

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 9 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26289255

研究課題名(和文) 硫黄被毒したナノ粒子の水素吸放出特性のがん検知への応用

研究課題名(英文) Application of hydrogen absorption/release characteristics of sulfur-poisoning nanoparticles to cancer detection

研究代表者

八木 伸也 (Yagi, Shinya)

名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

研究者番号：20284226

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,400,000円

研究成果の概要(和文)：ガス中蒸発法によりRhおよびPdのナノ粒子作製を行った。Rh、Pdナノ粒子は概ね1-4 nmの粒子径であることがわかった。Rhナノ粒子表面に吸着した硫黄を含む分子(主としてチオール系分子)は、化学吸着するがそれ以上の解離反応を示さない結果であったが、水素吸放出に関しては水素吸放出反応をほとんど示さないことがわかった。一方、Pdナノ粒子については、Pdナノ粒子表面を予め硫黄原子で被毒した後に水素吸放出反応を調べたところ、水素吸放出反応速度が著しく鈍化することがわかった。この結果を受け、今後はガン・スクリーニングへの応用を継続することを予定している。

研究成果の概要(英文)：We have fabricated the nanoparticles of Rh and Pd by gas evaporation method. The particle sizes of both Rh and Pd are estimated to be approximately 1-4 nm. Although a sulfur-containing molecules (mainly thiol-based molecules) adsorbed on the Rh nanoparticle surface chemically adsorbs but the adsorbed molecules does not show a dissociation reaction. Moreover the Rh nanoparticles does not show the hydrogen absorbing/releasing reaction. On the other hand, for the Pd nanoparticles, it is found that the hydrogen absorbing/releasing reaction rate is remarkably slow in comparison with the rate for without sulfur poisoning. Based on this result, we are planning to continue applying to cancer screening in the future.

研究分野：表面科学

キーワード：ナノ粒子 水素吸放出 ガン検知 硫黄被毒

1. 研究開始当初の背景

本研究課題は、腸内がん患部から発生しているメチルメルカプタンを効率よく捕集するために、白金族元素から成るナノ粒子を応用して非侵襲的な大腸がんスクリーニング法の開発研究を行うことを目指している。一方で、水素吸放出材料の表面が言おうひどくした際には、その水素吸放出が著しく減少することが予想され、それを応用してナノ粒子表面に硫黄を含む分子が吸着した際の吸着量に応じて、水素吸放出反応速度の鈍化割合を定量化することで、その様相を大腸がんスクリーニング法へ適応することを考えた。

2. 研究の目的

先に挙げたように、大腸がんスクリーニング基板へ用いる白金族ナノ粒子をガス中蒸発法によって作製し、その表面における硫黄を含む分子の吸着量に応じたナノ粒子の水素吸放出速度を定量化することを目的とする。

3. 研究の方法

本研究は以下の3パートから構成されている。

- (1) ガス中蒸発法による白金族ナノ粒子の作製
- (2) 作製したナノ粒子表面にたいする硫黄を含む分子の吸着反応を XPS および XAFS 法によって分析する
- (3) 硫黄原子の被毒量に応じた水素吸放出反応について調べる

以下、(1) から (3) の各内容について説明する。

- (1) ガス中蒸発法は、He ガス(数 10 Torr) 中で金属ワイヤを直接通電加熱することで、金属原子を蒸発させてナノ粒子を作製する方法である。この手法のメリットは、極めて清浄な表面を有し、かつ 5 nm 以下のナノ粒子が容易に作製可能ということである。本研究課題では、超高真空チャンバ (XPS 測定装置) にバルブを介してナノ粒子作製装置が接続されており、作製されたナノ粒子は、大気に曝されることなく XPS 測定の実施が可能である。
- (2) 硫黄分子はメチルメルカプタンや硫化ジメチルを選択し、(1) で作製したナノ粒子を XPS 測定装置に反応した後に、分子ガスを導入し、任意の時間で暴露させ、XPS 測定を実施する。
- (3) XPS 測定によって硫黄の化学吸着状態を分析した後に、大気暴露しない状態で水素ガスを暴露できるチャンバに搬送し、水素ガスの吸放出反応を調べる。

4. 研究成果

研究の方法 (1) から (3) の各項目について、その研究成果を述べる。

(1) ガス中蒸発法による白金族ナノ粒子の作製

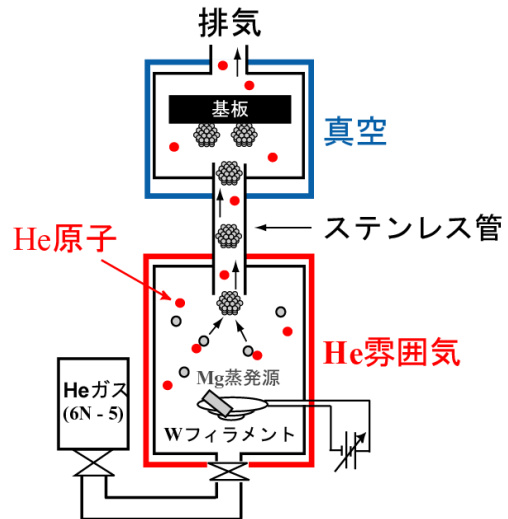


図1. ガス中蒸発法による金属ナノ粒子の作製装置の概念図。

図1にガス中蒸発法で金属ナノ粒子を作製する際に使用したナノ粒子作製装置の概念図を示す。

このナノ粒子作製装置は、大量にナノ粒子を作製する場合は、タンゲステン・バスケットに蒸発させたい金属板の小片を装備して加熱するが、少量でよい場合は、金属ワイヤに直接通電によって加熱すれば重力方向を気にせずにナノ粒子の作製が可能である。この工夫によって、多くの分析装置の空いた「サービスポート」に本装置を装備するだけで、極めて清浄な表面を有するナノ粒子の作製が可能となった。

本装置を用いて、Rh や Pd のナノ粒子の作製を行った。図2に、AFM (原子間力顕微鏡) で観察した Rh ナノ粒子の結果を示す。

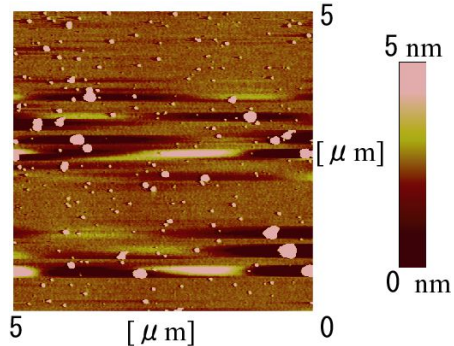


図2. Rh ナノ粒子の AFM 像。

カンチレバー先端の状態変化によるドットも観察されるが、概ね単分散で粒子径の小さなナノ粒子が作製できていることがわかる。

そのAFM像の高さ方向の値を粒子径と考え、作成した粒子径分布を図3に示す。

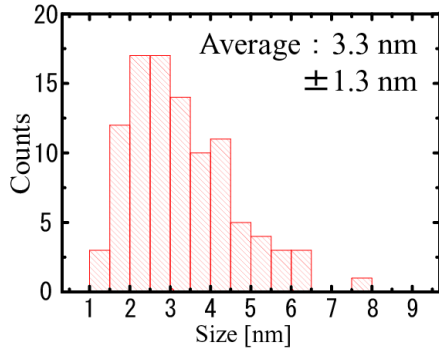


図3 . Rh ナノ粒子の粒子径分布.

平均粒子径は、3.3 nm であり、標準偏差値も 1.3 nm と、非常に粒子径の揃ったナノ粒子が作製できていることがわかる。Pd ナノ粒子についても同様の結果を得た。

(2) 作製したナノ粒子表面にたいする硫黄を含む分子の吸着反応を XPS および XAFS 法によって分析する

Pd ナノ粒子を作製した直後、Pd ナノ粒子を大気に暴露したものの、さらには参照試料としての Pd 板表面に対して XPS 測定したスペクトルを図4を示す。

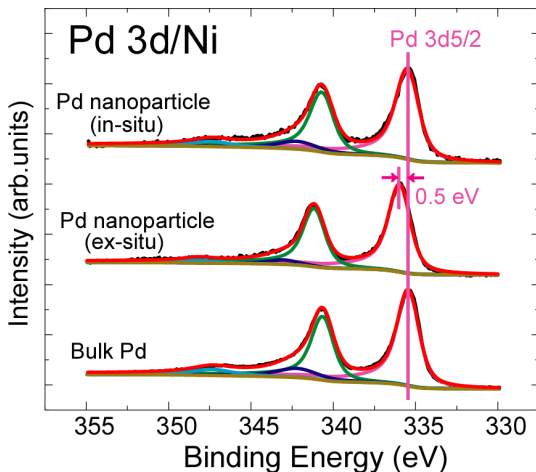


図4 . Pd ナノ粒子の作製直後、作製後に大気暴露、参照試料としての Pd 板表面に対して測定した XPS スペクトル.

