

論文審査の結果の要旨

氏名 瀧本 悠貴

本論文は6章からなる。第1章はイントロダクションであり、火山ガスの特徴や火山活動との関連性、従来の観測方法、局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) の原理や応用例について説明している。特に、本論文では火山ガス中の SO_2 と H_2S のモニタリングを行うための LSPR センサの開発を目標とするため、電気化学センサなどの小型センサを用いた観測方法の長所や課題、LSPR による H_2S を含む無機ガスの検出例について詳説している。

第2章では、LSPR センサチップの作製方法について述べられている。チップは LSPR を生じる Au ナノ粒子を石英基板上に配列させたものである。これらの材質は耐久性や耐腐食性が高く、火山ガスに含まれる SO_2 や H_2S の検出に適している。また、有限差分時間領域法 (FDTD) 法を用いたシミュレーションによって、 SO_2 の感度とスペクトルの波長領域に基づいて Au ナノパターンの直径とピッチを最適化した。Au ナノパターンは電子線リソグラフィや熱ナノインプリントリソグラフィによっても作製したが、UV ナノインプリントリソグラフィによる量産性に優れた作製方法を最終的に確立した。この方法は、石英基板への UV 硬化性樹脂の塗布、ナノインプリント、残膜処理、Au 成膜、リフトオフといった複数の工程からなり、原子間力顕微鏡 (AFM) などによる観察、評価によって、各工程の最適な条件を見出した。作製された Au ナノパターンの LSPR スペクトルは概ねシミュレーションと一致し、さらに、 450°C でチップを加熱処理することで、LSPR スペクトル特性 (吸光度、半値幅) が向上することを明らかにした。

第3章では、アミン修飾メソポーラスシリカを塗布した LSPR チップによる SO_2 と H_2S の検出について述べられている。ゾル-ゲル法によってメソポーラスシリカをチップに塗布した後、シランカップリング剤の化学気相蒸着によりアミノ基およびジメチルアミノ基をメソポーラスシリカ内壁に修飾させる方法を確立した。また、 SO_2 と H_2S の濃度を調整できるパーミューションチューブ法によるガス実験系を構築し、LSPR スペクトルの変曲点における吸光度変化量の測定でガスを検出する方法を確立した。このアミン修飾によりポーラスシリカの場合よりも SO_2 に対する感度を大幅に向上させ、乾燥条件下で 0.6 ppm の SO_2 を検出することができた。これにより LSPR による SO_2 の検出を初めて実現させた。さらに、ジメチルアミノ基はアミノ基よりも SO_2 に対する感度を高めることや、いずれも H_2S に対する感度は SO_2 よりも低いことなどを明らかにした。また、高湿度条件下では SO_2 に対する感度がより高まることを見出した。しかし、湿度の変化によって LSPR スペクトルが大きくシフトすることや、チップの感度が再生しないなど、実用上の課題があることも分かった。

第4章では、酸化亜鉛をスパッタリングで成膜した LSPR チップによる SO_2 と H_2S の検出につ

いて述べられている。酸化亜鉛膜によって、相対湿度 70 %で 0.1 から 20 ppm の H₂S を 30 秒で検出し、5 ppm 以下の低濃度域では濃度と吸光度変化量に線形的な相関関係があることを見出した。また、30 秒を超えると相関関係が得られないことや、SO₂ に対する感度が H₂S よりも大きいことも分かった。酸化亜鉛の膜厚が 20 nm となるまでは膜厚とともに感度が向上するが、20 から 30 nm では感度がほぼ変わらないことも明らかにした。H₂S と酸化亜鉛が反応して生じる硫化亜鉛を空気中で加熱することで酸化亜鉛に戻し、チップを再生することが検討されたが、感度の再現性は得られなかった。この原因が H₂S との反応や加熱による酸化亜鉛膜の形状変化にあることを AFM による表面観察により明らかにした。

第 5 章では、ZIF-8 を塗布した LSPR チップによる SO₂ と H₂S の検出について述べられている。硝酸亜鉛と 2-メチルイミダゾールの水溶液の混合によって ZIF-8 のナノ粒子を得た後、それを分散させたメタノール溶液をチップに滴下し乾燥させることで、チップ上に密に成膜することができた。ZIF-8 によって、相対湿度 70 %で 0.1 から 10 ppm の H₂S、および、0.1 から 20 ppm の SO₂ を 5 分以内で検出でき、200 °C で加熱することで感度を再生することを明らかにした。また、SO₂ に対してより高感度であることが分かった。今回行った実験で、高濃度側の条件では加熱による感度の回復はできなかったが、この原因が H₂S と SO₂ による ZIF-8 の劣化によるものであることを近赤外分光法や X 線回折法により明らかにした。さらに、相対湿度が 0 から 70 %における吸光度変化量を調べ、相対湿度 50 %から急激に感度が向上することが分かった。さらに、湿度変化による LSPR スペクトルのシフト量は小さく、高湿度の火山ガス中のガス検出には有利な特徴が得られた。

第 6 章では、これまでの章のまとめや、火山ガス観測時に想定される使用方法や観測システムについての提案が述べられている。作製した LSPR センサは、目標である 0.1 から 20 ppm の濃度域の検出を達成し、SO₂ と H₂S に有意な感度差も得られた。さらに、ZIF-8 では加熱による再生も可能であることが示された。これらのセンサは SO₂ と H₂S の導入を停止した後、吸光度が減少せず、ほぼ一定のままであったため、ある一定時間の積算濃度を観測するのに有用と考えられる。LSPR センサには様々な吸着剤をコーティング可能であり、複数の異なるセンサと多変量解析などのデータ解析を用いれば、火山ガスの様々なガス成分を検出できる可能性があることを示した。さらに、安価で小型な LSPR センサを複数搭載した小型火山ガス観測システムの構想が提案されており、LSPR センサの火山ガス観測への展開が期待される。

以上のように、本論文の内容は局在表面プラズモン共鳴法による火山ガス分析の新たな可能性を切り拓くオリジナリティに富む成果である。本文の第 3 章は、すでに共著論文として出版されているが、論文提出者が主体となって実験、解析、論文執筆を行ったもので、その寄与が十分であると判断できる。

以上の理由により、瀧本 悠貴 氏に博士（理学）の学位を授与できると認める。