

Title	Development, Evaluation and Application of Metal Nanoparticles, Nanophotocatalysts and Nanocomposites(学位論文の要旨)
Author(s)	モハammad, アブデュッラー アル マモン
Citation	
Issue Date	2010-03-25
URL	http://hdl.handle.net/10232/22584

学位論文の要旨

氏名

Md. Abdulla-Al-Mamun

学位論文題目

Development, Evaluation and Application of Metal Nanoparticles,
Nanophotocatalysts and Nanocomposites
(金属ナノ粒子, ナノ光触媒およびナノコンポジットの開発, 評価および応用)

本論文は主に金属ナノ粒子や半導体ナノ光触媒およびそれらのナノコンポジットの新規合成法や評価について述べると共に、がん治療や太陽電池、水素発生におけるそれらのナノ物質の応用研究について記載したものである。がんは世界の死因の主なものであり、また世界規模の環境汚染を伴ったエネルギー危機救済のためにも、効率的な光エネルギー変換を行える光エネルギー捕集システムの開発が求められている。今日、がん細胞選択性のある治療法や光エネルギーの電気エネルギーへの効率的な変換などの研究は盛んに行われている。ナノテクノロジーの大きな発展により、構造や形、複合体などの異なる様々なナノ粒子は、がん治療や太陽電池、クリーンエネルギー源の創製等の分野への応用に大きな可能性を与えている。新規の金属ナノ粒子は大きさによる電子効果や光学特性、表面プラズモン効果、光安定性はもちろん、形が整っており、分散しやすく、吸収もよいという特性があり、大きく注目されている。金属ナノ粒子の強い吸収は光熱効果を用いたがん細胞殺傷療法を可能にする。半導体上の金属ナノ粒子や半導体の格子構造中の金属イオンは二極間の電荷分離を増進させ、可視光領域での光反応を可能にする。金属ナノ粒子や半導体ナノ光触媒の特性は、がん治療や太陽電池の電荷分離、水素発生等に可能性を与えるものである。

第1章では、研究の背景や概要、目的、課題についてまとめている。

第2章では実験の詳細について述べる。

第3章で、がん細胞上の金コロイドナノ粒子のプラズモンにより引き起こされた光熱細胞殺傷効果について示す。金コロイドナノ粒子は水中の金板を用いて液相レーザーアブレーションにより調製した。また、 $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ のクエン酸還元からも得た。強いプラズモン吸収をもつ金ナノ粒子は、光エネルギーを光熱エネルギーに変換する。光熱エネルギーは上皮がん細胞に細胞障害を与える。興味深いことに、ナノ粒子の大きさと形は光照射による光熱作用によって変化した。子宮頸がん細胞(HeLa細胞)をコロイド金ナノ粒子と一緒に培養し、紫外線と熱をカットした400から600 nmの可視光を照射した。これより、明らかな細胞殺傷効果が観察された。金ナノ粒子がないときにはわずかな量の細胞しか光熱効果で殺傷されない。

第4章では、水/アセトニトリル混合溶媒における新規銅ナノ粒子合成とそのキャラクタリゼーションをについて述べる。銅ナノ粒子はアルゴン雰囲気下で水/ CH_3CN 混合溶媒中における銅硝酸塩の水素化ホウ素還元により、うまく調製できた。銅ナノ粒子は初め、水中の CH_3CN の導入で大きなサイズとして調製し、調製中の酸化を防いだ。ナノ粒子のキャラクタリゼーションには、紫外可視分光光度計、透過型電子顕微鏡(TEM)、X線光電子分光装置(XPS)、X線回折装置(XRD)を用いた。高分解能TEM画像により、100 nm以下の銅ナノ粒子の均一な立方体構造の形態がわかった。この新規合成法はクエン酸保護の銅ナノ粒子に比べ、非常に優れた安定性を示し、また、銅ナノ粒子の構造や大きさの調整のための効率的な方法となり得る。

