

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月22日現在

機関番号：14501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22656178

研究課題名（和文） 局在プラズモン共鳴と分離多孔膜を組み合わせた新規メンブレンセンサーの創製

研究課題名（英文） Development of new membrane sensor with utilizing both localized Plasmon resonance and porous membrane

研究代表者

松山 秀人 (MATSUYAMA HIDETO)

神戸大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：50181798

研究成果の概要（和文）：金ナノ粒子を含有するメソポーラス薄膜の作製を行い、ナノ粒子の濃度を変化させることによりメソポーラス薄膜のナノ細孔構造の制御が可能であることを明らかとした。次に金ナノ粒子含有メソポーラス薄膜のプラズモン共鳴スペクトルに及ぼす配位子の影響について検討を加えた。金ナノ粒子の場合と同様に金ナノ粒子含有メソポーラス薄膜においても配位子交換に伴い、ピークがシフトすることが確認できた。この結果は薄膜がメンブレンセンサーとして応用が可能であることを示している。

研究成果の概要（英文）：Mesoporous silica membranes were prepared by incorporating Au nanoparticle. The meso-structures of the membrane were changed by cubic to lamella or hexagonal structures by changing the Au particle amounts. This means the meso-structures can be controlled by the particle amounts. The Plasmon resonances of the mesoporous silica membranes were changed by the change of ligands. This indicates the membrane with Au nanoparticle prepared in this work can be used as membrane sensor.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,700,000	0	1,700,000
2011年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	420,000	3,520,000

研究分野：膜工学

科研費の分科・細目：プロセス工学、化工物性・移動現象・単位操作

キーワード：メンブレンセンサー、プラズモン共鳴、メソポーラスシリカ、多孔膜、ナノ粒子

1. 研究開始当初の背景

膜分離技術は工業的な物質の分離精製のみならず、分析技術においても重要な役割を演じている。多くの場合、分析試料には分析阻害物質（色素、各種有機物等）が混在しており、これらが残存しているとそれに続く分

析の精度に大きな影響を及ぼす。これまで各種分析の前処理技術として、メンブレンフィルターが使用されてきた。しかし、従来使用されているメンブレンフィルターではサンプルの少量化および並列処理による高速化が難しく、これらの革新が望まれている。

そこで本研究では、少量化とハイスループット化を同時に達成すべく、分析素子を埋め込んだ多孔膜（メンブレンセンサー）の開発について検討を行った。

2. 研究の目的

メンブレンセンサーとして用いる分析素子埋め込み型多孔膜の開発には、次の二つの大きなハードルがある。

(1) どのような分析素子を如何に膜材料に埋め込むか？

(2) 分析素子の発信する情報を如何に読み出すか？

(1)の分析素子について、本研究では金ナノ粒子を用いる。金コロイドは、ある分子（あるいはコロイド）との相互作用によりその色が変わる。これは局在プラズモン共鳴と呼ばれ、入射光の振動電場と金微粒子表面の自由電子が、共鳴的に振動することに起因する。このプラズモン共鳴は微粒子周辺媒体の屈折率（誘電率）に大きく依存するため、特定成分のセンシングが可能となる。本研究ではナノ細孔の構造形成と同時に金ナノ粒子の合成を行い、そのまま分析素子として利用する。

(2)の「分析素子の発信する情報を如何に読み出すか？」という課題に対しては、膜材料としてメソポーラスシリカを用いることで解決を図る。最近になり、界面活性剤とゾル溶液からなる前駆体溶液から、様々な集合構造のメソ構造体が透明な薄膜として得られるようになった。このメソポーラスシリカ製多孔膜は、ナノ粒子合成のための均一なナノスケール区画化された空間を提供し、金属ナノ粒子の色調変化を捉えやすい透明性を有している。従ってセンサーとしての利用が可能である。しかも、分子ふるいとしての分離特性も有している (Matsuyama H. *et al.*, *Sep. Purif Technol.*, 2005, 44, 145.)。また我々の研究室では、既にメソポーラス材料の細孔内での金ナノ粒子の作製にも成功している。

