

Application News

No. **S50**

走査型プローブ顕微鏡 SPM/原子間力顕微鏡 AFM

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分かります。





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。





SPM-9700HT光照射ユニット

光照射測定時のイメージ図

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。

(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。



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と、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。

■ 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が確認されました。

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



初版発行:2020年6月 0120-131691 島津コールセンター

(075) 813-1691

※本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。 改訂版は下記の会員制 Web Solutions Navigator で閲覧できます。

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。 https://solutions.shimadzu.co.jp/ 会員制 Web の閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。

https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm