

SPMによる 金ナノ粒子集合体の光誘起電荷分布の可視化

はじめに

金属ナノ粒子と半導体の複合材料は、幅広い光化学変換を可能にする不均一系光触媒の代表です。例えば、金ナノ粒子 (AuNP) と二酸化チタン (TiO₂) の複合材料は、光触媒として有望な反応性を持つために広く研究されてきました。TiO₂ がバンドギャップエネルギーに対応する入射光を吸収すると、TiO₂ の伝導帯に励起された電子は表面に固定化された AuNP に移動し、TiO₂ 内の電荷再結合を妨害します。このような現象を解明するためには電荷分布の可視化が有効です。また、電子移動を担う金属タンパク質を利用した新たな機能性バイオデバイスの創出において重要な集積構造の制御にも役立ちます。

ケルビンプローブフォース顕微鏡 (KPFM) はケルビン法を走査型プローブ顕微鏡 (SPM) に適用した分析手法であり、表面形状に加えて、表面電位分布を測定することができます。ここでは、紫外光照射下で、KPFM 測定を行い、AuNP を固定化したハイブリッド TiO₂ 材料の表面に生じる光誘起電荷分布の可視化を試みました。

K. Kuroda, R. Fuji, S. Moriguchi

AuNP 集合体の形成

ビオチン-ストレプトアビジン相互作用を用いて AuNP 集合体を形成したものとそうでないものに対して測定を行いました。図 1 にビオチン-ストレプトアビジン相互作用の模式図を示します。また、図 2 (a) にストレプトアビジンを作用させていない場合、図 2 (b) にストレプトアビジンを作用させた場合の SEM 画像を示します。これらの SEM 画像から、ビオチン-ストレプトアビジン相互作用によって AuNP が集合体を形成していることがわかります。

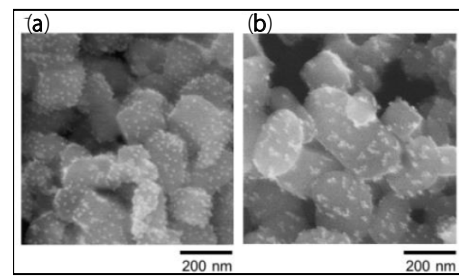
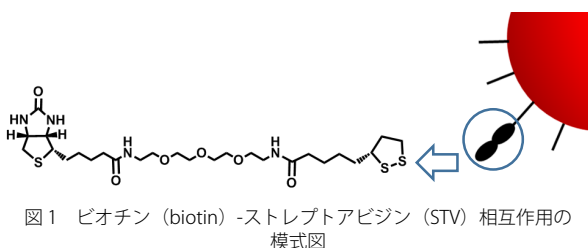
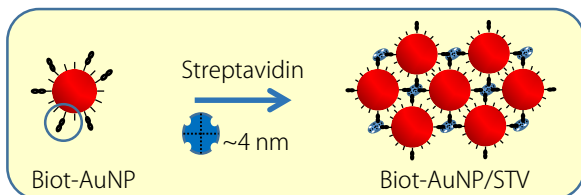


図 2 AuNP を固定化したハイブリッド TiO₂ 材料の SEM 画像
(a) ストレプトアビジンを作用させていない場合
(b) ストレプトアビジンを作用させた場合

紫外光照射下での KPFM 測定

KPFM 測定では、試料の表面形状と同時に、表面電位分布を測定することができます。本事例では、図 3 に示すように、光誘起電荷分布を可視化するため、紫外光を照射していない状態と照射している状態で、TiO₂ と固定化された AuNP の表面電位分布を測定しました。

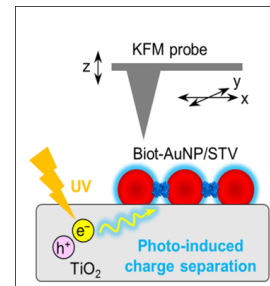


図 3 AuNP を固定化したハイブリッド TiO₂ 材料の表面電位分布測定のイメージ図

光照射ユニットを用いると、試料表面に光ファイバーで光を照射しながら測定を行うことができます。図 4 に光照射ユニットを用いた測定時のイメージを示します。光ファイバーの他に、ファイバーライトなどで光照射しながら測定することも可能です。今回の分析では、紫外光源として、朝日分光株式会社の LAX-C100 UVB (240~300 nm) を用いました。

