

令和 4 年 6 月 9 日現在

機関番号：35303

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05221

研究課題名(和文) 金担持，銀担持チタン酸ナノシートを用いた蛍光増強薄膜の作製

研究課題名(英文) Development of fluorescence-enhance thin film using gold or silver supported onto titanate nanosheets

研究代表者

吉岡 大輔 (Yoshioka, Daisuke)

川崎医科大学・医学部・助教

研究者番号：40638318

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,900,000円

研究成果の概要(和文)：局在表面プラズモン共鳴を示す金担持，銀担持チタン酸ナノシートを作製し，蛍光たんぱく質の発光を強める薄膜の開発を目指し，ハロゲン化水素酸の添加などにより担持効率の最適化を行った。ハロゲン化水素酸の添加で担持効率の改善は見られたものの，薄膜化に至らなかった。一方で，添加効果の評価などから担持の反応機構を解明した。また，ナノシートの濃度や金属酸化物の懸濁量は少ないほうが担持効率が良くなることが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

液相合成チタン酸ナノシートは水分散性やシートの均一性が高い。本研究により，液相合成したチタン酸ナノシートに対する金属種の担持反応の機構を解明したことで，より多くの金属種の担持が行え，機能を付与したチタン酸ナノシートの開発が進展することが期待される。また，チタン酸ナノシートで酸化金，酸化銀を還元することで，ナノサイズの金粒子，銀粒子を合成する新たな方法を示した。

研究成果の概要(英文)：We aimed the development of fluorescence-enhanced thin film using gold- or silver-supported onto titanate nanosheets which had localized surface plasmon resonance. We studied the halide acid addition effects on supporting reaction. Addition of halide acid improved the efficient of supporting reaction using titanate nanosheets and metal oxide, but it was difficult to use for thin film. The other hand, we proposed the mechanism of metal supporting reaction between titanate nanosheets and metal oxide. We found that the relation between the efficiency of supporting reaction and the concentration of titanate nanosheets and suspended amount of metal oxides.

研究分野：無機材料化学

キーワード：チタン酸ナノシート 金属担持 ハロゲン化水素酸 局在表面プラズモン共鳴 蛍光

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

液相合成したチタン酸ナノシートに対する金属種の担持方法はほぼ皆無の状態、我々の研究グループが開発したチタン酸ナノシート分散液に金属酸化物種を懸濁した状態で紫外線照射する方法のみであった。先行研究で、酸化金、酸化銀を用いることで局在表面プラズモン共鳴を示す金担持、銀担持チタン酸ナノシートを合成できることが分かっていた。

### 2. 研究の目的

様々な条件でチタン酸ナノシートへの金担持、銀担持を行い、また、ユーロピウム担持との条件との比較を行い、金属種の担持における反応機構を解明し、機構をもとに金、銀の担持が効率的に行われる方法について探求する。

### 3. 研究の方法

チタンテトライソプロポキシドとテトラエチルアンモニウムヒドロキシド水溶液から液相で合成したチタン酸ナノシート分散液に種々の濃度のハロゲン化水素(HF, HCl, HBr)酸水溶液を添加し、酸化金、酸化銀を懸濁した状態で紫外線を照射し、金担持、銀担持チタン酸ナノシートを作製した。作製した金担持、銀担持チタン酸ナノシートのUV-vis スペクトルを観測し、局在表面プラズモン共鳴に帰属される波長における吸光度の比較から金および銀の担持効率の評価を行った。

同様に、ハロゲン化水素酸を添加した状態で、酸化ユーロピウムおよび酸化テルビウムを用いて担持反応を行い、蛍光強度の比較から担持効率の評価を行った。

さらに、分散液中のチタン濃度が異なるチタン酸ナノシート分散液を用意し、金担持、銀担持を行い、吸光度の比較から担持効率の評価を行った。

### 4. 研究成果

#### I チタン酸ナノシートへの金担持、銀担持におけるハロゲン化水素酸の影響

チタン酸ナノシート分散液に、ハロゲン化水素酸(HX)水溶液を添加、希釈を行い、終濃度が[Ti] = 0.05 mol/L, HX = 0.018, 0.036 mol/Lになるように調整し、金担持を行った結果を図1に示す。

HXを添加していない条件では、ナノサイズの金粒子の局在表面プラズモン共鳴に帰属される530 nm付近の吸収は見られず、金担持がほとんど起こらなかった。HXを添加することで、530 nm付近の吸収が大きくなった。添加の効果はHXの濃度、種類によって変わり、濃度が高いほど担持効率が上がった。ただし、HBr添加では、濃度を高くすると白濁する。これは、Br<sup>-</sup>のイオンサイズが大きく、テトラエチルアンモニウムイオンとの静電的相互作用が強くなり、チタン酸ナノシートの分散を妨害したためと考えられる。同濃度のHX添加効果を比較すると、HF < HCl < HBrの順であり、ハロゲン化物イオンの還元力の強さとの相関がみられる。

