

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 6 月 16 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25288063

研究課題名(和文)電気信号出力型ナノプラズモニック化学・バイオセンサ

研究課題名(英文) Direct Output of Electrical Signals from Nanoplasmonic Chemical Sensors and Biosensors

研究代表者

立間 徹 (Tatsuma, Tetsu)

東京大学・生産技術研究所・教授

研究者番号：90242247

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,100,000円

研究成果の概要(和文)：金属ナノ粒子の色変化から物質濃度を測る「LSPRセンサ」が知られている。我々が見出したプラズモン誘起電荷分離(PICS)と呼ばれる現象を利用し、このセンサから電気信号を直接取り出すことを可能にした。その結果、血液のように色や濁りのある試料の測定が可能となり、LSPRセンサの実用性が向上した。また、単一ナノ粒子からPICSに基づく電気信号を初めて取り出すことに成功し、ナノLSPRセンサへの道を開いた。電位走査型、散乱光測定型、波長可変型など、新たな機構のLSPRセンサを開発した。

研究成果の概要(英文)："LSPR sensors" are known to be used for chemical sensing based on color changes of metal nanoparticles. We developed LSPR sensors that output electrical signals directly, on the basis of plasmon-induced charge separation (PICS), which we found previously. The sensors can be applied to colored and turbid samples. We also succeeded to output electrical signals from a single nanoparticle. In addition, we developed potential-scanning, scattering-based, and wavelength-tunable LSPR sensors.

研究分野：化学

キーワード：局在表面プラズモン共鳴 金属ナノ粒子 化学センサ バイオセンサ プラズモン誘起電荷分離 光電気化学 電位測定 導電率測定

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 金属膜表面で発生する伝搬型の表面プラズモン共鳴 (Surface Plasmon Resonance, SPR) を利用した SPR センサは、表面近傍の屈折率変化に鋭敏に応答する。表面を選択性の高いレセプタで修飾することで、DNA センサ、免疫センサ、その他のバイオセンサや化学センサとして利用でき、創薬、医療、食品分析などに広く使われている。しかし装置が大型で高価である、といった課題もある。センサのマイクロ化も困難である。

(2) 一方、金属ナノ粒子などが示す局在表面プラズモン共鳴 (Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR) を利用した LSPR センサも、粒子近傍の屈折率に鋭敏に反応する (文献 )。SPR センサより、表面に近い領域の感度が高く、ナノ粒子ごとの応答を取得すれば、マイクロセンサとして利用できる。SPR センサと比べると小型で安価になると期待される。しかし、LSPR センサは SPR センサと異なり、試料の光吸収や光散乱 (色や濁り) により測定が妨げられてしまうため、血液や飲食物などの実サンプル測定には適さないという問題があった。

### 2. 研究の目的

そこで本研究では、我々が見出した「プラズモン誘起電荷分離」 ( Plasmon-Induced Charge Separation, PICS ) ( 文献 ) を利用し、LSPR センサの応答を直接、電気信号として出力することを目的とした。PICS は、LSPR を示す貴金属などのナノ粒子が半導体などと接触している場合に、ナノ粒子と半導体との界面で起こる電荷分離のことである。典型的な組合せは、金ナノ粒子と酸化チタンである。これらが接触しているとき、金ナノ粒子がプラズモン共鳴を示すような波長の光を照射すると、共鳴状態の金ナノ粒子から酸化チタンの伝導帯へと、電子が注入される。ナノ粒子は銀や銅、半導体は酸化亜鉛なども利用できる。我々は PICS を光電変換に応用したほか、可視光応答型の光触媒、光で色が変化する多色フォトクロミック材料など、種々の応用展開を行ってきた。本研究では、屈折率変化の検出に基づくセンサへの応用を図る。これにより、試料の色や濁りに妨げられることなく、測定が可能になると期待される。また、素子のマイクロ化も可能になると期待される。

### 3. 研究の方法

(1) PICS に基づいて電気信号を直接出力するタイプのセンサとして、3 種類のものがある。

(2) 1 つめは、電流応答型センサ ( アンペロメトリックセンサ ) であり、PICS を電流として出力するものである。ITO などの透明電極の上に酸化チタンを被覆し、その上に金ナ