第5章ではヒト上皮がん細胞(HeLa細胞)に対する Au@TiO_2 ナノペレットの高機能光触媒活性について述べる。HeLa細胞に紫外可視光を照射することにより、 Au@TiO_2 コロイドナノペレットのがん殺傷光触媒活性研究を行った。構造のそろった Au@TiO_2 ナノペレット光触媒は TiO_2 ナノ粒子の表面における HAuCl_4 の簡便な還元法により合成できた。

Au@TiO₂の形状や表面特性を紫外可視分光光度計、TEM、SEM、XPS、EDX、XRDを用いて解析した。Au@TiO₂ナノペレットのがん殺傷光触媒活性はTiO₂に対するAuのモル比によって変化した。光励起TiO₂から電子移動の仲介をする金属粒子は、細胞での効率よい光触媒活性に関与していると考えられる。電荷分離と二面間電荷移動の効率向上により、TiO₂単独のときよりもがん細胞殺傷の光触媒活性を高めた。低濃度Auで覆ったAu@TiO₂ (TiO₂:Auモル比>1:1)はがん(HeLa)細胞の殺傷率がTiO₂ナノ粒子のみより50%高かった。

第6章では、がん(HeLa)細胞に対するAg@TiO₂ core-shell複合体ナノクラスターの細胞傷害性の評価について述べる。同じ大きさ、形、core-shell構造を持つ、Ag金属が中心に存在するTiO₂ shell (Ag@TiO₂) 複合体ナノクラスター光触媒を、簡便なクエン酸塩還元法により合成することに成功した。Ag@TiO₂ナノクラスターのcore-shell構造をTEM、SEM、XPS、EDX、XRDによって解析した。それによって、Agは金属の状態で3-5 nmの薄さのTiO₂ shellによって包まれており、粒子の大きさは約30 nmであることがわかった。Ag@TiO₂光触媒の光触媒作用による細胞殺傷機能を紫外可視光(350-600 nm)照射下で調べた。Ag@TiO₂複合体ナノクラスターの光触媒作用による細胞殺傷効率はTiO₂のモル濃度に依存する。Ag:TiO₂モル比を1:1から1:9まで変えて調べた結果、1:7が最適値であった。光励起したTiO₂とバンドギャップ間の電子移動を仲介するAg粒子の直接的な関係は細胞で光触媒反応が起こることから説明できる。電荷分離と界面での電子移動は効率が良いので、Ag@TiO₂の光触媒作用によるがん細胞殺傷効果はTiO₂半導体単独の場合よりもよかった。TiO₂に比べて、Ag@TiO₂は低濃度で、80%もの悪性(HeLa)細胞を殺傷することがわかった。

第7章では、Cu-TiO₂ナノコンポジットの新しい簡単な合成方法や、光触媒によるがん細胞殺傷への応用について記述する。Ar雰囲気下においてCH₃CN水溶液中で硝酸銅をホウ化水素で還元するという新しい簡便な方法によって、TiO₂表面上に銅を析出させることに成功した。合成したCu-TiO₂ナノコンポジットは広い可視光範囲の光吸収を示し、XPSでは

Cu が金属として存在することを示している。Cu-TiO₂ナノコンポジットの触媒活性は、紫外可視光照射下におけるがん細胞 (HeLa) の殺傷作用によって評価した。Cu-TiO₂ナノコンポジットは、同じ実験条件下において市販のTiO₂ (P25) よりも高い光触媒活性を示した。得られた結果を基にして、考えられるメカニズムについて述べた。Cu-TiO₂ナノコンポジットの構造形態や表面状態は、紫外可視分光光度計やTEM、XPS、XRD、EDXによって解析した。