銀担持に対して同様の条件で行った結果を図2に示す。

HBrでは効果がみられなかったものの、HF、HClが0.018 mol/L存在する状態で、ナノサイズの銀粒子の局在表面プラズモン共鳴に帰属される420 nm付近の吸収が増大した。また、添加効果はHF < HClであり、金担持での結果を支持する結果となった。

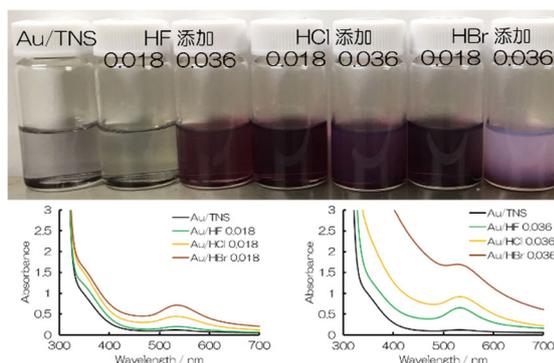


図1 チタン酸ナノシートへの金担持におけるハロゲン化水素酸の添加効果

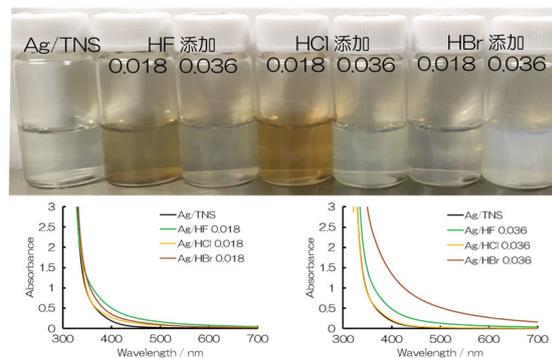


図2 チタン酸ナノシートへの銀担持におけるハロゲン化水素酸の添加効果

## II チタン酸ナノシートへのユーロピウム担持におけるハロゲン化水素酸の影響

チタン酸ナノシート分散液に、ハロゲン化水素酸 (HX) 水溶液を添加，希釈を行い，終濃度が  $[Ti] = 0.1 \text{ mol/L}$ ， $HX = 0.025, 0.050, 0.075 \text{ mol/L}$  に調整し，ユーロピウム (Eu) 担持を行った結果を図 3 に示す。

HX 添加なしおよび  $0.025 \text{ mol/L}$  添加では，Eu 担持 TNS の発光は見られなかったが， $0.050, 0.075 \text{ mol/L}$  存在下で得た Eu 担持チタン酸ナノシートは発光した。HF, HCl を添加した系では， $0.050 \text{ mol/L}$  から  $0.075 \text{ mol/L}$  への添加量の増加に伴い，発光強度の増加がみられた。HBr を添加した系では  $0.050 \text{ mol/L}$  と  $0.075 \text{ mol/L}$  とで，ともに強く発光した。チタン酸ナノシート分散液，Eu 担持チタン酸ナノシート分散液の蛍光スペクトルから，発光のピーク波長 ( $590, 615 \text{ nm}$ ) から  $\text{Eu}^{3+}$  による発光であると帰属できた。また，励起側の  $\text{Eu}^{3+}$  由来のピーク ( $390 \text{ nm}$ ) 強度が酸の種類，濃度によって変化しており，金担持，銀担持と同様に  $\text{HF} < \text{HCl} < \text{HBr}$  かつ濃度が高いほど効果が大きくなった。

金担持，銀担持および Eu 担持の結果から，チタン酸ナノシートへの金属担持の反応機構について，金担持を例に図 4 に提案する。

チタン酸ナノシートに紫外線が照射されることで，チタン酸ナノシートの価電子帯の電子が導電体へと励起される。励起電子が水溶液中の溶存酸素  $\text{O}_2$  を還元してスーパーオキシドアニオンラジカル  $\text{O}_2^{\cdot-}$  を生成し，正孔は水分子  $\text{H}_2\text{O}$  やヒドロキシオン  $\text{OH}^-$  を酸化してヒドロキシルラジカル  $\cdot\text{OH}$  を生成する。このとき，ハロゲン化物イオン  $\text{X}^-$  が存在すると，正孔による酸化が  $\text{OH}^-$  の時よりも促進されたと考えられる。これにより励起電子と正孔の再結合を抑制し，酸化金の還元が促進されたと考えられる。

