



Studies on Fundamental and Novel Functional Aspects of Metal Nanoparticles

Nabika, Hideki

(Degree)

博士 (理学)

(Date of Degree)

2004-09-17

(Date of Publication)

2014-10-02

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

乙2772

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D2002772>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



【 2 5 8 】

氏 名・(本 籍)	並河 英紀	(島根県)
博士の専攻分野の名称	博士 (理学)	
学 位 記 番 号	博ろ第70号	
学位授与の 要 件	学位規則第5条第2項該当	
学位授与の 日 付	平成16年9月17日	

【 学位論文題目 】

Studies on Fundamental and Novel Functional Aspects
of Metal Nanoparticles

(金属ナノ粒子の基礎物性及び機能的特性発現
に関する研究)

審 査 委 員

主 査 教 授 出来 成人

教 授 竹内 俊文

教 授 林 真至

金属ナノ粒子を基本骨格とした材料設計法の確立は、光学・電気・磁気・触媒・イムノアッセイ・近接場光学など幅広い分野への貢献が期待され、ナノテクノロジーの更なる発展を支える根幹技術の一つである。これまでに金属ナノ粒子の応用展開を目的とした材料設計に関する研究報告が数多くなされているが、金属ナノ粒子固有の特性を十分に理解する事がこれら材料の魅力を最大限に引き出す鍵となる。

金属ナノ粒子が示す特異的な性質は、外部からの刺激(光・磁場等)により引き起こされる現象が直径数ナノメートル程度の極微小空間に閉じ込められる事に起因する。例えば、可視領域に特徴的な吸収を示す表面プラズモン共鳴は、外部から照射された光とナノ空間に閉じ込められた自由電子との間における相互作用によるものである。一方、粒子サイズの低下に伴う表面原子数の割合の増大もナノ粒子の特性に顕著な変化をもたらす。バルクでは不活性な金でもナノ粒子になる事により著しい触媒活性を示すようになるのは、反応活性な表面原子の数が増加する事によるものと考えられる。また、粒子サイズの減少に伴い融点などの熱力学的性質にも変化が現れるが、これは表面原子が内部原子と比較して格子振動が激しい事に起因し、粒径減少に伴う融点降下はナノ粒子において表面原子の影響が強く現れる具体例の一つである。

本研究では、これら金属ナノ粒子が示す特異的な性質の中で、理論的あるいはこれまでの実験結果に基づいて予測されている幾つかの現象を実験的に発現させる事をその主たる目的とし、特に、粒径減少に伴う相図の変化および表面増強蛍光における凝集体効果の発現に関する実験的な立証を試みた。

本論文は2編5章により構成され、第1章では金属ナノ粒子に関するこれまでの研究の背景、本論文に関連する基本的な諸性質、及び期待される応用展開について述べている。

第1編では、金属ナノ粒子が均一に分散した炭素薄膜の新規作製法を提案し、またバルクでは典型的な相分離系である金/コバルト系に着目し、その合金ナノ粒子の作成、炭素薄膜への分散、及び電子伝導特性に関して報告している。第1編第2章では、真空蒸着法により得られたポリアクリロニトリル(PAN)薄膜を前駆体としたAuナノ粒子/炭素薄膜の作成に関する方法論及び構造評価について報告している。試料は蒸着PAN(100 nm)の表面に金属を蒸着(膜厚換算5 nm)した積層薄膜を用い、これを不活性雰囲気下において加熱処理を施す事により得ている。赤外およびラマン分光法による評価の結果、400°Cの加熱処理後にはPAN本来の構造は失われ、非晶質炭素薄膜へと構造が変化することが示唆されている。また、PANの構造変化に伴い、直径10 nm程度のAuナノ粒子が薄膜

