

豊 田 歩

(長崎県) 昭和 54 年 5 月 15 日生

授与年月日

主論文 電極表面上に固定化した金ナノ粒子の特性と挙動に関する
分光電気化学的研究

論文内容の要旨

金や銀などの貴金属ナノ粒子は、可視光域に自由電子の集団的振動に基づくプラズモン吸収帯を示す。ナノ粒子の光学物性や電子物性は、粒子サイズや形状だけでなく、粒子電荷、凝集状態、周囲媒体の物理化学的マイクロ環境などの様々なファクターに敏感である。金属粒子は、量子ドット、アトファラッドレベルのコンデンサー、光学シグナル増強のようなユニークな機能を示し、ナノスケールの光および電子デバイスの構築を担う興味深いビルディングブロックとして注目されている。

ナノサイズの金属粒子から成る二次元・三次元のアーキテクチャの設計と構築が電極／溶液界面でも広く研究されている。電極界面での金属ナノ粒子集合組織体は、特徴的な光学、電気化学、触媒活性特性に基づいて、新規な機能を発現することが期待される。新規機能を評価し、機能性電極として用いるためには、粒子の動的挙動や動的マイクロ化学環境などを、電位の関数として明らかにする必要がある。また、電極表面上に固定化した金属粒子がプラズモン励起光照射下にあるとき、粒子近傍に配置した色素の吸収スペクトルは、粒子の状態やマイクロ化学環境を反映すると予見でき、そのような系に着目して検討することは興味深い。

本研究は、金属ナノ粒子を用いた新たな機能性電極のモデル系について、動的機能を支配するマイクロ化学環境を把握し、マクロの応答を記述することを目的とした。電極／溶液界面における金属ナノ粒子組織の特性と挙動に関して重要な基礎的知見を得た。その研究成果をまとめた本論文は全 7 章から構成され、各章の概略は以下のとおりである。

第 1 章では緒言として、基本的な金属ナノ粒子の物性、電極表面上に固定化した金属ナノ粒子の界面機能と分光電気化学的キャラクタリゼーションについてまとめた上で、本研究の位置付けを述べた。

第 2 章では、本研究において主に用いた電位変調透過吸収(PMTA)分光法の原理について述べた。

第 3 章では、「ITO 電極上にシロキサン単分子膜を介して固定化した金ナノ粒子の定電位および電位変調下での紫外・可視透過吸収スペクトル」について述べた。シロキサン単分子膜修飾 ITO 電極(Fig. 1)における金ナノ粒子のプラズモン吸収帯の電位依存変化を詳細に検討し、スペクトルシフトと PMTA シグナルが、主に電極電位の変化に応答した金粒子の充放電過程によるものである、と解釈した。電位ステップクーロメトリーから求めた充放電電荷量は、粒径 11.5 nm の粒子において、1 V の電位変化あたり約 1500 電子／粒子に相当し、電気二重層の充放電とプラズモン吸収帯のシフト量を結

びつけた Mie-Drude モデルに良く一致した。電位変調下での動的スペクトル変化は静的スペクトル変化の電位依存性に一致し、スペクトル変化は、界面電場よりもむしろ金粒子の電荷変化との良い追随性を示した。

第4章では、「シロキサン単分子膜修飾 ITO 電極上に固定化した金ナノ粒子の電位ステップに応答したスペクトル変化の時間依存性」について述べた。電位ステップに応答した吸光度の過渡応答は、速い成分と、遅い緩和時定数を有する単一指数関数成分との足し合わせであり、遅い成分の相対比とその時定数が、入射光波長および電位ステップ方向に依存することを見出した。Cl⁻や Br⁻などの吸着性アニオンの存在下では、吸着電位領域において、速い成分の減衰と、全スペクトル変化に対する遅い緩和の寄与の増大が起こった。また、Cl⁻の有無によらずに、過渡応答が溶液相の攪拌によって影響を受けなかったことから、スペクトル変化応答が金粒子のいくつかの表面過程もしくは ITO 電極-粒子間の電荷移動過程によって支配されていることが示唆された。

第5章では、「電極界面における金ナノ粒子のごく近傍にビオロゲンラジカルカチオンを配置したときの特異的な ER および吸収スペクトル」について述べた。ITO 電極上の金ナノ粒子表面にビオロゲンチオールを修飾した系で、ビオロゲンの酸化還元電位付近において、粒子の充放電応答ともビオロゲンの酸化還元応答ともその両者の応答の足し合わせとも異なる特異的な応答を、金ナノ粒子のプラズモン吸収帯の近傍で観測した。これは、金ナノ粒子-ビオロゲン還元体間の電子的カップリング、または表面増強ラマン散乱における化学効果に対応する CT 的な吸収を反映したスペクトル変化である可能性が指摘できる。測定結果はまた、特異性が電極基板(金電極および ITO 電極)に依存しないことを示した。他の色素を用いた結果より、特異的なスペクトルの出現には、プラズモン吸収帯とのスペクトルの重なりが必要である可能性が示唆された。

第6章では、「金ナノ粒子とビオロゲン分子を共固定化した ITO 電極の透過分光測定と成長溶液を用いた粒子成長」について述べた。ITO 電極表面へアミド結合を介して導入したビオロゲン膜上に金ナノ粒子を固定化した場合、第5章で議論した系とは対照的に、粒子とビオロゲンと両者の応答の足し合わせが観測された。粒子固定化量の増大にしたがって、CV では二重層充電電流に埋もれてしまいビオロゲンの酸化還元応答があらわに反映されず見かけ上減少したが、PMTA シグナルとしては明瞭に観測できた。

第7章では、本研究を総括し、本研究全般について考察するとともに、金属ナノ粒子を用いた機能性電極に関する今後の展望について述べた。

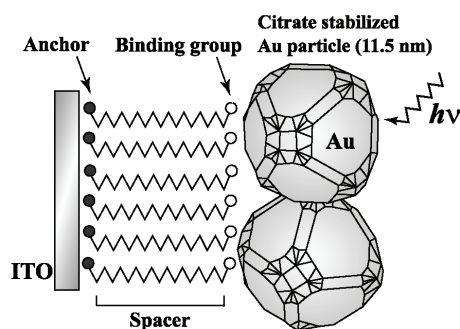


Fig. 1. A schematic model of Au nanoparticle-immobilized electrode.

論文審査の結果の要旨

審査担当員	主査	教 授	相 樂 隆 正
	副査	教 授	大 西 正 義
	副査	教 授	清 水 康 博
	副査	助教授	田 邊 秀 二