

氏 名	ヒ 装 麗 華
学位(専攻分野)	博 士 (エネルギー科学)
学位記番号	エネ博第 108 号
学位授与の日付	平成 17 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	エネルギー科学研究科エネルギー基礎科学専攻
学位論文題目	Morphology Control of Nanostructured Ceramics and Noble Metals (ナノサイズのセラミックスと貴金属の形態制御)

論文調査委員 (主 査) 教授 足 立 基 齊 教授 尾 形 幸 生 教授 片 桐 晃

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、ナノサイズのセラミックスおよび貴金属が自己組織化により形成される過程における操作条件を巧みに選定することにより、その形態制御が可能であることを見出し、その機構について研究した結果をまとめたものであり、7章よりなっている。

第1章は序論であり、研究の背景を概観した後、ナノサイエンスとテクノロジーの持つ膨大な潜在的可能性を引き出す鍵は、ナノサイズの物質の形状やサイズを自由に制御できる手法を手に入れることと、それらを機能にあわせて、より高次元で組織化する方法を見出すことであるとまとめている。

第2章では、ナノサイズデバイスに必須であるナノサイズの低誘電材料としても用いることができる中空構造のナノサイズのシリカ球が、以下の方法により合成できることを見出している。即ち、ブロックコポリマーとシリコンアルコキシドが自己組織化により形成するヘキサゴナル構造を、その形成過程において高温で急速乾燥することにより得る方法であり、形成されたものについて、その構造と形成過程を TEM 像、窒素吸着等温線、比重測定などを用いて確認している。また、乾燥速度と中空構造のシリカ球の収率との関係も示している。

第3章では、金ナノ粒子の代表的な形成方法である塩化金酸塩をクエン酸で還元する方法において、クエン酸の濃度を調節することにより、2次元平面を均一に覆う金ナノワイヤーのネットワーク構造が形成されることを見出している。金ナノワイヤーのネットワーク構造の形成は、溶液の色を青黒くし、500nm から 900nm 以上にわたり一定の吸光度を示す特有の吸光度曲線を与えることを、TEM 像と対応させて明瞭に示している。また、形成された金ナノネットワークの塗布膜は、 $1\Omega/\square$ という高い電気伝導性を示し、市販の透明導電膜より 1 桁高い電気伝導性が得られることを見出している。

第4章では、第3章で見出した金ナノワイヤーの形成機構について論じている。金ナノ粒子の形成過程における各種化学種の濃度の経時変化、および、可視紫外光の吸光度の詳細な経時変化の測定を行うと共に、金粒子表面への吸着化学種による金粒子間の引力・斥力相互作用挙動の変化に基づいて、“hit-to-stick-fusion” モデルを提案している。即ち、2つの金粒子が 10nm 以下に近づくと、強い引力によるジャンプインにより2粒子は衝突し、しばらく接合した状態を保つ。2粒子の接合面は凹面であり、新たに還元された金の沈着を強く促す。その結果2粒子は融合する。この過程が連続して起こり、金粒子の融合により金ナノワイヤーが形成されるというモデルである。シミュレーションにより、上記機構を確認すると共に、上記モデルによる考え方が、銀、白金にも適用できることを示している。また、金ナノワイヤーの安定化要因について検討し、金ナノワイヤー表面に金イオンが吸着していることが主要因であることを明らかにしている。

第5章では、金ナノ粒子の形成反応系、即ち、塩化金酸塩をクエン酸で還元する系に、カチオン性界面活性剤であるセチルトリメチルアンモニウムブロマイド (CTAB) を加えることにより、1段の反応で、アスペクト比の大きい長大な金ナノロッドが形成できることを見出している。従来法としては、シード法が有力ではあるが、2段階以上の操作が必要である上に、条件設定などが煩雑であること、また、アスペクト比の大きいものの収率はかなり低くなるという限界があった。本

