

整理番号	H27-J-066	報告者氏名	高橋幸奈
------	-----------	-------	------

研究課題名
銀ナノプレートを用いたセンシングデバイスの高性能化

<代表研究者> 機関名：九州大学大学院工学研究院応用化学部門 職名：助教 氏名：高橋幸奈

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

形状異方性を持つ金属ナノ粒子である銀ナノプレートを利用したバイオセンシングデバイスの設計を目的とした。形状異方性金属ナノ粒子は、アスペクト比によってプラズモン吸収波長を制御可能であり、周囲媒体の屈折率変化検出感度が球状金属ナノ粒子よりも高いことが知られているが、従来、コロイド保護剤の生体に対する毒性や、粒子の熱力学的安定性の問題から、実用に耐えうる性能を実現していなかった。本申請課題では、形状異方性金属ナノ粒子として銀ナノプレートを用いて、(1) 安定性向上のために、生体に対して無毒で、熱力学的に安定な酸化チタンによる表面修飾処理を施し、(2) 高感度化のために組織化状態（会合状態）を制御することによって、高性能センシングデバイスの開発を目指した。

金シェルを施した銀ナノプレートを担当した基板に、薄層酸化チタンをディップコート法で被覆することで耐熱性を向上することに成功した。また、スプレーパイロリシス法を組み合わせることで、耐腐食性も向上することに成功した。酸化チタン被覆は十分に薄いため、安定性向上後であっても周囲媒体の屈折率変化を高感度に検出可能であることを明らかにした。

また、銀ナノプレート担当基板の高感度化に、実験的/理論的アプローチの両面から取り組んだ結果、高感度な組織化状態（会合状態）を明らかにすることに成功した。得られた知見を実際のデバイスとして実現するために、コロイドを用いたボトムアップ手法で、大面積に渡って組織化状態（会合状態）を制御する手法として、Langmuir-Blodgett 法が利用できる可能性を示した。

さらに、高性能な銀ナノプレートを用いたセンシングデバイスの開発を通して得られた知見を元に、発展的展開として、局在表面プラズモン共鳴の効果的な活用を可能にするための指針を得ることで、センシングデバイスにとどまらず、各種の光エネルギー変換デバイスへ銀ナノプレートが展開できる可能性について示した。

< 研究発表 (口頭、ポスター、誌上別) >

・ 口頭発表

1. ○Yukina TAKAHASHI

"Anisotropic Metal Nanoparticles for Photoelectrochemical and Sensing Devices"

Japanese-Chinese Symposium on Photochemistry and Biochemistry

上海, 2015. 10. 20 (※招待講演)

2. ○高橋幸奈

"顔料としても利用される金属ナノ粒子のプラズモン共鳴に基づく発色特性"

第 54 回セラミックス基礎科学討論会

佐賀, 2016. 1. 7 (※招待講演)

3. ○高橋 幸奈, 古川喜崇, 石田拓也, 山田 淳,

"プラズモン誘起電荷分離による空間選択的ピロール重合法の開発"

2016 年 電気化学会第 83 回大会

大阪, 2016. 3. 31.

・ 発表論文

4. Y. Takahashi, * K. Suga, T. Ishida, S. Yamada *

"Thermal and Chemical Stabilization of Silver Nanoplates for Plasmonic Sensor Application"

Analytical Sciences, **32**, 275 – 279 (2016).

5. J. You, Y. Takahashi, K. Leonard, H. Yonemura, S. Yamada *

"Influence of Space Arrangement of Silver Nanoparticles in Organic Photoelectric Conversion Devices"

Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, **332**, 586 – 594 (2017).

6. T. Ishida, Y. Tachikiri, T. Sako, Y. Takahashi, * S. Yamada *

"Structural Characterization and Plasmonic Properties of Two-Dimensional Arrays of Hydrophobic Large Gold Nanoparticles Fabricated by Langmuir-Blodgett Technique"

Applied Surface Science, **404**, 350 – 356 (2017).

・ 解説記事

7. 高橋幸奈, 山田 淳,

"プラズモニック金属ナノ粒子の光アンテナ効果を利用した高効率光エネルギー変換システムの開発"

化学工業, in press.