ノ粒子を担持するなどして作用電極を作製する。白金などの対極とともに試料溶液に浸漬し、それらの電極を短絡させた状態で光を照射する。金ナノ粒子から酸化チタン伝導帯へ電子が注入されるに伴って流れる酸化電流を測定する。電流を継続的に流すためには、まず試料溶液が電解液である必要があり、また、たとえば金ナノ粒子と酸化チタンの組合せの場合、酸化チタンに電子を注入して失った電子を補給するための電子ドナーを含む必要がある。さらに、対極と、それから電子を受け取るための電子アクセプターも必要となる。

(3) 2 つめは、電位応答型センサ ( ポテンシオメトリックセンサ ) であり、PICS を電位変化として出力するものである。作用電極は電流応答型センサと同様に作製する。銀塩化銀電極などの参照電極とともに試料溶液に浸漬し、それらの電極間に生じる電位差 ( 電圧 ) を測定する。金ナノ粒子から酸化チタン伝導帯へ電子が注入されると、酸化チタンの電位は負にシフトする。この変化を測定する。試料溶液は電解液であることが望ましいが、電位差測定においては電流をほとんど流さないため、溶液抵抗は高くてもよく、したがって実質的に電解質をほとんど含まない試料溶液を測定することも可能である。

(4) 3 つめは、導電率応答型センサ ( コンダクタメトリックセンサ ) であり、半導体の導電率変化を出力とするものである。1 枚のガラス基板上に 2 つの電極を取り付け、それらを酸化チタンなどの半導体膜で被覆する。その膜の上に金ナノ粒子などを担持する。その上に試料溶液を載せた状態で 2 つの電極間にバイアス電圧を印加し、光を照射する。金ナノ粒子から酸化チタン伝導帯へと電子が注入されると、酸化チタンの導電率が上昇する。その結果、2 つの電極間に流れる電流は大きくなる。試料溶液が電解質を含む必要はない。

### 4. 研究成果

(1) 上記 3 つのタイプのうち、より実用的な電位応答型センサと、導電率応答型センサの開発を目指した。まずは従来型の光学応答型 LSPR センサ ( 図 1 ) と、電位応答型 LSPR センサ ( 図 2 ) の比較を試みた。

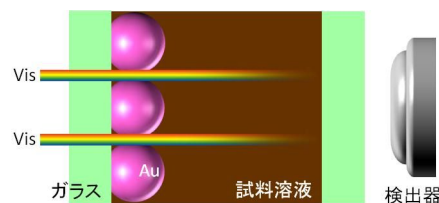


図 1 従来型 LSPR センサ

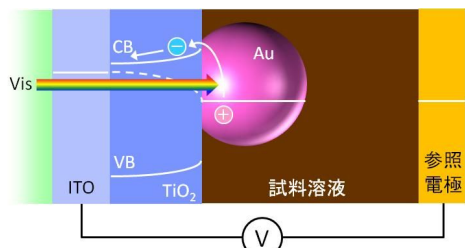


図2 電位応答型 LSPR センサ

(2) 電位応答型センサは、ITO 透明電極上に酸化チタンを成膜し、その上に金ナノ粒子を吸着・担持することによって作製した。作製したセンサの試料溶液中における開回路電位は、可視光を照射することで変化した。光電位応答の作用スペクトルの形状は、金ナノ粒子の吸収スペクトル（局在プラズモン共鳴吸収）に対応しており、試料溶液の屈折率を変化させると、ピークがシフトした。このことから、PICS に基づく電位応答を、電気信号として出力できることが明らかとなった。屈折率感度は、既存の LSPR センサよりやや低かったが、それは、酸化チタンとの接触の良い粒子ほど PICS 効率が高く、電位応答により大きく寄与するものの、酸化チタンとの接触が大きいことで、試料溶液の屈折率の影響を受けにくくなっているためと考えられる（図3）。

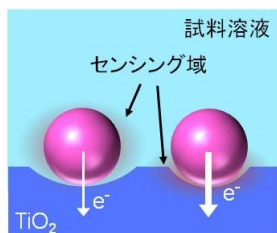


図3 金ナノ粒子と酸化チタンとの接触と電子移動、センシング域との関連

(3) 導電率応答型センサ(図4)も作製した。導電率応答型センサの場合、未被覆粒子では粒子どうしの接触により実質的に導電率が高くなりすぎて、酸化チタンの導電率変化を観測できないという問題が見られた。そこで、金ナノ粒子を酸化チタンの薄層で被覆して金@酸化チタンコアシェルナノ粒子とすることで、この問題を抑制できることがわかった。

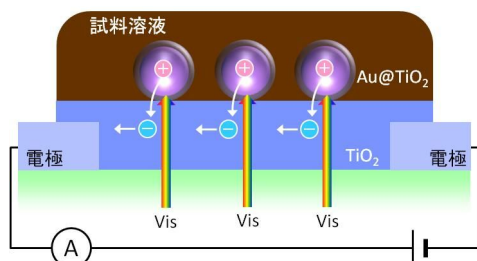


図4 導電率応答型 LSPR センサ

(4) 金@酸化チタンコアシェルナノ粒子を用いた導電率応答型 LSPR センサの感度は、従来型の LSPR センサと同等の感度を示した。これは、金ナノ粒子が酸化チタンで覆われているため、電子の振動が酸化チタン基板との界面に局在化せず、粒子全体に広がるためと推測された。そこで、このコアシェルナノ粒子を用いて電位応答型センサを作製したところ、やはりその感度は従来型と同等になることがわかった。それらの屈折率感度は 60 - 70 nm/RIU 程度である。

(5) これらの電位応答型 LSPR センサと導電率応答型 LSPR センサを用い、色と濁りのある試料としてコーヒーを用いて測定を行った。その結果、従来型 LSPR センサではプラズモン共鳴を正確に測定することができなかったが、電位応答型 LSPR センサや導電率応答型 LSPR センサを用いた場合には、プラズモン共鳴波長を測定することができ、屈折率変化に対する応答を測定できることがわかった。(1) - (5)に関する主要な成果は、発表雑誌論文の に記載されている。

(6) 市販の粒子や合成した粒子はしばしば、保護剤で被覆されているため、PICS の効率が低くなるという問題が起こる。屈折率感度の高いナノロッドの場合も、この問題が生じやすい。そこで、酸化チタンに担持した金ナノロッドの両端に金を析出させてナノダブルとすることにより、酸化チタンとの電氣的接触を改善でき、電氣的な信号を大きくできることがわかった（図5）。これに関する主要な成果は、発表雑誌論文の に記載されている。

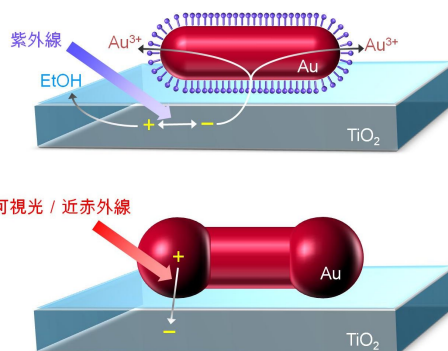


図5 金ナノロッドのナノダブル化による PICS 効率改善

(7) センサのマイクロ化を進めるにあたり、1 粒子の電位変化をケルビンプローブフォース顕微鏡 (KFM) により測定する手法を開発した。これにより、PICS にともなって金ナノ粒子から酸化チタンへと電子が移動しているということがナノレベルでも確認された（図6）。PICS に基づく電位信号を単一金ナノ粒子から得ることができ、ナノ LSPR センサへの道を開くことができた。これに関す



る主要な成果は、発表雑誌論文の に記載されている。

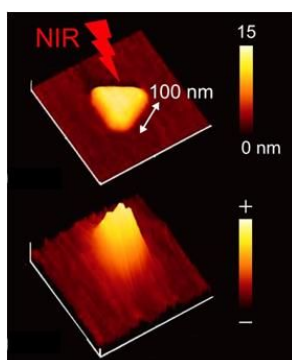


図6 KFMによる単一金ナノプレートのPICSの観察

(8) LSPR センサの研究を行ううち、従来のLSPRに基づく吸収ピーク(=透過ディップ)を測定する方法に対して、新たに、吸収ディップ(=透過ピーク)を測定する方法を着想し、これを試作した。従来のLSPRセンサはナノ粒子を単分散にすることが重要だが、新規センサでは逆に多分散とした。多分散な銀ナノ粒子を酸化チタン上に担持し、これに特定波長の強い光を照射すると、PICSに基づく銀ナノ粒子の酸化溶解が進行し、その波長において吸収ディップが形成される。このディップもピークと同様、屈折率の上昇に伴って長波長シフトする。これに基づくセンシングが可能であった。任意の波長でディップを作ることができる波長可変型LSPRセンサとして、試料溶液の吸収の弱い波長域で測定を行うことが可能である。屈折率感度は最大約360 nm/RIUであった。これに関する主要な成果は、発表雑誌論文の に記載されている。