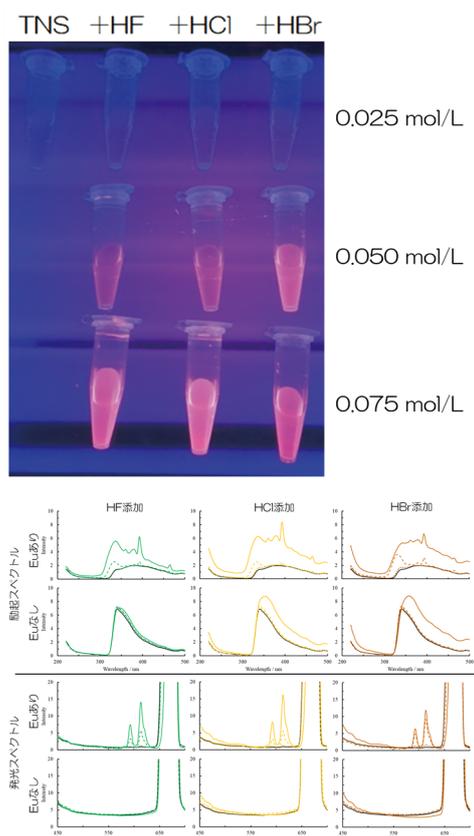


図 3 チタン酸ナノシートへのユーロピウム担持におけるハロゲン化水素酸の添加効果。短破線(---):  $0.025 \text{ mol/L}$ ，長破線(---):  $0.050 \text{ mol/L}$ ，実線(—):  $0.075 \text{ mol/L}$  の酸の存在を表す。

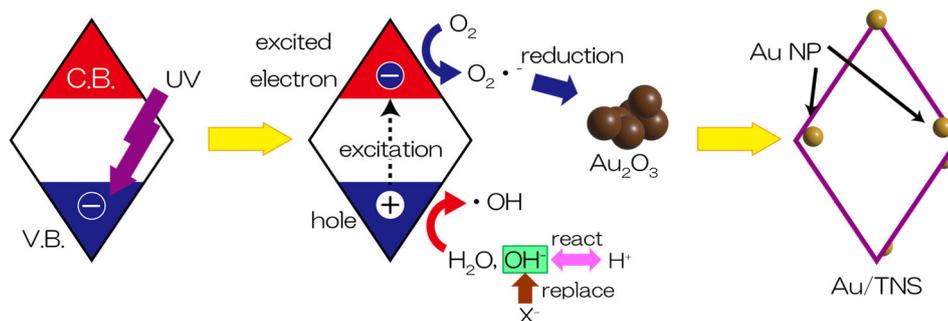


図 4 チタン酸ナノシートへの金担持について，考えられる反応機構

## III 金担持，銀担持に及ぼすチタン酸ナノシートの濃度の影響

金担持や銀担持に対するハロゲン化物イオンの添加効果は見られたが，改めて，チタン酸ナノシートの濃度や金属酸化物の懸濁量について検討を行った。

チタン酸ナノシートを液相合成し，希釈によりチタン酸ナノシートの濃度が異なる分散液を調製した。様々な濃度に調整したチタン酸ナノシート分散液，様々な質量の酸化金または酸化銀を懸濁し，紫外線を照射することで，局在プラズモン共鳴を示す金担持，銀担持チタン酸ナノシート分散液を作製した。

酸化金を 2.5 mg を懸濁し,  $[Ti] = 0.005, 0.01, 0.025, 0.05 \text{ mol/L}$  のチタン酸ナノシート分散液を用いて金担持を行ったところ(図 5),  $[Ti] = 0.005 \sim 0.025 \text{ mol/L}$  で赤紫に呈色し, ナノサイズの金粒子に帰属される局在表面プラズモン共鳴を示していた。 $[Ti] = 0.01 \text{ mol/L}$  で吸収が強くなり,  $[Ti] = 0.025 \text{ mol/L}$  では吸収は弱くなった。また,  $0.050 \text{ mol/L}$  は無色透明であった。

チタン酸ナノシートの濃度が高くなると, 分散液中で沈殿は起きていないものの, ナノシート同士が凝集に近い状態となり, 反応点が少なくなったと考えられる。

この結果を受け,  $[Ti] = 0.01 \text{ mol/L}$  のチタン酸ナノシート分散液に対して, 酸化金を 1.0, 1.4, 2.1, 2.6, 3.1, 3.4 mg 懸濁して金担持を行ったところ, いずれも局在表面プラズモン共鳴を示し, 2.6 mg で吸収が強くなった。