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

<研究の目的>

高齢化社会を背景に年々高騰する医療費が国の財政を圧迫する中、病理診断を安価でかつ高感度を実現するセンシングデバイスの開発が望まれている。金属ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴を用いたセンシングデバイスは、これまでも医学応用で用いられてきた。検出に大がかりな装置を必要とせず、色の変化という分光的手法で簡便に検出できるというメリットがあるためである。従来は、主に金ナノ粒子が用いられてきたが、金ナノ粒子の共鳴波長は、520 - 600 nm 程度であり、たとえば赤血球等の吸収波長と重なってしまうため、血液検査に用いる場合はあらかじめ赤血球を取り除いておくという操作が必要になる。簡便かつ安価な測定法として、生体透過性の高い近赤外域の波長でのセンシングが望まれていた。そこで、本申請課題では、形状異方性を持つ金属ナノ粒子である銀ナノプレートを利用したバイオセンシングデバイスの設計を目的とし、研究を行った。形状異方性金属ナノ粒子は、アスペクト比によって可視から近赤外域に渡って吸収波長を制御可能であり、球状金属ナノ粒子に比べて周囲媒体の屈折率変化検出が高感度であるという特長があるが、従来、コロイド保護剤の生体に対する毒性や、粒子の熱力学的安定性の問題から、実用に耐えうる性能を実現していなかった。本申請課題では、(1)安定性向上のために、生体に対して無毒で、熱力学的に安定な酸化チタンによる表面修飾処理を施し、(2)高感度化のために銀ナノプレートの組織化状態（会合状態）を制御することによって、ボトムアップ手法で高性能センシングデバイスの開発を目指した。

<結果と考察>

1. 銀ナノプレートの安定性向上

上記の通り、銀ナノプレートは、周囲媒体の屈折率変化検出が高感度であるため、センシングデバイスへの応用が期待されるが、熱力学的に不安定であり、加熱や光照射でより安定性の高い球状銀ナノ粒子へと変形してしまい、形状異方性に基づく様々な有用な特性を有効に活用するのが困難である。また化学的安定性も低く、溶媒やハロゲンイオンによる腐食も起きるといった欠点がある。これを改善することで、銀ナノプレートの、実用性の高いセンシングデバイスへの応用を可能にする技術の確立を目指した。

これまでに、銀ナノプレート同様に形状異方性金属ナノ粒子である金ナノロッドにおいて、ディップコート法で薄層酸化チタンを被覆することで、耐熱性を向上させることに成功している(Anal. Sci. 2013)。しかし、酸化チタン被覆時の溶液には塩化チタンに起因する塩化物イオンが含まれているため、銀ナノプレートは、そのままでは塩化物イオンによって腐食される。そこで、金シェルを施した銀ナノプレートを用いることで薄層酸化チタンの被覆を可能にした。ガラス基板上にポリカチオンを修飾し、クエン酸で保護されて負に帯電した金シェル銀ナノプレートコロイド溶液中に浸漬することで、静電吸着法により銀ナノプレートを基板上に担持した。その上から剛直な薄層酸化チタンをディップコート法で被覆することにより、耐熱性が向上することを明らかにした。しかし、ディップコート法のみによる薄層酸化チタン被覆では、ヨウ化物イオンに対する安定性は得られないことがわかった。そこでさらに、スプレーパイロリシス法を組み合わせ、被覆する酸化チタンに緻密性を付与することで、耐腐食性の向上も同時に実現することに成功した。なお、酸化チタン被覆は十分に薄いため、被覆後であっても、金ナノロッドや、従来法であるコロイドリソグラフィ法で作製した銀ナノプレートよりも、周囲媒体の屈折率変化を高感度で検出可能であることを明らかにした。得られた研究成果は、国際シンポジウムの招待講演および国際誌への投稿論文として発表した（研究成果1,4）。

本研究を通して得られた銀ナノプレートの安定性向上に関する知見は、センシングデバイスへの応用にとどまらず、銀ナノプレートを着色剤として捉えた際もその応用範囲を広げるのに有用な技術であるといえる。この研究成果について、国内学会の招待講演で発表を行った（研究成果2）。

2. 銀ナノプレート担持基板の高感度化の検討

上述の通り、銀ナノプレートは、球状銀ナノ粒子や、金ナノロッドに比べて高感度なセンシング特性を有するが、球状の場合に比べて、基板への固定化による検出感度の低下が著しいことが知られている。センシングデバイスとして応用を考えた場合、取り扱いの簡便さを考えれば、銀ナノプレートの基板への固定化は不可欠である。そこで、高感度を保持した状態で銀ナノプレートを基板へと担持する手法について検討を行った。

まず、ポリカチオンを修飾したガラス基板を、クエン酸で保護されて負に帯電した銀ナノプレートコロイド溶液中に浸漬することで、静電吸着法により銀ナノプレートを基板上に担持した。このとき、担持量を浸漬時間によって制御した。周囲媒体の屈折率変化検出感度の担持量依存性を調べた結果、銀ナノプレートの担持量が多い方が、高感度にセンシングが可能であることがわかった。これは、球状銀ナノ粒子の場合では見られなかった傾向である。この理由を明らかにするために、境界要素法でシミュレーションを行った。その結果、担持量が増えるにつれ、銀ナノプレート同士が折り重なることによって、担持基板から離れることによる効果と、銀ナノプレートのエッジ同士が向かい合った状態で固定化された際に粒子間に生じるカップリングモードに起因したホットスポットの効果の両方によって高感度化が起きている可能性が高いことを明らかにした。この成果は、銀ナノプレートをセンシングデバイスとして応用する際、実用的でかつ高感度な銀ナノプレート担持基板を設計するための知見として大変重要な結果である（国際誌への投稿論文準備中）。