以上のように、本研究では、金属ナノ粒子を埋め込んだ透明なメソポーラス薄膜を作製し、ナノ細孔構造と局在プラズモン共鳴を生かして、新規な高性能センサーの創製を目指した。

3. 研究の方法

(1) 金ナノ粒子の合成

有機溶媒中に安定に分散する金ナノ粒子を作製するため(2相合成)、Chlorauric acid 0.5g と Tetraoctylammonium bromide 1.6g を水/トルエン=25ml/32.5ml 混合溶液に溶かした。トルエン相に赤色が移った後、Triphenylphosphine 1.16gを加えトルエン相が白く濁るまで攪拌した。その後、Sodium

tetrahydroborate 0.7g を水 5ml に溶かしたものを加え 3 時間攪拌した。トルエン相を分離し水で洗浄し、トルエン相を減圧条件下で除去した。残った固体はさらに Sodium nitrite 水溶液、水/メタノール混合溶液、クロロフォルムで洗浄を行い、金ナノ粒子を作製した。

得られた金ナノ粒子の分析は XRD 測定および TEM 観察により行った。

さらに、クエン酸を安定剤として用いることにより、水相中で安定な金ナノ粒子の作製についても検討を加えた。0.01wt% HAuCl_4 水溶液と 1wt% tri-sodium citrate 水溶液を調製し、まず 0.01wt% HAuCl_4 水溶液 50ml を沸騰するまで加熱した。水溶液が沸騰している間に 1wt% tri-sodium citrate 水溶液を加え、この混合溶液の色の変化がなくなるまで沸騰させ続けた。

(2) 金ナノ粒子担持ガラスおよび金ナノ粒子含有メソポーラス薄膜の作製

ガラス板を過酸化水素水：硫酸=1：4の溶液で洗浄し、洗浄した板はすぐに 10wt% 3-aminopropyltriethoxysilane エタノール溶液に 10 分浸した。水で洗浄し乾燥後、水相中で作製した金ナノ粒子を含む水溶液に 2 時間浸した。この板を再び水で洗浄し金ナノ粒子担持ガラスを作製した。

また金ナノ粒子含有メソポーラス薄膜の作製は以下の通りである。TEOS 8.0ml と 1-Propanol 17.47ml を 5 分間攪拌し、この溶液に水 2ml と 1mol/l HCl 0.33ml の混合溶液を加え 60 分攪拌した。さらに 2-Butanol 8.75ml を加えて 30 分攪拌を行い、最後に CTAC を水 4.43ml に溶かしたものを加え 60 分攪拌を行った。この溶液に先に作製した Triphenylphosphine により安定化した金ナノ粒子を種々の濃度で分散させ、前駆体溶液を作製した。調整した前駆体溶液をガラス基板上に滴下し、2000rpm で 90 秒スピニングを行った。その後 100°C で 1 時間乾燥後 400°C で 1 時間焼成することで、金ナノ粒子含有メソポーラス薄膜を作製した。

(3) プラズモン共鳴の評価

得られた Triphenylphosphine により安定化した金ナノ粒子を種々の溶媒 (Diphenyl disulfide, Carbon disulfide, Dodecanethiol) に分散させ、そのプラズモン共鳴を UV スペクトルを測定することにより評価した。

また金ナノ粒子担持ガラスの場合は、水、Diiodomethane、Glycerol 中で、また金ナノ粒子含有メソポーラス薄膜の場合は Triphenylphosphine および Dodecanethiol 溶媒中でプラズモン共鳴の測定を行った。

4. 研究成果

(1) 金ナノ粒子の合成

Triphenylphosphine により安定化した金ナノ粒子について粒径を測定するために XRD 測定を行った。その結果を図 1 に示す。38° 付近を中心とするブロードなピークが確認できる。このピークの値を基に (1) 式の Scherrer の式を用いて粒径を算出した。