金担持の結果受け,  $[Ti] = 0.01 \text{ mol/L}$  のチタン酸ナノシート分散液に対して, 酸化銀を 0.5, 1.1, 1.4, 1.8, 2.2, 2.5, 2.7, 3.2 mg 懸濁して銀担持を行ったところ, 0.5, 1.1, 1.4 mg では分散液は無色透明であり, 1.8, 2.2, 2.5, 2.7 mg は黄に呈色し, ナノサイズの銀粒子に銀粒子に帰属される局在表面プラズモン共鳴を示していた。ただし, 2.2~2.7 mg では, 反応後 1~3 日程度は黄色を示すが徐々に黒色に変化していった。3.2 mg では反応直後から, 分散液は黒色となり局在表面プラズモン共鳴は見られなかった。

TNS 上に担持された金粒子は分散液中の溶存酸素に酸化されなかったが, 銀粒子は酸化されたと考えられる。酸化銀の懸濁量が多いほど, 黒色になりやすかったことから, 実際の銀の担持量が多いものの, 酸化銀に変化した量が多くなったと思われる。

局在表面プラズモン共鳴を示す金担持チタン酸ナノシートや銀担持チタン酸ナノシートのガラス基板への塗布を目指していたが, チタン酸ナノシートの濃度を高くすると担持の効率が落ちてしまうことなどから, 塗布に向けての最適化が行えなかった。

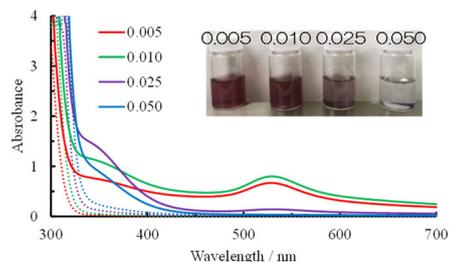


図 5 酸化金 2.5 mg を懸濁した状態で種々の濃度のチタン酸ナノシートで担持を行った結果。点線は担持を行っていないチタン酸ナノシートの吸収を表す。

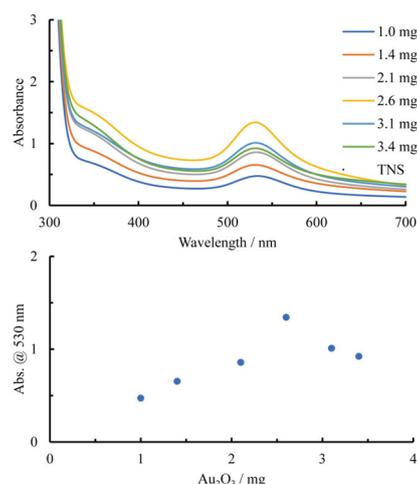


図 6 0.1 mol/L のチタン酸ナノシートを用いて, 種々の酸化金を懸濁して担持を行った結果。

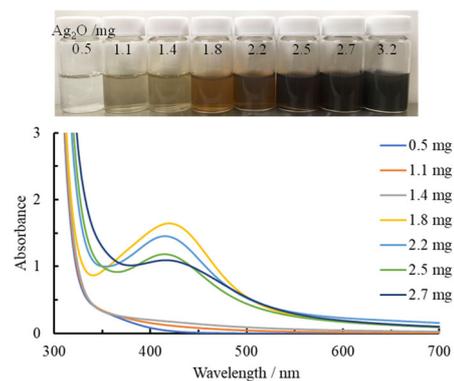


図 7 0.1 mol/L のチタン酸ナノシートを用いて, 種々の酸化金を懸濁して担持を行った結果。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 吉岡大輔
2. 発表標題 局在表面プラズモン共鳴を示す鱗片状ナノシートの水分散液
3. 学会等名 第5回KMSメディカルアークwithMTO
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉岡大輔, 西村泰光
2. 発表標題 チタン酸ナノシートへの金担持, 銀担持に及ぼすハロゲン化水素酸の添加効果
3. 学会等名 低次元系光機能材料研究会第9回サマーセミナー
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 三好桃佳, 加藤利喜, 吉岡大輔, 宮元展義
2. 発表標題 単分散ナノシートコロイドを用いた液晶層の発現
3. 学会等名 低次元系光機能材料研究会第9回サマーセミナー
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 三好桃佳, 加藤利喜, 吉岡大輔, 宮元展義
2. 発表標題 単分散ナノシートコロイドが形成する液晶相
3. 学会等名 令和元年度 第63回粘土科学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Daisuke YOSHIOKA, Yasumitsu NISHIMURA
2. 発表標題 Localized Surface Plasmon Resonance of Noble Metals Supporting onto Titanate Nanosheets
3. 学会等名 2019 Euroclay (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 吉岡大輔, 西村泰光
2. 発表標題 液相合成したチタン酸ナノシートへの金属担持に及ぼすハロゲン化物水素酸添加の効果
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関