論文の手法は、これらの限界を克服する内容をもつことが示されている。また、その形成機構について、pH、反応温度、臭素イオンの影響等を詳細に検討し、以下の形成スキームを提案している。形成された金粒子の特定結晶面を CTAB が覆い、CTAB に覆われていない結晶面に金が析出して成長するという条件、即ち、CTAB による吸着速度と金の結晶成長速度のバランスが満足される狭い pH 範囲でのみ高いアスペクト比の金ナノロッドは形成される。pH が高すぎると、金の結晶成長速度が速すぎるために CTAB の吸着が起こらない間に多数の核に金が沈着し、小さな金ナノ粒子が迅速に形成される。一方、pH が小さすぎると、金の成長速度が遅いため、CTAB が金粒子の全ての結晶面を覆い、CTAB 被覆による差が小さくなり、1 次元方向の成長は起こらない。以上のスキームで実験結果をうまく説明できることを示している。

第 6 章では、アルカンチオールで保護した金ナノ粒子を LB 膜上に展開し、界面圧をかけることによりナノ粒子の配列構造が得られ、更に大きな界面圧で融合が起こることを示している。また、これらの配列・融合挙動には、有機溶媒の選択が強い影響を持ち、金粒子表面に結合したアルカンチオールの 1 分子膜のアルキル層に取り込まれやすいトルエンは、粒子径が揃うため良好に配列するが、1 分子膜のアルキル層に取り込まれにくいヘキサンは、良好な配列が得られにくいことを示している。これらの配列状態が融合形状に影響することを見出している。

第 7 章は結論であり、本論文全体の内容をまとめている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、ナノサイズのセラミックスおよび貴金属が自己組織化により形成される過程における操作条件を巧みに選定することにより、その形態の制御が可能であることを見出し、その機構について研究した結果をまとめたものであり、得られた結果は次のとおりである。

- 1) ブロックコポリマーとシリコンアルコキシドが自己組織化により形成するヘキサゴナル構造を、その形成過程において高温で急速乾燥することにより、中空構造のナノサイズのシリカ球が得られることを見出している。この中空シリカは、ナノサイズデバイスに必須であるナノサイズの低誘電材料を提供する。
- 2) 金ナノ粒子の代表的な形成方法である塩化金酸塩をクエン酸で還元する方法において、還元剤濃度を調節することにより、金ナノ粒子の融合により 2 次元平面を均一に覆う金ナノワイヤーのネットワーク構造が形成されることを見出し、その最適条件を決定している。また、形成された金ナノネットワークの塗布膜は、 $1 \Omega/\square$ という高い電気伝導性を示し、市販の透明導電膜より 1 桁高い電気伝導性が得られることを見出している。
- 3) 金ナノワイヤーの形成機構について研究し、金ナノ粒子の形成過程における各種金化学種の濃度の経時変化、および、可視紫外吸光度分布の詳細な経時変化の測定を行うと共に、金粒子表面への吸着種による金粒子間の引力・斥力相互作用挙動の変化に基づいて、金ナノワイヤー形成モデルを提案している。更に、その形成機構の考え方が、銀および白金にも適用可能であることを示している。
- 4) 金ナノ粒子の形成反応系にカチオン性界面活性剤を加えて、金粒子の特定の結晶面を界面活性剤で覆い、露出している結晶面の選択的成長を促し、長大な金ナノロッドが得られることを見出している。アスペクト比 100 以上のナノロッドを得ている。
- 5) アルカンチオールで保護した金ナノ粒子を LB 膜上に展開し、界面圧をかけることによりナノ粒子の配列構造が得られ、更に大きな界面圧で融合が起こることを示している。また、有機溶媒の選択により配列形態、融合形状の制御が可能であることを見出している。

以上要するに本論文は、自己組織化により形成されるナノサイズのセラミックスおよび貴金属の形態が、操作条件を巧みに選定することにより制御が可能であることを見出し、その機構について研究した結果をまとめたものであり、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（エネルギー科学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 17 年 1 月 24 日実施した論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。