に、粒径を大きくしても 600nm 周辺で共鳴周波数の調整が可能である。ラマン散乱断面積は粒子の半径の3乗に比例し、Au@Ag コアシェルで 30nm 程度の粒径にできれば散乱断面積が約 30 倍大きくなる。シェル層が銀である事から金に比較して桁違いの SERS 効果も期待できる。性能面の利点以外に、13nm 程度の粒径の金ナノ粒子は簡便で均一性の高い製造方法が確立されており、金ナノ粒子を核とした Au@Ag コアシェルは製造し易い利点もある。この様に、ラマン散乱断面積を意識したコアシェル粒子二次元配列の開発を目指し、(1) コアシェル構造のデザインにより、ラマン増強波長の調整と共に、大きなラマン散乱断面積を実現、(2)同構造の二次元配列化、(3) 同様に、ダブルシェル構造のデザイン、(4)得られたナノ粒子を用いてローダミン色素分子をターゲットとした表面ラマン増強効果の分光測定評価を行い、10⁷ 程度の増強因子を得ることに成功した。

審 査 の 要 旨

[批評]

本論文では、金属ナノ粒子を用いたプラズモニックスを進展させて、高輝度の近接場光源を実現し、高輝度光の非線形性を利用して可視光の二光子励起により紫外光相当の光触媒活性を実証した。光のナノテクノロジーに留まっていた近接場光が、現実の化学反応に利用できる事を実証している。又、金属ナノ粒子を用いたプラズモニックスは粒子間で生じる高い電磁場を活かして表面増強ラマンへと利用できる。これまで、金属ナノ粒子の粒径により金属ナノ粒子配列の共鳴波長を調整していた。しかし、ラマン散乱断面積は概ね体積に

比例する事から、粒径が大きいほど有利である。本論文では、金をコア、銀をシェルにしたコアシェル構造を用いることにより粒径と共鳴波長を独立に調整できる事を実証した。この実証も、金属ナノ粒子プラズモニクスが化学・バイオセンサーとして現実の利用が可能な事を示したものである。本論文では、物理的概念を実証する為に、無機化学合成にかなりの労力を費やしており、物理的な概念を、生物や化学へ繋ぐ境際研究を行い、生物や化学の分野へ波及できている点も評価できる。

以上の点で本論文は高い価値を持つと評価する。

〔最終試験結果〕

平成26年2月19日、数理物質科学研究科学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。