さらに、コロイドを用いたボトムアップ手法で、大面積に渡って組織化状態（会合状態）を制御する手法を確立するために、Langmuir-Blodgett (LB)法による単層粒子膜作製法の開発を行った。LB法は、大面積に渡ってナノレベルで均一な組織化状態を制御するために有用な手段である。系を確立するにあたり、モデル材料として、取り扱いが比較的容易な球状金ナノ粒子を用いてLB法による単層ナノ粒子膜の作製を試みた。球状金ナノ粒子のLB法による単層ナノ粒子膜の作製自体はこれまでも報告があるが、いずれも粒径は20 nm以下であった。LB法では、水面に粒子を展開する必要があるため、用いる粒子は疎水性である必要があるが、大粒径の疎水性金ナノ粒子を安定かつ大量に作製するのが困難であったためである。近年、我々は、直径50 nmまでの大粒径の疎水性金ナノ粒子を安定かつ大量に合成する手法の確立に成功し、報告している(Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., 2015)。そこで、この手法で合成した疎水性金ナノ粒子を用いてLB法による単層粒子膜の作製を試みた。オクタデカンチオール保護金ナノ粒子をクロロホルムに分散させ、水面に展開して圧縮した後に、任意の圧力の時に基板に転写することで金ナノ粒子膜を得た。その結果、転写時の表面圧によって担持量が制御可能であることがわかった。また、圧縮していくと、そのままでは最密充填に到達する前に、金ナノ粒子膜が崩壊してしまうことがわかった。これは、保護剤に用いているオクタデカンチオールが強い疎水性を示すため、疎水性相互作用によって粒子の集合体が剛直なドメインを形成し、密な膜を形成するための再配列を阻害していることが原因であると推察された。そこで、展開補助剤としてポリエチレングリコールを添加したところ、疎水性相互作用が緩和して粒子ドメインの再配列が可能になり、最密に充填した単層粒子膜が得られることを明らかにした。さらに、用いる疎水性金ナノ粒子の粒径を15, 30, 50 nmと変化させることで、得られた単層粒子膜の局在表面プラズモン共鳴波長を制御できることも示した。得られた成果は、投稿論文として国際誌に発表した（研究成果6）。

本実験を通して確立した単層金属ナノ粒子膜作製技術は、ボトムアップ手法で大面積に渡って、効果的な組織化状態（会合状態）を、ナノレベルで制御するために有用な技術であり、銀ナノプレートにも応用可能である。つまり、高感度なセンシングを可能にするための設計指針が、実験的/理論的に得られた銀ナノプレートを、実用レベルのデバイスとして応用可能にする技術につながる成果であると言える。

3. 局在表面プラズモン共鳴の効果的な活用

前項までに述べてきたとおり、銀ナノプレートを用いた高性能センシングデバイスの開発を目指して様々なアプローチで研究を行ってきた。その結果、銀ナノプレートの熱的・化学的安定性の向上に成功し、実用性を高めることに成功した。また、銀ナノプレートを、高感度な状態を維持したまま基板に固定化するための設計指針を、実験的／理論的に明らかにすることに成功した。さらに、それを大面積に渡ってボトムアップ手法で実現するために有用な知見を得ることに成功し、実用レベルのデバイスとしての応用につながる成果を得ることに成功した。そこで最後に、発展的展開として、ここまでの研究を通して得られた知見が、センシングデバイス以外にも応用できる可能性を模索した。

被覆する酸化チタンの厚さによって、局在表面プラズモン共鳴に基づく効果が異なることを、酸化チタン被覆球状銀ナノ粒子を組み込んだ有機薄膜太陽電池の光電流増強効果において明らかにした。有機薄膜太陽電池において、酸化チタンは電子輸送層として用いられるが、薄層酸化チタン被覆銀ナノ粒子を、電子輸送層に埋め込んだ場合よりも、光活性層に組み込んだ方が、局在表面プラズモン共鳴による光アンテナ効果に基づく光電流増強効果が大きいことを、実験と理論計算の結果から明らかにした。得られた成果は、国際誌への投稿論文として発表した（研究成果5）。

さらに、局在表面プラズモン共鳴に基づく効果を高効率に利用するための設計についての検討も行った。色素と金属ナノ粒子の配置をナノレベルで制御するために、金ナノ粒子と酸化チタンを組み合わせた系において、プラズモン誘起電荷分離を利用して、高分子色素の光酸化重合を行うことで、最適な配置を実現する手法を確立した（研究成果3）。

これらの成果は、銀ナノプレートにも適用可能であると考えられるため、銀ナノプレートを用いたセンシングデバイスにとどまらず、各種光エネルギー変換システムとしても応用できる可能性を示しており、重要な知見であると考えられる（研究成果7）。