図4の結果から、大気に曝す前の Pd ナノ粒子表面は、非常に清浄であり、大気暴露した後は、大気中の酸素や水による吸着反応で参加状態になっていることがわかった。これを受け、硫黄を含む分子の暴露はナノ粒子作製直後に大気に曝すことなく実施する必要がある知見を得た。

次に Pd ナノ粒子表面に硫化ジメチル (DMS) 分子を曝した試料に対して分析した XPS スペクトルを図5に示す。

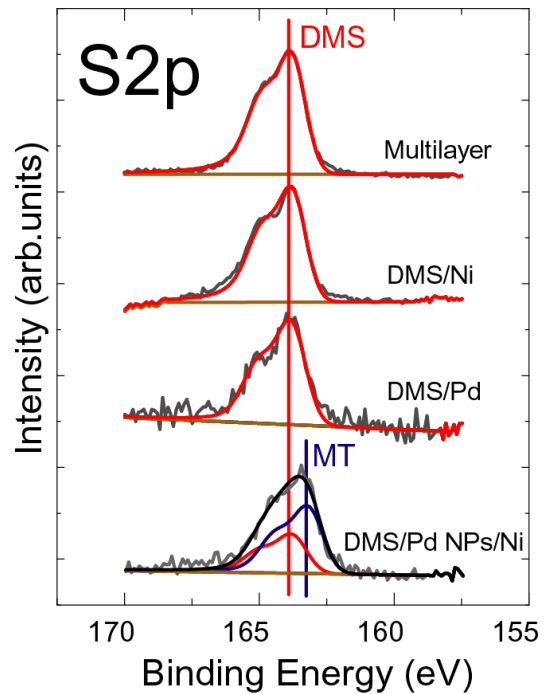


図5 . Pd ナノ粒子表面に吸着した硫化ジメチル (DMS) 分子の XPS スペクトル. (他には基板として利用した Ni 板表面、DMS の足そう吸着試料のスペクトルについても載せている)

図5にまとめている XPS スペクトルからは、Pd ナノ粒子表面にのみメタンチオレート (MT) の化学状態にある吸着種の存在が明らかとなった。このことから、Pd ナノ粒子表面は清浄かつ活性な状態を有することが推測できる。

(3) 硫黄原子の被毒量に応じた水素吸放出反応について調べる

Pd ナノ粒子が特徴的な硫黄被毒状態を示すことがわかった t ので、この Pd ナノ粒子を水素吸放出反応を示す Ni-Mg 系から成る薄膜試料の表面に Pd ナノ粒子を固着した試料を作製した。この試料表面にメタンチオールや硫化ジメチル分子を吸着させた後に水素を吸蔵させる実験を行った。

本薄膜試料は、ガラス基板に固着して作製した後は金属鏡の様相を示し、可視光領域の光を鏡面反射することがこれまでの知見で得られている。この薄膜試料を水素ガス雰囲気中に曝すと、非常に俊敏な水素吸蔵反応を示し薄膜試料の水素化とあいまって薄膜が可視光を透過する現象が得られる。しかしながら Pd ナノ粒子表面に硫黄を含む分子を吸着させると硫化反応によって水素分子の解離反応が鈍化し大部分の水素原子の薄膜中への拡散が阻害され水素吸蔵反応速度が遅くなる様子が観察された。

図6に先述した水素暴露によって可視光成分の光 (赤色) の透過率が異なっている様

子を示す。

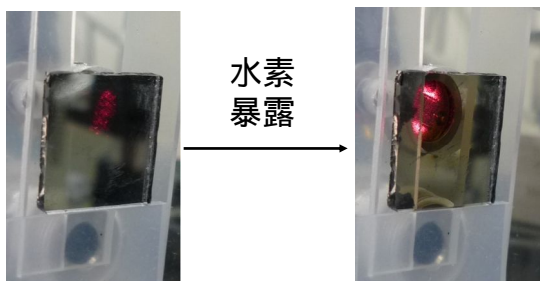


図6．水素暴露前後での可視光（赤色）の透過率の変化を示す画像。

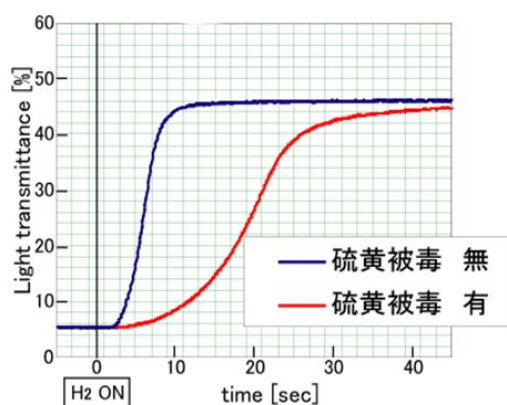


図7．硫黄被毒の有無における可視光の透過率変化。

図7は、Pdナノ粒子を固着した表面に硫黄被毒をした試料基板としていない基板試料に対して水素暴露した際の可視光（赤色）の透過率変化を示した図である。この図からも明らかなように、硫黄被毒の有無によって水素吸蔵反応速度に大きな差があることが伺える。