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

ここで D : 結晶子の大きさ (Å)、 λ : X 線の波長、 β : 回折線幅 (rad)、 θ : 回折角 (°)、K : 定数 (=0.9) である。

得られた粒径はおおよそ 2.1nm と算出され、確かにナノサイズの金粒子が形成できていることが確認された。

また図 2 には TEM 観察結果を示す。一次粒子径は数ナノ程度の粒子が観察された。従って XRD 測定の結果を基に Scherrer の式を用いて算出した粒径とこの観察結果はほぼ一致している。

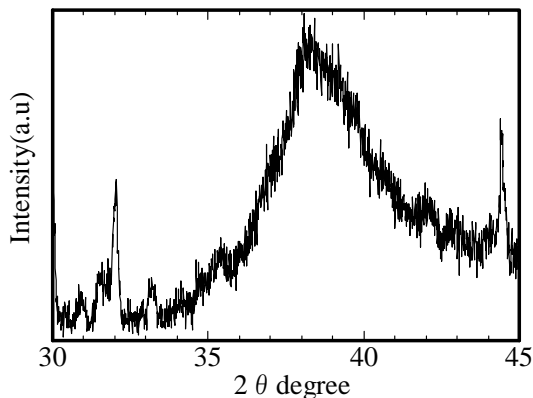


図 1 Triphenylphosphine により安定化した金ナノ粒子の XRD 測定結果

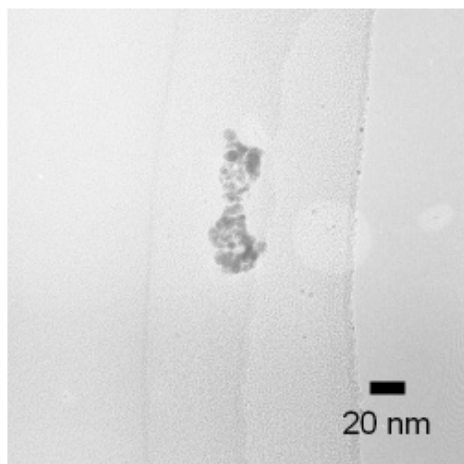


図 2 Triphenylphosphine により安定化した金ナノ粒子の TEM 観察結果

次に水相中でクエン酸を安定剤として用いることにより作製した金ナノ粒子について、その粒径に及ぼすクエン酸量の影響を明らかにするために、金ナノ粒子を分散させた水溶液のプラズモン共鳴を測定した。結果を図 3 に示す。用いるクエン酸の量が減少するにつれてピーク位置が長波長側にシフトしていることが分かる。これは、ナノ粒子の粒径が大きくなったためにプラズモンの共鳴する波長がより低エネルギーになったためと考えられる。