第8章は、CdSマイクロ結晶を形をコントロールして合成する方法や、その特性、光触媒活性評価について述べている。最初に他の触媒や添加物を使うことなく、溶媒の水とエタノールの比率を調整することにより、高品質で結晶性の高い単結晶ウルツ鉱型CdS六方晶系マイクロタワー (チューブ構造であってもなくても) と八面体結晶構造のラージスケールでの合成に成功した。得られたものをX線回折 (XRD)、エネルギー分散型X線分光器 (EDX)、透過型電子顕微鏡 (TEM)、電界放射型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) により測定した。

マイクロタワーのCdS、八面体結晶のCdS、六面体プレートのCdSは、空気存在下400 °Cにおけるチオシアン酸カドミウム塩の熱分解により得た。溶媒や前駆物質濃度、分解温度、時間のCdS生成への影響を研究し、その結果を考察した。XRDの結果より、チオシアン酸カドミウム塩複合体が300 °Cで2時間の加熱で完全にCdSに分解されることがわかった。ウルツ鉱型は、実験に基づく条件下で高い結晶性をもち、単層でCdSが得られ、かつ、ラージスケールでつくることのできる。拡散反射スペクトルでは、CdSマイクロタワーが八面体結晶に比べて強い可視光を吸収し、これはCdSの構造が深く関係することを示している。Pt助触媒を用いたCdSマイクロタワーは、可視光 ($\lambda \geq 400$ nm) 照射下で犠牲試薬として0.1 M Na₂Sと0.1 M Na₂SO₃を含む水から光触媒作用による高い水素発生率を示した。様々な形のCdSの成長メカニズムについても述べた。

第9章では、湿式Fe₂O₃太陽電池の性能に及ぼす、Fe₂O₃膜の熱処理の影響について記述し

ている。Fe₂O₃/FTO膜の熱処理により性能は劇的に増加した。このように効率が高まったのは、FTOとFe₂O₃間の結合が改良されたためであると結論づけた。

第10章では、レーザーアブレーション法により作製したFe₂O₃とTiO₂膜太陽電池における、対極としての単層カーボンナノチューブの影響について述べている。レーザーアブレーション法により作製したFe₂O₃膜や色素固定TiO₂膜を太陽電池のために作製した。どちらのセルにおいても、単層カーボンナノチューブ (SWNT) 膜やPt担持SWNT膜を単にITOガラス上に塗って作製し、対極として用いた。電解質としてKI、I₂水溶液を使用し、紫外可視光照射下において安定した電流 (I) - 電圧 (V) カーブが見られた。I-Vカーブの比較は、Ptのみの膜とSWNTのみの膜を対電極として使用して行った。どちらの対電極を使用した場合もほとんど同じ効率であった。しかし、Pt担持SWNT膜を対極として使用した場合は効率が高まった。

第11章は、酸化チタンを含む水-アルコール混合溶液からの水素発生に及ぼす、(生の場合とレーザーアブレーションした場合の) グラファイトシリカの劇的な相乗効果についての結果とメカニズムについて詳述したものである。

第12章では、金ナノ粒子を付着させたTiO₂、Fe₂O₃、ZnO膜におけるプラズモン誘導電荷分離の研究について述べている。金コロイドナノ粒子はクロロ金酸 (HAuCl₄) からクエン酸塩への還元により調製した。ITOガラスをレーザーアブレーションとスキージ法によりAuナノ粒子を付着させたTiO₂、Fe₂O₃、ZnO膜で覆った。その膜を紫外可視吸収透過分光法やSEM、XPS、EDX、XRDにより分析した。金ナノ粒子はプラズモンにより可視光を吸収し、励起状態の電子はTiO₂やFe₂O₃、ZnOの伝導帯へ移る。励起電子は、短絡電流と開放電圧によって流れる。この研究でAuナノ粒子を付着させた異なる半導体を比較した結果、比較的効率は良いが耐久性に難がある色素増感型太陽電池に対して Au-TiO₂、Au-Fe₂O₃、Au-ZnO膜のような膜を用いた太陽電池は挑戦的な電池の一種であることがわかった。