本研究の研究成果としてはここまでであるが、今後も本結果を発展できるように研究を進めることを予定している。

5．主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕(計 9件)

T. Mizutani, T. Murai, H. Nameki, T. Yoshida, S. Yagi, Jpn. J. Appl. Phys. 53 (2014) 11RA03-1-4.

T. Mizutani, T. Murai, T. Nomoto, H. Nameki, T. Yoshida, S. Yagi, Surf. Interface Anal., 46 (2014) 1125-1128.

C. Tsukada, T. Tsuji, K. Matsuo, T. Nomoto, G. Kutluk, M. Sawada, S. Ogawa, T. Yoshida, S. Yagi, IOP Conf. Series: Materials Sci. Eng., 76 (2015) 012001-3.

S. Yagi, Y. Menjo, C. Tsukada, S. Ogawa, G. Kutluk, H. Namatame, M. Taniguchi, IOP Conf. Series: Materials Sci. Eng., 76

(2015) 012004-6.

小川智史、内山直樹、藤本大志、金井友美、八木伸也、日本金属学会誌、79 巻 (2015) 118-123 .

Satoshi Ogawa, Taishi Fujimoto, Tomomi Kanai, Naoki Uchiyama, Chie Tsukada, Tomoko Yoshida, Shinya Yagi, e-J Surf. Sci. Nanotech. 13 (2015) 343-346.

Taishi Fujimoto, Satoshi Ogawa, Tomomi Kanai, Naoki Uchiyama, Tomoko Yoshida, Shinya Yagi, Inter. J. Hydrogen Ene. 40 (2015) 11890-11894.

Satoshi Ogawa, Taishi Fujimoto, Tsuyoshi Mizutani, Masahiro Ogawa, Naoki Uchiyama, Kazuo Kato, Toshiaki Ohta, Tomoko Yoshida, Shinya Yagi, Inter. J. Hydrogen Ene. 40 (2015) 11895-11901.

Satoshi Ogawa, Hiroyuki Suzuki, Chie Tsukada, Tomoko Yoshida, Shinya Yagi, e-J Surf. Sci. Nanotech, 14 (2016) 150-153.

〔学会発表〕(計 10件)

T. Mizutani, T. Murai, H. Nameki, T. Yoshida, S. Yagi, European Conference on Surface Science, 2014年8月31日 - 9月5日、アンタルヤ(トルコ) .

T. Mizutani, T. Murai, T. Nomoto, H. Nameki, T. Yoshida, S. Yagi, ISPlasma 2015, 2015年3月2 - 6日、名古屋(日本) .

C. Tsukada, T. Tsuji, K. Matsuo, T. Nomoto, G. Kutluk, M. Sawada, S. Ogawa, T. Yoshida, S. Yagi, ICSFS-17, 2014年9月8 - 11日、リオデジャネイロ(ブラジル) .

Satoshi Ogawa, Chie Tsukada, Masahiro Ogawa, Toshiaki Ohta, Tomoko Yoshida, Shinya Yagi, ALC 2015, 2015年10月25-30日、松江(日本) .

Satoshi Ogawa, Hiroyuki Suzuki, Chie Tsukada, Tomoko Yoshida, Shinya Yagi, Inter. Sympo. EcoTopia Science, 2015年11月27-29日、名古屋(日本) .

Tsuyoshi Mizutani, Satoshi Ogawa, Muneaki Yamamoto, Hirofumi Nameki, Tomoko Yoshida, Shinya Yagi, European Conf. Surf. Sci, 2015年8月31-9月4日、バルセロナ(スペイン) .

Tsuyoshi Mizutani, Satoshi Ogawa, Muneaki Yamamoto, Hirofumi Nameki, Tomoko Yoshida, Shinya Yagi, Inter. Sympo. EcoTopia Science, 2015年11月27-29日、名古屋(日本) .

Chie Tsukada, Tsuyoshi Mizutani, Satoshi Ogawa, Hirofumi Nameki, Shinya Yagi, Inter. Sympo. EcoTopia Science, 2015年11月27-29日、名古屋(日本) .

小川智史、藤本大志、水谷剛士、小川雅裕、与儀千尋、加藤和男、太田俊明、吉田朋子、八木伸也、XAFS 討論会、2016年9月6-8日、名古屋大学(愛知県) .

塚田千恵、吉田光、小川智史、吉越章隆、

八木伸也、矢板毅、第30回日本放射光学会、
2017年1月7-9日、神戸芸術センター(兵庫県).

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

八木 伸也 (YAGI Shinya)

名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

研究者番号：20284226

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

()