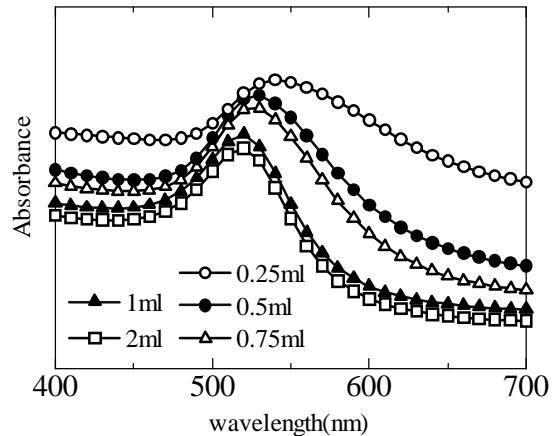


図 3 クエン酸で安定化した金ナノ粒子のプラズモン共鳴スペクトルに及ぼすクエン酸量の影響

(2) 金ナノ粒子含有メソポーラス薄膜の作製

種々の金ナノ粒子濃度の前駆体溶液を用いて、メソポーラス薄膜を作製した。得られた薄膜の XRD 測定結果を図 4 に示す。金ナノ粒子を添加しない場合には (1 1 1) 面、(2 0 0) 面および (2 1 1) 面に明確なピークが観察され、cubic 構造が形成されていることがわかった。0.5wt% 金ナノ粒子を混合した場合も同様なピークが観察されたことから、やはりこの場合も cubic 構造の形成が確認できた。しかし、金ナノ粒子を 1.0wt% 加えた場合には (1 0 0) 面にシャープなピークが観察されたことから lamella 構造かあるいは hexagonal 構造が形成されたと考えられる。さらに金ナノ粒子を 20wt% 添加した場合にはナノ構造を示すピークは観察されなくなった。このように添加する金ナノ粒子濃度を変化させることにより、メソポーラス薄膜のナノ構造の制御が可能であるという興味深い知見が得られた。また金ナノ粒子を含有するナノ細孔を有する薄膜の作製に成功したと言える。

(3) プラズモン共鳴の評価

まず Triphenylphosphine により安定化し

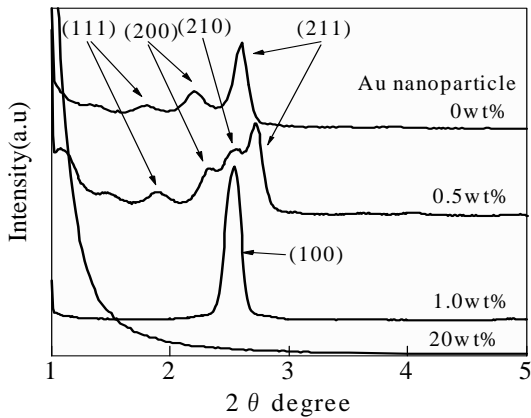


図4 金ナノ粒子含有メソポーラス薄膜のXRD測定結果

た金ナノ粒子の配位子を変化させることに伴うプラズモン共鳴の変化について検討を行った。種々の配位子交換によるUVスペクトルの変化を図5に示す。一般に、局在表面プラズモン共鳴によるUVスペクトルのピーク位置は電子密度の影響を受ける。電子吸引性の配位子がナノ粒子に配位するとピーク位置はレッドシフトし、逆に電子供与性の配位子が配位するとピーク位置がブルーシフトする。Dodecanethiolが配位した場合チオール基はTriphenylphosphineよりも電子吸引性が弱いためピークは低波長側にシフトした。また、Carbon disulfideの場合はC=S結合の分極が大きいために粒子表面の電子密度が低下し、ピークがややレッドシフトしている。さらに、Diphenyl disulfideの場合はナノ粒子表面の酸化によってチオレート基が形成され、粒子表面の電子密度が低下するため吸光度が大きくブルーシフトしている。このように金ナノ粒子の配位子を変化させることにより明確にピークがシフトすることが確認できた。これは配位子を認識するセンサーに応用できることを示している。

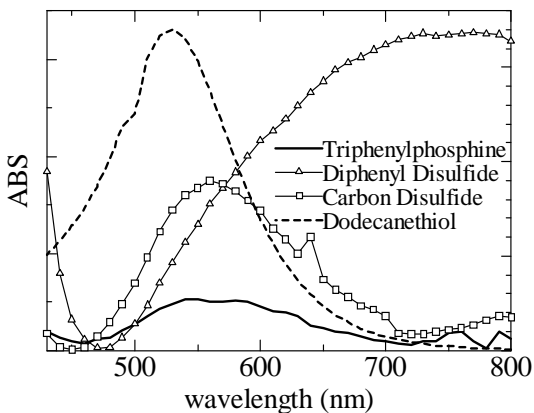


図5 プラズモン共鳴に及ぼす金ナノ粒子の配位子交換の影響

次に水相中で作製した金ナノ粒子をガラス板状に担持し、それを屈折率の異なる種々の溶媒に浸しプラズモン共鳴スペクトルを測定した。得られた結果を図6に示す。水(屈折率1.333)、glycerol(屈折率1.473)、diiodomethane(屈折率1.737)の順にピーク位置は高波長側にシフトした。これは溶媒の屈折率が大きくなるに従い、ピークがレッドシフトすることを示している。従って図5示されたように金ナノ粒子が粒子状であるばかりでなく、薄膜上に担持した場合においても、屈折率の異なる物質に対するセンサーとして使用できることを示している。

