

## 審査の結果の要旨

氏名 李素潤 (いそゆん)

ナノ構造を有するチタン酸化物は電気物性や光物性を示すなど、高機能・高性能マテリアルとして興味深い。チタン酸化物のナノ構造体の作製には、これまでゾルゲル法、アノード酸化法などが検討されている。さらに近年、アルカリ腐食法でナノ構造を有するチタン酸化膜が形成されることが報告されている。この手法は他の方法と比較し、簡便なプロセスであり、低コストでナノ構造体を得られる。本研究では、アルカリ腐食法を用いて、新規バイオデバイスへ適応することを目的として、アルカリ金属が含有されているチタン酸化物のナノ構造体を作製するプロセスを見出し、そのナノ構造体の特性・機能について系統的に検討している。具体的には、電界効果トランジスタ (FET) 類似の動作を示す pH センサー、酵素からの直接電子移動型バイオセンサーを作製し、アルカリ金属が含有するチタン酸化物のナノ構造体のバイオデバイスとしての有用性を示している。

本学位請求論文は、全体で5章から構成されている。

第1章では、本研究の背景として、ナノ構造体をもつ電気デバイスに応用する基本概念、アルカリ腐食法を用いたチタン酸化物の作製方法、さらにナノ構造体を用いた電気化学バイオセンサーに関してまとめている。またチタン酸化物のナノ構造体をバイオデバイスに応用する意義について述べている。

第2章では、アルカリ腐食法を用いて、ナノ構造を有するチタン酸化物を作製する際の反応条件と得られるナノ構造体の構造との関連をまとめている。アルカリ腐食溶液として、1-25 mol/L の高濃度の水酸化カリウム溶液を用い、金属チタンを溶液に数時間浸漬するプロセスで、長さ、太さ、形状が異なるナノチューブ状のチタン酸化物が形成されたことから、ナノ構造体構造が水酸化カリウム濃度で任意に制御できることを明らかにしている。また、このチタン酸化物はカリウムを含有したチタン酸カリウムと酸化チタンの混合相から構成されていることをラマン分光および X 線光電子分光により確かめている。さらに、このチタン酸化物の電気特性を疑似 FET 構造のデバイスにて評価し、チタン酸化膜中のカリウム含有量に依存し、良好な導電性を示すものから半導体物性を示すものまで作製できることを示している。また本デバイスは p 型半導体として機能することを示している。これらの結果より、アルカリ腐食法により反応条件の制御で、ナノ構造を有し電気特性が幅広く調整できるチタン酸化物の合成法が確立されたとまとめている。

第3章では、2章で半導体物性を示した疑似 FET 構造のデバイスの、pH センサーとして応用性について議論している。カリウムが含有したチタン酸化物膜を検出部位のゲート電極として用い、疑似 FET 構造の pH センサーの感度の向上を、チタン酸化物のナノ構造によって実現

するかを議論している。ナノチューブ状のチタン酸化物が、ポーラス構造をもつ表面積の大きな三次元構造体をとることを電子顕微鏡による断面構造観察から確認し、疑似 FET 構造のデバイスが pH センサーとして動作するかを検討している。pH センサーとしての特性を、ドレイン電流の立ち上がり電位で評価し、100 mV /pH の感度を示す結果が得られている。通常の平面構造を有する FET 構造の pH センサーにおけるネルンスト応答とは異なる現象を見出している。この現象を、三次元のナノポーラス構造をゲート検出部位にもつ疑似 FET 構造では、表面積が大きいことから効率的に検出物質がゲート電極であるチタン酸化物と反応したことが、pH センサー感度向上の一因だと考察している。このように、ナノ構造体をもつチタン酸化物を疑似 FET デバイスに用いることで、新たな機能発現が可能であると結論づけている。

第 4 章では、金属チタンにアルカリ腐食法で合成したチタン酸化物の酵素固定化電極としての応用性を提示している。ここでは酵素からの直接電子移動現象について議論している。様々なナノチューブ状の構造を有するチタン酸化物上に酸化還元酵素を固定化した電極を用いて、酵素の酸化還元反応を確認したところ、細くて短いナノチューブ状の表面形態をもつチタン酸化物で直接電子移動が起こると結論している。さらにナノチューブ状の形態と酵素固定化量の検討を行い、酵素の活性中心からの直接電子移動の割合を、電流値を指標として評価している。突起様の形態をとったナノチューブ状の構造体の直径が 100 nm 以下で、さらに単層に酵素が吸着している状態の電極で酵素の電子移動が起こりやすいことを明らかにしている。最後に直接電子移動型酵素固定化電極を用いて過酸化水素の検出を試みた結果、1  $\mu$  mol/L の低濃度まで感度よく過酸化水素の検出が行えることを明らかにしている。これらよりカリウムを含有したチタン酸化物の良好な電気伝導性と、ナノチューブ状構造のチタン酸化物の電極特性を利用することで、チタン酸化物に固定化した酵素からナノチューブ状のチタン酸化物に直接電子が移動する直接電子移動型のバイオセンサーの設計概念が提示されたとまとめている。

第 5 章は総括である。アルカリ腐食法でナノスケールのチューブ状構造を有するチタン酸化物が生成でき、そのナノ構造が制御可能なこと、このチタン酸化物のナノ構造体をゲート電極とした疑似 FET 構造のデバイスは pH センサーとして駆動すること、さらにナノ構造体のチタン酸化物は酵素と組み合わせて直接電子移動型のバイオセンサーとして機能することを見出し、バイオデバイスへ応用する設計指針を示せたと結論づけている。

本研究成果は、ナノ構造マテリアルのプロセス制御法の確立と、ナノ構造体をバイオデバイスへ応用する際の設計概念の提示をしていることから、ナノマテリアル工学、バイオデバイス工学へ大きな波及効果をもたらし、またバイオデバイスを利用する医療分野にも貢献するものと期待される。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。