論文審査の要旨

報告番号	理工研 第332号	氏名	Md. Abdulla-Al-Mamun
審査委員	主査	楠元 芳文	
	副査	藏脇 淳一	堀江 雄二
学位論文題目 Development, Evaluation and Application of Metal Nanoparticles, Nanophotocatalysts and Nanocomposites (金属ナノ粒子, ナノ光触媒およびナノコンポジットの開発, 評価および応用)			
<p>審査要旨</p> <p>提出された学位論文及び論文目録等を基に学位論文審査を実施した。本論文は、主に金属ナノ粒子や半導体ナノ光触媒、そしてそれらのナノコンポジットの新規合成法や評価、選択的がん治療などへの応用研究に関してまとめたものであり、全文11章より構成されている。</p> <p>第1章では、研究の背景や概要、目的、課題についてまとめている。</p> <p>第2章では、本研究での実験方法について詳述している。</p> <p>第3章では、金コロイドナノ粒子の新規の調製法について述べると共に、プラズモン吸収により引き起こされる、ヒトの子宮頸がん細胞(HeLa細胞)に対する光熱殺傷効果についてまとめている。強いプラズモン吸収をもつ金ナノ粒子は、光エネルギーを熱エネルギーに変換する。この熱エネルギーは上皮がん細胞(HeLa細胞)に障害を与える。興味深いことに、ナノ粒子の大きさや形は光照射による光熱作用によって変化した。重要なことは、がん細胞と正常細胞の血管壁の口径の差を巧みに利用して、がん細胞だけにナノ粒子等を届ける選択的がん治療を目指していることであり、副作用のない薬の開発に繋がるものとして大変高く評価できる。</p> <p>第4章では、水/アセトニトリル混合溶媒における新規銅ナノ粒子の合成とそのキャラクタリゼーションについて述べたもので、酸化されやすい銅を安定的に調製できる手法を初めて見出しており、高く評価できる。</p> <p>第5章は、HeLa細胞に対するAu@TiO₂ナノペレットの殺傷活性について述べている。紫外-可視光を照射することにより、Au@TiO₂コロイドナノペレットのがん殺傷率がTiO₂単独の場合よりも50%高いことを初めて示し、そのしくみを解明した。</p> <p>第6章では、同じ大きさ、形、core-shell構造を持つ、Ag金属が中心(core)に存在するTiO₂ shell (Ag@TiO₂) ナノ複合体光触媒を、簡便なクエン酸塩還元法により合成することに成功すると共に、Ag@TiO₂のHeLaがん細胞殺傷効果はTiO₂半導体単独の場合よりも遙かに高いことを初めて示したものである。</p> <p>第7章では、Cu-TiO₂ナノコンポジットの新しい簡単な合成方法やそのがん細胞殺傷への応用について詳述している。この場合もTiO₂半導体単独の場合よりも遙かに高いHeLaがん細胞殺傷効果を示すことを初めて示した。</p> <p>第8章では、CdSマイクロ結晶を、形をコントロールして合成する方法やその特性、光触媒活性評価について詳述している。Pt助触媒を用いたCdSマイクロタワーは、可視光($\lambda \geq 400$ nm)照射下で犠牲試薬として0.1 M Na₂Sと0.1 M Na₂SO₃を含む水から光触媒作用による高い水素発生効率を示すことも見出している。</p> <p>第9章では、湿式Fe₂O₃太陽電池の性能に及ぼすFe₂O₃膜の熱処理の影響について詳述している。Fe₂O₃/FTO膜の熱処理により性能は劇的に増加し、原因がFTOとFe₂O₃間の結合が改良されたためであることを明らかにした。</p> <p>第10章では、金ナノ粒子を付着させたAu-TiO₂、Au-Fe₂O₃、Au-ZnO膜を用いた太陽電池は挑戦的で将来性のある電池の一種であることを明らかにしたものであり、今後の発展が強く期待される。</p> <p>第11章は、各章ごとの要旨をまとめたものである。</p> <p>以上の結果は、金属ナノ粒子-光触媒ナノシステムの新たな可能性を切り開く極めて優れた研究であり、がん治療やクリーンエネルギー源(水素)の創製、新型太陽電池、環境浄化の分野への貢献が強く期待される。よって、審査委員会は博士(理学)の学位論文として合格と判定する。</p>			