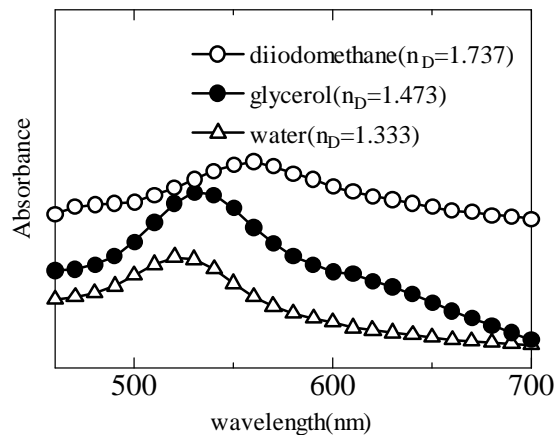


図6 ガラス上に担持した金ナノ粒子のプラズモン共鳴スペクトルに及ぼす溶媒の影響

最後に金ナノ粒子含有メソポーラス薄膜を用いて、配位子交換によるプラズモン共鳴の変化を検討した。得られたスペクトルの変化を図7に示す。図5に示された金ナノ粒子の場合と同様に、Dodecanethiolが配位した場合ピーク位置はブルーシフトした。このこ

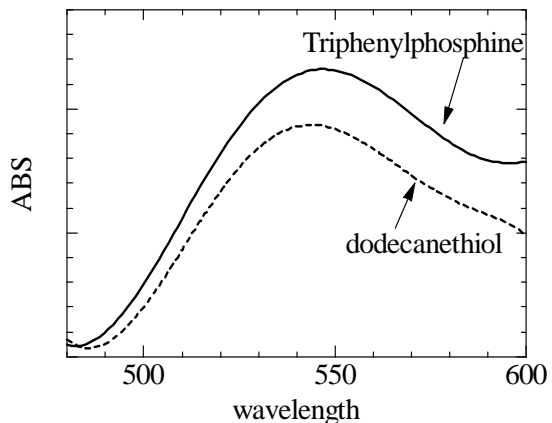


図7 金ナノ粒子含有メソポーラス薄膜の配位子交換によるプラズモン共鳴スペクトル変化

とから金ナノ粒子含有メソポーラス薄膜においても配位子交換によるスペクトル変化が得られることがわかった。この結果は金ナノ粒子含有メソポーラス薄膜がセンサーとして応用が可能であることを示唆している。

以上のように本研究では金ナノ粒子の作製及びセンサーへの応用を検討した。金ナノ粒子は2相中あるいは水中で作製できることを示した。また、作製したナノ粒子は周囲の状況に鋭敏に反応し電子状態が変化するためセンサーとして応用することが可能であることが示された。これらの機能はメソポーラス薄膜中やガラス板上にナノ粒子を担持した場合でも発揮されることが分かった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計0件)

〔学会発表〕(計0件)

〔図書〕(計0件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松山 秀人 (MATSUYAMA HIDETO)
神戸大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：50181798

(2) 研究分担者

大向 吉景 (OHMUKAI YOSHIKAGE)
神戸大学・大学院工学研究科・特命助教
研究者番号：20513542

曾谷 知弘 (SOTANI TOMOHIRO)
神戸大学・大学院工学研究科・技術専門職員
研究者番号：10397797

(3) 連携研究者

該当なし