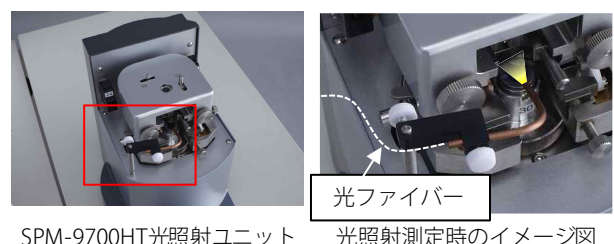


図 4 光照射ユニットを用いた測定時のイメージ図

TiO₂ 表面に固定化された AuNP の紫外光照射有無による表面電位分布の変化

図5に、紫外光照射していない状態(上段、Dark)と、紫外光照射している状態(下段、UV)で測定した高さ像(形状像)と表面電位分布像を示します。

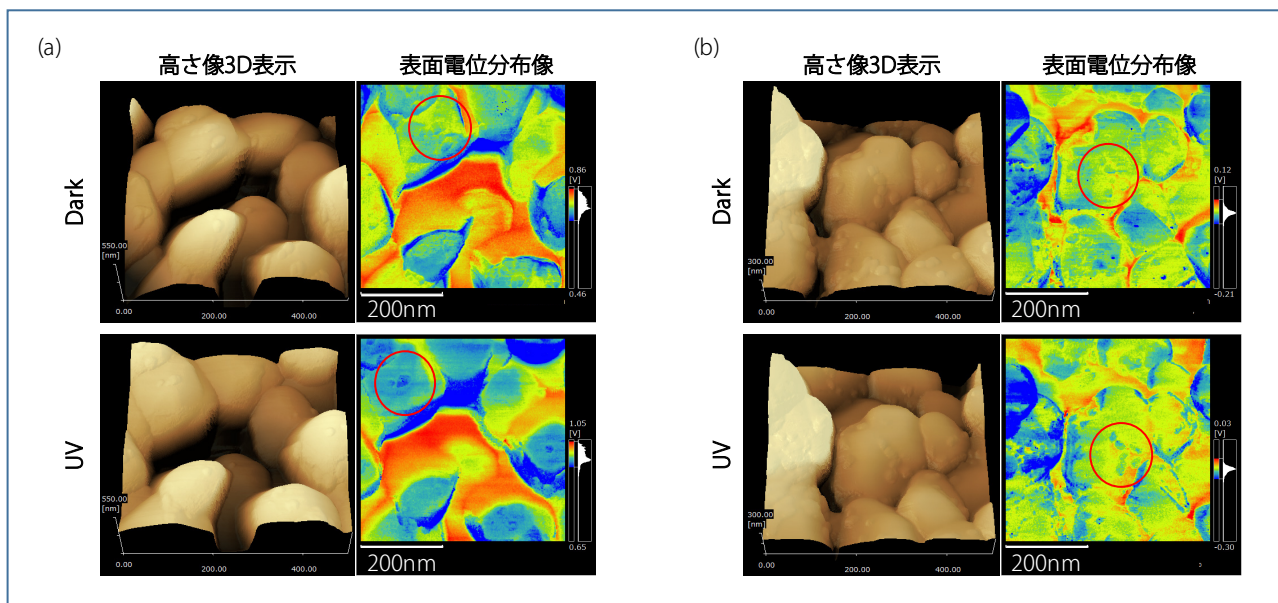


図5 高さ像(左)と表面電位分布像(右)
(a)ストレプトアビジンを作用させていない場合、(b)ストレプトアビジンを作用させた場合
上段(紫外光未照射)と比較して下段(紫外光を照射している状態)では、TiO₂表面に対するAuNPの相対電位が低くなっている様子が見られます。

TiO₂ 表面に対する AuNP の相対電位

ストレプトアビジンを作用させておらず TiO₂ 上で AuNP が孤立分散した状態のもの、ストレプトアビジンを作用させ AuNP が TiO₂ 上で集合体を形成しているものに対して、TiO₂ 表面に対する AuNP の相対電位を計測した結果を図6に示します。後者において、紫外光照射により相対電位が大きく減少することがわかりました。

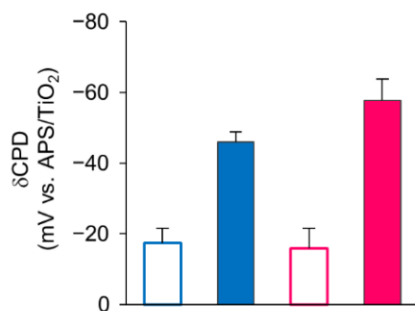


図6 TiO₂表面に対するAuNPの相対電位
(青)ストレプトアビジンを作用させていない場合
(赤)ストレプトアビジンを作用させた場合

「白抜き」：紫外光未照射、「塗りつぶし」：紫外光照射
それぞれのバーは、6~7個の粒子について計測した値の中央値±IQRです。集合体を形成したAuNPで、紫外光照射により、TiO₂表面に対するAuNPの相対電位が大きく減少しています。

(a)がストレプトアビジンを作用させておらず TiO₂ 上で AuNP が孤立分散した状態のもの、(b)がストレプトアビジンを作用させ AuNP が TiO₂ 上で集合体を形成しているものです。いずれの場合も、紫外光照射している状態で、TiO₂ 表面に対する AuNP の相対電位がより低くなっている様子が見られます。

まとめ

AuNP と TiO₂ の複合材料に対して、紫外光照射下で、KPFMにて表面電位分布を測定することで、光誘起電荷分布の可視化を実現しました。

ストレプトアビジンを作用させることによって、TiO₂ 上に AuNP 集合体を形成することの効果を確認されました。

ストレプトアビジンを作用させ AuNP が TiO₂ 上で集合体を形成しているものでは、AuNP が孤立分散しているものと比較して、紫外光照射している状態で、AuNP がより強い負の相対電位を示しました。これは、AuNP 集合体が、効率的な電荷分離を促進することを示唆しています。

試料ご提供：
北海道大学大学院地球環境科学研究院物質機能科学部門
小野田 晃 教授
大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻 林 高史 教授

<参考文献>
Hirofumi Harada, Akira Onoda, Shiho Moriguchi, and Takashi Hayashi, ChemistrySelect 2016, 1, 5666 – 5670