最終試験結果の要旨

報告番号	理工研 第332号	氏名	Md. Abdulla-Al-Mamun
審査委員	主査	楠元 芳文	
	副査	藏脇 淳一	堀江 雄二
<p>最終試験は平成22年1月27日(水)10時00分から約1時間半にわたり、主査並びに副査の計3名を含む約20名の出席のもとで行われた。論文内容の説明の後、質疑応答では論文の内容に関し活発な議論が行われた。以下に質疑応答の一部を要約する。</p> <p>Q1: 適切な粒径のナノ粒子が、がん細胞だけに入り正常細胞に入らないのはなぜか。 A1: 腫瘍の中にある血管の内皮細胞間距離は10~100 nmであるが、正常細胞では10 nm以下である。原理的には10~100 nmの粒径のナノ粒子は腫瘍に入りやすく、正常細胞には入らないことになる。</p> <p>Q2: PL法の原理は何か。 A2: 光触媒作用により生成したOHラジカルがテレフタル酸と反応することでヒドロキシテレフタル酸ができる。ヒドロキシテレフタル酸は425 nmで蛍光を発し、その蛍光強度がOHラジカルの濃度と比例することを利用して、OHラジカルの濃度の定量を行うというものである。</p> <p>Q3: 金ナノ粒子だけの実験では光熱効果があることは理解できるが、他の金属ナノ粒子や金属ナノ粒子-光触媒ナノ粒子では光熱効果はないのか。 A3: プラズモン吸収に基づく光熱効果は金よりも劣るが銀でも見られる。金属ナノ粒子-光触媒ナノ粒子系では、光触媒効果とプラズモン効果が共存しているので、がん細胞殺傷効果が向上する。</p> <p>Q4: 金属ナノ粒子-TiO₂ナノ粒子系では、なぜフェルミ準位の電子と価電子帯のホールの再結合が抑制されるのか。 A4: 金属があることによって金属が電子を捕獲してしまうので、再結合が抑制されることになる。</p> <p>Q5: ナノ粒子を入れずに光だけでどれだけがん細胞は死滅するのか。 A5: 実験条件にもよるが、85~95%の細胞は生きています。</p> <p>Q6: ナノ粒子だけでがん細胞は死滅するのか。 A6: 実験条件や用いるナノ粒子系にもよるが、5~15%ほどの細胞が死滅する。</p> <p>Q7: 金ナノ粒子はどのようにがん細胞に付着して、どのようにして死滅させるのか。粒子はがん細胞の中でも外でもよいのか。 A7: 金ナノ粒子が細胞内に入り、そこに光を照射すると金ナノ粒子がプラズモン吸収により励起状態になり、引き続き失活する際に熱が発生するので、それにより細胞が死滅する。</p> <p>Q8: 様々なナノ粒子を用いた実験の中で一番良い結果はどれか。金属の種類によらないのか。 A8: 細胞殺傷能力はどれもほぼ同じであるが、Au@TiO₂の作製方法が簡単なので、現状ではこれが最も良いと考えている。</p> <p>Q9: SEM画像を見るとナノ粒子が凝集しているように見えるが、凝集したら大きくなり、ナノ粒子ががん細胞に入らない場合があると思うが、対処法はあるのか。 A9: ナノ粒子に光を当てる前に、培地とナノ粒子を一緒に5分ほど超音波処理を行うことで凝集を防いでいる。</p> <p>以上のように、質疑に対し明瞭で的確な回答が得られた。3名の審査委員は本人が大学院博士後期課程の修了者としての学力ならびに見識を有するものと認め、博士(理学)の学位を与えるに足りる資格を有するものと認定した。</p>			