The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Synthesis of Size-controlled Nano-particles by Wet-process Using Restricted Reaction Fields
Author(s)	友成, 雅則
Citation	大阪大学, 2008, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/48596
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【67】

氏　　名	友（とも）　成（なり）　雅（まさ）　則（のり）
博士の専攻分野の名称	博　士（工　学）
学　位　記　番　号	第　２２０３６　号
学位授与年月日	平成 20 年３月 25 日
学位授与の要件	学位規則第４条第１項該当 工学研究科マテリアル生産科学専攻
学　位　論　文　名	Synthesis of Size-controlled Nano-particles by Wet-process Using Restricted Reaction Fields （特定反応場を利用するサイズ制御したナノ粒子の湿式調製）
論文審査委員	（主査） 教　授　山下　弘巳 （副査） 教　授　田中　敏宏　　教　授　藤本　愼司

論　文　内　容　の　要　旨

大量合成に適した湿式法で、銀および銅についてそれぞれに最適な反応場を選定することで、粒子サイズや結晶性などを設計制御した金属ナノ粒子を合成することを目的に本研究を行った。またこれらの電子材料としての特性の評価や白金、銀系超微粒子担持触媒の触媒活性や物性の評価を行うことで、金属ナノ粒子の工業的応用分野である電子材料や触媒材料として適用性を探ることを目的に研究を行った。本論文はこれらの成果をまとめたもので、以下のように要約される。

第１章では、本研究の背景、目的および本論文の構成について述べた。

第２章では、硝酸銀と 3-メルカプトプロピオン酸（3-MPA）の混合水溶液に、還元剤として水素化ホウ素ナトリウムを添加することで、銀ナノ粒子を合成した。3-MPA の添加量を変えることで、銀の粒子サイズを制御でき、3-MPA の添加量が多いほど、粒子サイズが小さくなることを見出した。生成した銀の粒子径と粒子に吸着した S の分析量との相関性から、3-MPA が Ag-S 結合を形成して銀表面に保護剤として吸着し、コロイドの pH が５以上では、3-MPA のカルボキシル基が電離することで、銀粒子表面が負に帯電するため、粒子間に静電斥力が生じることで銀ナノ粒子が安定性を確保するという、コロイドの合成と分散安定性のメカニズムを推定した。

第３章では、水に不溶な酸化銅から、大気中での酸化に耐性のある銅ナノ粒子の合成を行った。メルカプト酢酸（MAA）を配位子とし、ゼラチン水溶液中に可溶性錯体として溶出した銅錯体をヒドラジンで還元させたところ、粒子径の揃った銅微粒子を得ることができ、MAA の添加量を変えることで、粒子径を 45 nm から 175 nm までのサイズに制御できた。反応終了後の溶液に蛋白質分解酵素であるプロテアーゼを添加すると、銅表面に吸着している高分子鎖のループやテールの部分が分解され、分散安定性を失った銅微粒子が沈降するため、これを濾別することで、容易に反応溶液中から銅微粒子を分離・回収することを見出した。

第４章では、マイクロポーラスなゼオライトおよびメソポーラスなシリカ多孔体（AlMCM-41）の細孔内に、イオン交換法により Ag^{+} イオンを導入しこれを硫化することで、硫化銀（Ag_2S）クラスターを包接した多孔体の調製を試みた。FT-EXAFS の結果から、細孔内に Ag_2S のクラスターもしくはナノ粒子が生成していることを明らかにした。Ag_2S/AlMCM-41 の発光は、Ag_2S/ゼオライトのそれに比べ長波長側へシフトしブロードであった。これは、ゼオライ

トがミクロ孔を有するのに対して、AlMCM-41 はより大きなメソ細孔空間を有するため、多様なサイズの Ag_2S が生成したと推定した。

第５章では、白金微粒子を担持した酸化物光触媒において、光触媒作用に及ぼす酸化物（TiO_2 および ZnO）の差異を確認することで、当該光触媒上での反応機構の解明を行った。H_2O 存在下での $CH_3C{\equiv}CH$ および C_3H_6 の水素化反応では、TiO_2 では高い活性を示したが、ZnO では殆ど活性を示さなかった。これに対して O_2 存在下での i-C_4H_8 と C_3H_6 の酸化反応では、両者の触媒活性に顕著な違いは認められなかった。これらの結果から、Ellis らが提唱したバンドモデルを用いることにより、反応中間体の定常状態の濃度が表面近傍のバンドの曲がりの強弱に依存するため、反応活性に違いが認められることを説明した。

第６章は結論であり、本研究の内容を総括した。

論文審査の結果の要旨

本論文は、銀および銅についてそれぞれに最適な反応場を選定することで、粒子サイズや結晶性などを設計制御した金属ナノ粒子を合成する検討を行っている。また、これらの電子材料としての特性の評価や、白金、銀系超微粒子担持触媒の触媒活性や物性の評価を行うことで、金属ナノ粒子の工業的応用分野である電子材料や触媒材料として適用性を探る検討を行っている。

本論文は、以下のように要約される。

⑴　硝酸銀と 3-メルカプトプロピオン酸（3-MPA）の混合水溶液に、還元剤として水素化ホウ素ナトリウムを添加することで、銀ナノ粒子を合成している。3-MPA の添加量を変えることで、銀の粒子サイズを制御でき、3-MPA の添加量が多いほど、粒子サイズが小さくなることを見出している。生成した銀の粒子径と粒子に吸着した S の分析量との相関性から、3-MPA が Ag-S 結合を形成して銀表面に保護剤として吸着し、コロイドの pH が５以上では、3-MPA のカルボキシル基が電離することで、銀粒子表面が負に帯電するため、粒子間に静電斥力が生じることで銀ナノ粒子が安定性を確保するという、コロイドの合成と分散安定性のメカニズムを推定している。

⑵　水に不溶な酸化銅から、大気中での酸化に耐性のある銅ナノ粒子の合成を行っている。メルカプト酢酸（MAA）を配位子とし、ゼラチン水溶液中に可溶性錯体として溶出した銅錯体をヒドラジンで還元させて、粒子径の揃った銅微粒子を得ている。MAA の添加量を変えることで、粒子径を 45 nm から 175 nm までのサイズに制御できている。反応終了後の溶液に蛋白質分解酵素であるプロテアーゼを添加すると、銅表面に吸着している高分子鎖のループやテールの部分が分解され、分散安定性を失った銅微粒子が沈降するため、これを濾別することで、容易に反応溶液中から銅微粒子を分離・回収することを見出している。

⑶　ゼオライトおよびシリカ多孔体（AlMCM-41）の細孔内に、イオン交換法により Ag^+ イオンを導入しこれを硫化することで、硫化銀（Ag_2S）クラスターを包接した多孔体を調製している。これらのフォトルミネッセンスから、ゼオライトがミクロ孔を有するのに対して、AlMCM-41 はより大きなメソ細孔空間を有するため、多様なサイズの Ag_2S が生成したと推定している。

⑷　白金超微粒子担持酸化物（TiO_2、ZnO）を合成し、その光触媒作用をモデル反応並びにフォトルミネッセンス測定から解析している。反応中間体の定常状態の濃度が表面電子状態に依存することで、反応活性に違いが認められることを明らかにしている。

以上のように、本論文は、特定の反応場を用いることで、サイズや結晶性を制御した金属ナノ粒子の湿式合成プロセスを開発し、その応用として、電子材料や触媒材料の特性を解析したものであり、材料工学分野に大きく貢献する研究内容である。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。