

Title	Preparation of Inorganic Nanoparticles Using Microwave Heating
Author(s)	中村, 考志
Citation	大阪大学, 2007, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/48454">https://hdl.handle.net/11094/48454</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	なかむら たかし 中村考志
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 21121 号
学位授与年月日	平成 19 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科物質・生命工学専攻
学位論文名	Preparation of Inorganic Nanoparticles Using Microwave Heating (マイクロ波加熱を用いた無機ナノ粒子の合成)
論文審査委員	(主査) 教授 菊地 和也  (副査) 教授 福住 俊一 教授 宮田 幹二 教授 金谷 茂則 教授 高井 義造 教授 伊東 一良 教授 渡部 平司 教授 兼松 泰男

#### 論文内容の要旨

本研究では、マイクロ波加熱を用いたグリーンケミストリーの概念に基づく新規な金属および金属酸化物ナノ粒子合成法の創成を目的とした。このとき、マイクロ波加熱の急速な均一加熱の特性を活かし、ナノ粒子の粒径および構造の精密な制御を試みた。溶媒には環境への負荷が少なく、かつ、マイクロ波により効率よく加熱できるアルコールを用いた。これらアルコールはマイクロ波で加熱し還元力を高めることで、金属前駆体を還元できるようになる。この、「マイクロ波加熱-アルコール法」は環境負荷物質を用いず、エネルギー消費を抑制できる点で、グリーンケミストリーの概念に合致する。本学位論文は 4 章から構成される。

無機金属ナノ粒子の中でも、特に酸化されやすい性質を持ち、合成が困難とされている銅ナノ粒子をマイクロ波加熱-アルコール還元法を用いて合成することを試みた(第一章)。その結果、2-3 nm および 5-6 nm の粒径で単分散銅ナノ粒子を選択的に合成することに成功した。

さらに、この手法を拡張し、ナノ粒子の構造制御、特にコア-シェル構造を有するナノ粒子の合成を試みた(第二章)。銀前駆体を還元し、銀ナノ粒子を合成した後、それに続いて、同一溶液内で銅前駆体を還元することで、銀コア-銅シェルナノ粒子を合成できることを初めて示した。

著者はアルコール還元法にマイクロ波加熱を用いて粒子合成を行ったとき、金属ナノ粒子が単分散で得られたという結果から、マイクロ波加熱の均一加熱性が反応溶液内部での均一な粒子生成に関係していること考え、この二つの関係を明らかにすることを試みた(第三章)。マイクロ波加熱およびオイルバス加熱を用いた銀ナノ粒子合成の系において、銀ナノ粒子が生成したときに観測される表面増強ラマン散乱(SERS)の発生時間を測定し、これと温度プロファイルと比較した。マイクロ波加熱では、SERSは測定位置に依存せず、容器壁面および内部で同時かつ同温度で発生した。この研究で、著者はマイクロ波加熱の均一加熱性と均一な粒子生成との関係を明らかにした。

また、著者はマイクロ波加熱-アルコール法を金属ナノ粒子のみならず、金属酸化物ナノ粒子の合成に展開すべく、発光性ナノ粒子である YAG:Eu<sup>3+</sup> を合成することを試みた(第四章)。その結果、8%のEu<sup>3+</sup>のドーピング量でもっとも強度の強い発光を示す、YAGナノ粒子を合成することに成功した。

## 論文審査の結果の要旨

近年、無機ナノサイズ粒子はバルクサイズナノ粒子にはない特性を有していることから、新規材料として期待されており、それらナノ粒子を用いたアプリケーションやテクノロジーに関する研究が盛んに行われている。ナノ粒子の特性は粒子の粒径や形状に大きく依存するため、ナノ粒子の特性を最大限に利用するには、粒径や形状を精密に制御して合成することが必要不可欠である。本論文では、「マイクロ波加熱-アルコール還元」を用いて、ナノ粒子の形状および構造を制御することを試みるとともに、マイクロ波加熱を用いる粒子合成の長所を基礎から説明することを旨とした研究であり、得られた成果を要約すると以下の通りである。

(1) 酸化されやすい性質があり、金属状態でのナノ粒子が困難とされている銅ナノ粒子を、金属銅の状態で安定に合成することに成功している。また、銅ナノ粒子の粒径制御を、反応温度または表面修飾剤を選択することで、2-3 nm と 5-6 nm とを選択的に合成しており、「マイクロ波加熱-アルコール還元」が粒径の精密制御を可能にする金属ナノ粒子合成法であることを示している。

(2) ナノ粒子の構造制御を目指して、コア-シェルナノ粒子を合成することを試みた研究である。本研究ではさらに、コア-シェルナノ粒子の中でも、これまで合成例のない銀コア-銅シェルナノ粒子の合成を試み、その結果、10分という短時間で合成することに成功している。この成果は、「マイクロ波加熱-アルコール還元」をコア-シェル構造を有するナノ粒子の合成に適用できることを初めて示したものである。

(3) マイクロ波加熱を用いたナノ粒子合成は、合成時間の短時間化、ナノ粒子の粒径分布の単分散化といった特徴があり、これらにはマイクロ波加熱が物質を内部から均一に加熱できることが影響しているとされている。本研究は、マイクロ波加熱下でラマン分光を行い、表面増強ラマン散乱 (SERS) 現象を用いてマイクロ波の内部均一加熱を明らかにする事を試みている。アルコール還元法を用いた銀ナノ粒子合成をマイクロ波加熱とオイルバス加熱とを比較し、このときの SERS 発生時間および温度プロファイルを調べた結果、マイクロ波加熱は溶液を内部から均一に加熱し、それが、内部からのナノ粒子生成に関係していることを明らかにしている。

以上のように、本論文は無機ナノ粒子の精密な粒径制御および構造制御を行うことに挑戦し、マイクロ波加熱-アルコール還元を用いることで成功している。さらに、マイクロ波加熱を用いた粒子合成を基礎から説明すべく、マイクロ波加熱下でラマン分光を行い、粒子の生成を追跡するというこれまでにない研究である。これらの成果は、マイクロ波加熱を用いたナノ粒子の粒径や構造制御に関する研究の基礎となるものである。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。