内部へ分散する過程も確認された。これらの結果より、蒸着PAN薄膜を前駆体として用いる事で、金属ナノ粒子が3次的に均一に分散した炭素薄膜を作成する事が可能である事が示された。本手法では、加熱処理条件を変化させる事で、電気伝導特性などの炭素薄膜の諸性質を制御する事も可能であると考えられる。第1編第3章では、同時蒸着法により作成されたAu/Co合金ナノ粒子の結晶構造解析及び炭素薄膜内への分散に関して報告している。制限視野電子線回折(SAED)及びX線光電子分光法(XPS)測定の結果、Au及びCoの同時蒸着により得られたナノ粒子はAu及びCoナノ粒子の集合体ではなく、Au/Co合金ナノ粒子であり、またその結晶構造は面心立方構造である事が明らかとなった。また、加熱処理に伴いAu/Co合金ナノ粒子が膜内へ分散すると同時に、合金構造の格子定数が変化し、600°Cの加熱処理後にはVegard則から予測される格子定数と良い一致を示す事が明らかにされた。さらに、600°Cでの加熱処理後には各格子点に規則正しくAu及びCo原子が配列した規則型合金構造も形成している事が示唆されている。これらの結晶構造はバルクの相図には存在せず、ナノ粒子となる事で系の相図が変化する事を実験的に示した結果である。第1編第4章では、先に得られたAu/Co合金ナノ粒子の電子輸送特性に関して報告している。磁場印加中での電気伝導度測定の結果、粒子間のトンネリング確率を外部磁場によって制御する事に成功し、特に組成がAu:Co=20:80の合金ナノ粒子では室温において80%程度の高いトンネル磁気抵抗効果(TMR)を示す事が明らかとなった。

第2編では、Agナノ粒子の光学特性、特に表面増強蛍光に対する金属ナノ粒子の凝集体効果に関して検討している。第2編第5章では、まず始めにDMFに可溶性球状及びロッド状のAgナノ粒子の作成に成功した事について報告している。作成したAgナノ粒子DMF溶液と、配位子にピリジン環を有するユウロピウム錯体のDMF溶液を混合すると、溶液内部でナノ粒子の凝集体が形成する事が示唆された。これは可視吸収スペクトル測定により確認された。また、Agナノ粒子の添加に伴いユウロピウム錯体からの発光強度が増強される事も明らかとなった。一方、ピリジン環の代わりにベンゼン環を有する錯体を用いた場合、共存するAgナノ粒子は凝集体を形成せず、また、錯体の発光に対する増強効果も得られない事が明らかとなった。以上の結果より、Agナノ粒子と強い相互作用を示すピリジン環を含む錯体がAgナノ粒子に対する架橋分子としての働きを示し、凝集体の形成を引き起こした事が示唆されている。また、その結果として形成した凝集体内部の極微小空間に錯体が閉じ込められ、その錯体に対してより効果的な増強効果が発現したものと結論付けている。本結果は表

(氏名：並河 英紀 No.3)

面増強蛍光においても凝集体効果が有効である事を実験的に示したものである。

以上のように、本研究では金属ナノ粒子に関してこれまでに予想されていた相図の変化及び表面増強蛍光における凝集体効果に関する実験的な立証が試みられ、それぞれ有用な知見を得る事に成功している。またその過程において、金属ナノ粒子分散炭素薄膜の作成及びDMFに可溶な球状及びロッド状ナノ粒子の合成にも成功している。これらの結果は、金属ナノ粒子が示す様々な可能性に新たな一面を賦与したのみならず、金属ナノ粒子を用いた基盤技術の発展に大きく貢献するものである。それらを「金属ナノ粒子の基礎物性及び機能的特性発現に関する研究」の題目の下に纏め、本論文において報告する。

