

氏 名	チャン 常	ガン 鋼
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)	
学 位 記 番 号	工 博 第 2720 号	
学位授与の日付	平 成 18 年 9 月 25 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	工 学 研 究 科 材 料 化 学 専 攻	
学 位 論 文 題 目	Studies on Fabrication of Metal Nanoparticle - Attached Conductive Substrates and Applications (金属ナノ粒子を固定した導電性材料の作製と応用に関する研究)	
論文調査委員	(主 査) 教 授 平 尾 一 之	教 授 横 尾 俊 信 教 授 田 中 勝 久

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、新規機能性電極材料として利用可能な銀、白金、パラジウムナノ粒子について、化学還元による導電体表面への固定化法や溶液内での調製法について検討するとともに、金属の種類に応じたナノ粒子固定化導電体や電気化学検出への応用の可能性を明らかにしたものであり、序論、本論5章、および総括からなっている。

序論では、まず、ナノ材料の特性や重要性について概観したうえで、貴金属ナノ粒子の位置づけ、特性、応用、調製法などについて述べている。また、電極などのデバイスへ応用するためには金属ナノ粒子と導電体との複合化が重要であることを示している。そのために用いられる各種方法、特に酸化インジウムスズ (ITO) 基板への新しい固定化法としての種核成長法について述べている。

第1章では、金ナノ粒子で報告されている種核成長法が銀ナノ粒子の ITO 基板上への固定化についても有効であるかどうかを検討している。実験の結果、種核成長法は銀ナノ粒子の固定化と構造成長にも有効であり、特に成長溶液中での還元剤であるアスコルビン酸の濃度によって ITO 表面に形成される銀ナノ粒子の形状や構造が変化することを明らかにしている。また、この銀ナノ粒子固定化 ITO 表面を電極として利用した場合、電荷移動抵抗が低減された電気化学測定が可能であることや、メチルビオロゲンの電気化学反応などに関して特有な電気化学応答が得られることを示している。

第2章では、まず、白金ナノ粒子の ITO 表面への固定化に関して検討を行っている。金や銀と同様に種核成長法が適用可能かを予備的に検討したが困難であったため、ITO 基板存在中で白金イオンをアスコルビン酸によって還元する方法を新たに考案して、白金ナノ粒子を ITO 表面に分散して固定化することを可能にした。特に、この方法によって成長する白金ナノ粒子は微小な粒子核からなるクラスター構造をしており、その表面が電極として機能し、メタノール酸化や酸素還元に対して電極触媒効果を付与することを示している。

第3章では、第2章で開発した白金ナノ粒子の固定化法をグラッシーカーボン (GC) 基板表面の修飾に応用した結果を検討している。GC 基板表面では、ITO 表面上で観測された白金ナノクラスターの分散した固定化とは異なり、さらに小さな白金ナノクラスターが連結し白金ナノ薄膜が表面に形成されることを明らかにしている。この表面では、メタノール酸化および酸素還元に関して、白金ナノ粒子固定化 ITO やカーボンブラックに比べて高い電極触媒特性が観測されたので、この化学還元調製法が炭素材料を極少量の白金で機能化するという新しい方法になりうることを示している。

第4章では、種核成長法がパラジウムナノ粒子の ITO 基板上への固定化についても有効であることを示している。パラジウムナノ粒子の場合は、金や銀のナノ粒子とは異なり、互いに接合する性質が強く、電極表面に結晶状のパラジウムナノ粒子が高密度で集積して修飾できる様子を観察している。このパラジウムナノ粒子固定化 ITO 表面を電極として利用した場合、電荷移動抵抗が低減された電気化学測定が可能であることや、ナノ粒子の微小体積を反映した水素イオンの吸着および吸収特性が得られることを示している。

第5章では、電極表面修飾に応用可能な特異形状の貴金属ナノ粒子の化学調製法として、パラジウムナノキューブの化学

調製法を報告している。従来法では加熱操作を伴って50 nm 程度のパラジウムナノキューブの調製が報告されているが、常温での新しい化学還元法で粒径85 nm の大きさの揃ったパラジウムナノキューブ結晶が調製できることを示している。

総括では、本論文で得られた結果の概要を述べるとともに、本論文で作製した各種貴金属ナノ粒子やそれを固定化した導電体基板が、どのような分野に今後応用可能かという点にも言及して、今回対象とした貴金属ナノ複合材料がデバイスへの応用の可能性が高いことを示唆している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、機能性電極材料として利用可能な銀、白金、パラジウムナノ粒子について、化学還元による導電体表面への固定化法や溶液内での調製法について検討するとともに、金属の種類に応じたナノ粒子固定化導電体や電気化学検出への応用の可能性を明らかにしたものであり、得られた成果は以下のとおりである。

1. 銀ナノ粒子の酸化インジウムスズ (ITO) 基板上への固定化法として、溶液中で二段階でナノ構造を成長させる種核成長法が有効であることを明らかにしている。特に、還元剤であるアスコルビン酸の濃度によって ITO 表面に形成される銀ナノ粒子の形状や構造が制御できること、および、銀ナノ粒子固定化 ITO 電極において、電荷移動抵抗の低減によりメチルピオロゲンの電極反応に特有な応答が得られることを示している。
2. 白金ナノ粒子の ITO、および炭素表面への固定化に関する検討を行い、一段階の還元反応で微小核からなる白金ナノクラスターを表面に固定化する新たな方法を開発している。また、白金ナノ粒子表面でのメタノール酸化や酸素還元に関する電気化学測定を行い、顕著な電極触媒効果があることを示している。
3. パラジウムナノ粒子の ITO 基板上への固定化について検討を行い、種核成長法により、パラジウムナノ結晶の固定化が高密度で行えること、および、その電気化学特性を明らかにしている。また、電極表面修飾に利用できるパラジウムナノキューブ結晶を常温水溶液中で調製できる方法も明らかにしている。

以上、要するに本論文は、銀、白金、パラジウムナノ粒子の導電体表面への固定化方法や溶液内での調製法について検討した結果、従来の方法では作製し得なかったナノ集積構造の導電体表面への固定化を可能にするとともに、それらの電気化学測定をもとに各種貴金属ナノ複合導電体材料に固有な電子移動特性を明らかにし、電極としての有用性を示したものであり、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(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成18年8月28日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。