

(続紙 1)

京都大学	博士 (工 学)	氏名	San San Maw
論文題目	Synthesis of Silver Nanoshells with Controlled Thickness and Morphology (銀ナノシェルの合成過程におけるシェル厚みと形状制御)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、シード成長法と呼ばれる銀ナノシェル形成手法を対象に、1) 混合速度を大きくする、2) 反応速度を小さくする、という、相補的な2つのアプローチから、銀のシェル厚みと形状の制御手法の確立を目的としたものであり、5章から構成されている。</p> <p>第1章は序論であり、銀ナノシェルの光学的特性と想定される応用例、そして既往の研究について概観した上で、簡便かつ再現性の高い合成法が未だ確立されていない現状について述べている。その上で、最も有力な合成法と考えられるシード成長法の問題点を指摘し、本論文の目的とそれを実現するためのアプローチ、各章の概要が述べられている。</p> <p>第2章では、混合強度を高めるというアプローチに立ち、ミリ秒オーダーの迅速混合特性を有するマイクロリアクタを用いて銀ナノシェル形成反応を実施し、厚さ 11 nm の均一な銀シェルの、室温というマイルドな反応条件で得ることに成功している。銀シェルの形成には、Ag^+に対してモル比で 1000 倍程度という大過剰のアンモニアが必要であり、反応過程においてアンモニアは、Ag^+との錯体形成に加えて pH 変化による還元剤の還元力向上という2つの役割を担っていることを明らかにしている。さらに、分散安定性を向上させるために添加した水溶性高分子ポリビニルピロリドン(PVP)が、形成するシェルの平滑化にも寄与することを見出し、それは、コア粒子の表面に吸着した PVP が Ag^+をトラップすることで表面近傍の Ag^+濃度が上昇し、シェル形成反応の進行が促進されたためであると考察されている。一方で、PVP を添加しても、混合強度の低いバッチ式合成では均一なシェルは得られなかったことから、銀シェルの形成反応はミリ秒オーダーで進行するものであり、マイクロリアクタを銀ナノシェル合成に適用することの有用性が示されている。</p> <p>第3章では、マイクロリアクタを用いたシェル形成反応をさらに発展させ、シードナノ粒子が不要な、1ステップのシェル形成プロセスの構築を試みている。シードナノ粒子が存在しないため室温では反応が進行しなかったが、反応温度を高めつつ中庸程度の 50 °C に設定することで、バルク中での均一核生成を抑制しながら、コア粒子表面での銀シェルのヘテロ析出反応を促進できることを見出している。得られた粒子は、被覆されていない部分もわずかに観察されたことから完全なシェル形成には至らなかったものの、光学的特性を評価したところ、完全なシェルに類似した吸光スペクトルを示したことが述べられている。鍵となるのは合成過程における混合順序であり、Ag^+とアンモニアを事前に混合し錯形成させておくことで還元反応が速やかに進行しシェル形成につながる一方で、事前混合しない場合は錯形成反応と還元反応が逐次的に進行する結果、不均一な樹状シェルが形成することが示されている。</p> <p>第4章では、ポリエチレンイミン(PEI)を添加することで、ミリ秒オーダーで進行していた銀シェルの形成反応が、分オーダーまで劇的に遅くなることを見出し、反応速度を遅くするアプローチについて検討している。反応過程を詳細に解析した結果、PEI はコア粒子表面に吸着し、PEI 分子と Ag^+との相互作用によってコア粒子表面近傍の Ag^+濃度を高めることで平滑なシェル形成が促進されていることを示している。さらに</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	San San Maw
<p>反応速度が大幅に低下する原因について、バルク中に存在する未吸着の PEI 分子が還元剤であるホルムアルデヒドと反応するためであると考察されている。PEI の添加によって、混合強度の低いシンプルなバッチ式合成を用いても、従来は困難であった 10 nm 以下(9.8 nm)の厚みを有する銀ナノシェルの合成に成功している。さらに PEI はカチオン性の高分子であるため、その電荷によって、得られた銀シェル懸濁液は少なくとも 2 週間は分散安定であることが示されている。</p> <p>第 5 章では、本論文で得られた成果を総括するとともに、今後の展望について述べている。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、シード成長法と呼ばれる銀ナノシェル形成手法を対象に、1) 混合速度を大きくする、2) 反応速度を小さくする、という、相補的な2つのアプローチから、銀のシェル厚みと形状の制御手法の確立を目的としたものであり、得られた主な成果は以下のとおりである。

1. 混合強度を高めるというアプローチに立ち、ミリ秒オーダーの迅速混合特性を有するマイクロリアクタを用いて銀シェル形成反応を実施し、厚さ 11 nm の均一な銀ナノシェルを得ることに成功した。反応過程を詳細に検討した結果、合成過程で鍵となるのは、 Ag^+ と錯体を形成するアンモニアと、水溶性高分子ポリビニルピロリドンの添加であることを示し、さらに、それらがシェル形成過程において担う役割を明らかにした。
2. マイクロリアクタを用いたシェル形成反応をさらに発展させ、シェル成長の起点となるシードナノ粒子が不要な、1ステップのシェル形成プロセスの構築を試みた。その結果、反応温度を高めつつ中庸程度の 50 °C に設定することで、コア粒子表面での銀シェルのヘテロ析出反応を促進でき、かつ、バルク中での均一核生成を抑えられることを見出した。
3. 以上の反応系ではミリ秒オーダーで進行していた銀シェルの形成反応が、ポリエチレンイミン (PEI) を添加すると、分オーダーまで劇的に遅くなることを見出し、反応速度を遅くする手法を展開した。PEI は反応速度を低下させるだけでなく、コア粒子表面近傍の銀イオン濃度を高め、さらに、形成した粒子の保護剤としても働くことを明らかにした。これによって、シンプルなバッチ式混合あるいは通常レベルの混合強度の流通反応系を用いても、従来は困難であった 10 nm 以下(9.8 nm)の厚みを有する銀ナノシェルの合成が可能となった。

本論文は、銀ナノシェル形成における反応条件の詳細な検討を通して、形成メカニズムを明らかにし、さらに混合速度の重要性を実証した点で意味において、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、令和元年12月16日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。