(9) 金属ナノ粒子以外にも、LSPRを示すものがある。そこで、硫化銅ナノ粒子を用いてその屈折率感度について光学的な手法により調べた。その結果、第二生体光学窓と呼ばれる近赤外域でセンシングが可能であることがわかった。生体試料を対象としたLSPRセンサに有用であることがわかる。その屈折率感度は最大約600 nm/RIUであった。これに関する主要な成果は、発表雑誌論文の に記載されている。

(10) 屈折率感度が比較的優れているといわれる銀ナノキューブを用いてPICSを行うことを検討した。その際、約100 nm程度のサイズの銀ナノキューブを酸化チタンに担持すると、特殊な光学特性が観測された。具体的には、表側から光を照射すると、主に青色光を散乱、黄色光を反射、赤色光を透過し、裏側から照射した場合には、主に黄色光を散乱、青色光を反射、赤色光を透過することがわかった。これについて詳しく調べると、屈折率の高い酸化チタンでの反射光が入射光

と干渉して電場強度に分布ができ、粒子の場所によって共鳴のしかたが異なるため、上記のような光学特性が得られることがわかった。こうして得られた成果をもとに、全波長域で散乱強度の強い膜を作製し、透明映写スクリーンに応用できることを示した。また、銀ナノキューブに限らず、十分な高さ、基板との十分な接触面積などの特性を備えた粒子であれば、同様の性質を示すこともわかった。これに関する主要な成果は、発表雑誌論文の に記載されている。

(11) 本研究を進める中で、試料溶液の色や濁りの影響を受けにくくするもう一つの方法として、金属ナノ粒子の後方散乱スペクトルを利用することを着想した(図7)。これを試作し、センサ特性を評価した。その結果、このセンサも、試料の色や濁りに比較的影響されにくく、コーヒーなどの試料を測定できることがわかった。ナノ粒子の体積が大きい方が散乱強度が強く、またシリカ@金コアシェルナノ粒子を用いた場合にも散乱強度が強いことがわかった。その場合の屈折率感度は約280 nm/RIUであった。これに関する主要な成果は、発表雑誌論文の に記載されている。

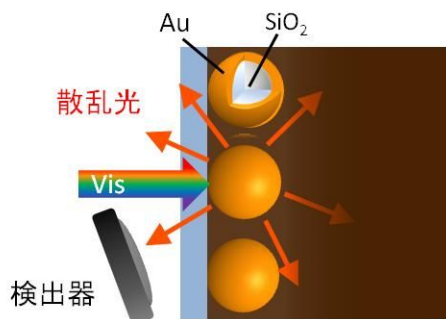


図7 散乱光測定型LSPRセンサ

(12) また、やはり本研究を推進する中で、電位走査型LSPRセンサを着想した。LSPRセンサは照射波長を走査して、共鳴波長を調べ、屈折率変化に伴う共鳴波長のシフトを測定するものである。一方、金属ナノ粒子の共鳴波長は、粒子の電子密度にも依存する。したがって、照射波長を一定として、金属ナノ粒子の電位を走査すれば、光吸収強度と電位との相関を知ることができ、「LSPRピーク電位」がわかる。試料溶液の屈折率が增大すれば、ピーク電位が負側にシフトすることがわかった。このピーク電位シフトから、屈折率を測定することが可能である(図8)。この手法を用いれば、大がかりな分光器を用いずに、安価で小型な半導体レーザーを用いて測定することができる。ナノロッドを用いることで、感度を高められることもわかった。また、ナノ粒子を2次元的に分布させて測定する場合、従来の方法では、粒子一つ一つについて波長を掃引し、スペクトルを取得する必要があった。一方この方法では、単一波長の

光を照射しつつ、透明電極全体の電位を走査すれば良いため、屈折率変化の2次元分布を比較的容易に取得できると期待される。これに関する主要な成果は、発表雑誌論文の1に記載されている。

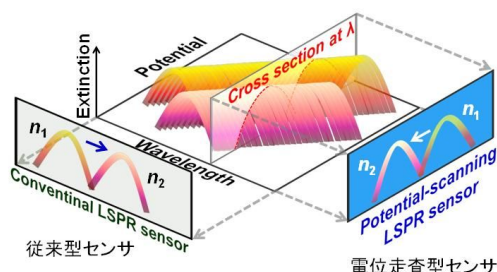


図8 電位走査型 LSPR センサの挙動

#### <引用文献>

- K. M. Mayer and J. H. Hafner, *Chem. Rev.*, **111**, 3828-3857 (2011)  
 Y. Tian and T. Tatsuma, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 7632-7637 (2005)

#### 5 . 主な発表論文等

##### [雑誌論文](計20件)

- H. Nishi, K. Asami, and T. Tatsuma, CuS Nanoplates for LSPR Sensing in the Second Biological Optical Window, *Opt. Mater. Express*, **6**, 1043-1048 (2016), 査読有り  
 DOI:10.1364/OME.6.001043  
T. Kawawaki, N. Shinjo, and T. Tatsuma, Backward-Scattering-Based Localized Surface Plasmon Resonance Sensors with Gold Nanospheres and Nanoshells, *Anal. Sci.*, **32**, 271-274 (2016), 査読有り  
 DOI:10.2116/analsci.32.271  
H. Nishi, S. Hiroya, and T. Tatsuma, Potential-Scanning Localized Surface Plasmon Resonance Sensor, *ACS Nano*, **9**, 6214-6221 (2015), 査読有り  
 DOI:10.1021/acs.nano.5b01577  
 K. Saito and T. Tatsuma, Asymmetric Three-Way Plasmonic Color Routers, *Adv. Opt. Mater.*, **3**, 883-887 (2015), 査読有り  
 DOI:10.1002/adom.201500111  
 L. Wu, H. Nishi, and T. Tatsuma, Plasmon-Induced Charge Separation at Two-Dimensional Gold Semishell Arrays on SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> Colloidal Crystals, *APL Mater.*, **3**, 104406 (2015), 査読有り  
 DOI:10.1063/1.4922935  
T. Tatsuma, Y. Katagi, S. Watanabe, K. Akiyoshi, T. Kawawaki, H. Nishi, and E. Kazuma, Direct Output of Electrical Signals from LSPR Sensors on the

- Basis of Plasmon-Induced Charge Separation, *Chem. Commun.*, **51**, 6100-6103 (2015), 査読有り  
 DOI:10.1039/C5CC01020A  
 E. Kazuma and T. Tatsuma, In-Situ Nanoimaging of Photoinduced Charge Separation at the Plasmonic Au Nanoparticle-TiO<sub>2</sub> Interface, *Adv. Mater. Interfaces*, **1**, 1400066 (2014), 査読有り  
 DOI:10.1002/admi.201400066  
 Y. Katagi, E. Kazuma, and T. Tatsuma, Photoelectrochemical Synthesis, Optical properties and Plasmon-Induced Charge Separation Behaviour of Gold Nanodumbbells on TiO<sub>2</sub>, *Nanoscale*, **6**, 14543-14548 (2014), 査読有り  
 DOI:10.1039/C4NR05282J  
 E. Kazuma and T. Tatsuma, Localized Surface Plasmon Resonance Sensor Based on Wavelength-Tunable Spectral Dips, *Nanoscale*, **6**, 2397-2405 (2014), 査読有り  
 DOI:10.1039/C3NR05846H  
 立間 徹, 西 弘泰, プラズモン誘起電荷分離 - ナノ粒子で実現するさまざまな光機能, *化学と工業*, **67**, 864-866 (2014), 査読有り  
<http://www.chemistry.or.jp/journal/chemical-industry/vol67-no10.html>

##### [学会発表](計26件)

- T. Tatsuma, Plasmonic Nanomaterials, PITTCON 2016, March 8, (2016), Atlanta, USA.  
T. Tatsuma, LSPR Sensors Based on Plasmon-Induced Charge Separation, 27th International Conference on Photochemistry (ICP 2015), June 29 (2015), Jeju, Korea.

##### [図書](計2件)

- T. Tatsuma, Springer, Encyclopedia of Applied Electrochemistry (2014)  
 1591-1594 (2016)

##### [産業財産権]

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

##### [その他]

ホームページ等  
<http://www.iis.u-tokyo.ac.jp/~tatsuma/>

#### 6 . 研究組織

##### (1)研究代表者

立間 徹 (TATSUMA, Tetsu)  
 東京大学・生産技術研究所・教授

研究者番号：90242247

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

西 弘泰 (NISHI, Hiroyasu)

東京大学・生産技術研究所・助教

研究者番号：70714137