氏名	並河 英紀		
論文 題目	Studies on Fundamental and Novel Functional Aspects of Metal Nanoparticles (金属ナノ粒子の基礎物性及び機能的特性発現に関する研究)		
審査委員	区分	職名	氏名
	主査	教授	出来成人
	副査	教授	竹内俊文
	副査	教授	林真至
	副査		
			印
			印
要 旨			
<p>本論文は、ナノメートル領域の大きさを持つ金属ナノ粒子が示す特異的な熱力学及び光学・磁気特性を実験的に検討し、金属ナノ粒子の材料としての新たな可能性に関して論じたものである。金属ナノ粒子が示す特異的な性質は理論・実験の両面からこれまでも数多くの研究が報告され、またその応用例としても先に述べた光学・磁性材料のみならず、電子輸送素子、触媒、生体工学との融合、近接場光学など多岐に渡る研究例がある。本研究においては、金属ナノ粒子の熱力学物性として合金相の安定性を、光学特性として表面増強蛍光における凝集体効果に関しての検討を行っている。</p> <p>本論文は以下の2編5章から構成されている。 第1章は金属ナノ粒子に関するこれまでの研究の動向を纏めた導入部である。</p> <p>第1編は第2章から第4章で構成され、金属ナノ粒子が均一に分散した炭素薄膜の新規作製法を提案し、また、バルクでは典型的な2相分離系である金・コバルト系に着目し、その合金ナノ粒子の作製、炭素薄膜内への分散、及び電子伝導特性に関して論じている。</p> <p>第1編第2章では、金ナノ粒子が均一に分散した炭素薄膜の新規作製法を提案している。本手法は炭素前駆体にポリアクリロニトリル(PAN)を用いている点を特徴としている。真空蒸着により作製した金ナノ粒子/PAN積層薄膜に200℃での加熱処理を施すと、金ナノ粒子がPAN層へ均一に分散する事をX線光電子分光(XPS)深さ方向分析により明らかにしている。また、赤外吸収分光測定の結果、金ナノ粒子が分散する200℃ではPANの構造変化(主にニトリル基の分解とヘテロ環の形成)が進行している事も明らかとなり、この構造変化に伴う分子鎖の運動性がナノ粒子の分散を促進したものと結論付けている。より高温での加熱処理ではPANの炭化反応が進行し、400℃程度の加熱処理を加える事により金ナノ粒子/非晶質炭素の複合薄膜を得ている。ラマン分光測定の結果より、加熱処理温度を600℃まで高くする事により非晶質炭素膜内のsp²ネットワークの形成が進行する事を明らかにしている。</p> <p>第1編第3章では、真空同時蒸着法により作製した金・コバルト合金ナノ粒子の炭素薄膜内への分散、結晶構造解析及び結晶安定性に関して論じている。試料の作製は第2章での手法とほぼ同じであるが、金属ナノ粒子の形成には金とコバルトの同時蒸着法を用いている。制限視野電子線回折(SAED)及びXPS分析の結果、同時蒸着により形成した金属ナノ粒子は金あるいはコバルトの単成分ナノ粒子ではなく、合金ナノ粒子である事を明らかにしている。また、その結晶構造は検討した何れの組成においても面心立方構造であり、格子定数はバルクの金の値に近い事を見出し、加熱処理に伴う金属ナノ粒子の分散状態の変化は金ナノ粒子系と同じである事を明らかにしている。合金ナノ粒子は200℃でPAN層へ分散し、その分散状態は600℃まで安定である。熱に対する合金相の安定性を検討するため、各温度での加熱処理後の試料に含まれる合金ナノ粒子の結晶構造解析を行っている。その結果、加熱処理に伴い同時蒸着により得られた合金ナノ粒子の格子定数が減少し、600℃で加熱処理を施した試料では合金ナノ粒子の格子定数はVegard則より予測される値と良い一致を示す事を明らかにしている。また、合金ナノ粒子の結晶構造は加熱処理後も面心立方構造であるが、600℃での加熱処理後の試料には金とコバルトが原子レベルで規則正しく配列した規則構造も形成する事が明らかとなっている。以上の結果より、金属ナノ粒子に対してはバルクの相図はもはや適用できず、合金相の安定性、結晶系の変化も起こりうる事を実験的に明らかにしている。</p>			

氏名

並河英紀

第1編第4章では、第3章で作製した金-コバルト合金ナノ粒子の電子輸送特性に関して報告している。電気伝導度の温度依存性の測定結果より、PANに内包された合金ナノ粒子の電気伝導は電子のトンネリングによる事を明らかにしている。また、磁場印加中での電気伝導度測定の結果、粒子間のトンネリング確率を、磁場を用いて制御する事に成功している。特に合金組成がAu:Co=20:80である試料においては80%の磁気抵抗比を示す事を明らかにしている。

第2編は第5章のみで構成され、金属ナノ粒子の光学特性、特に表面増強蛍光における凝集体効果に関して論じている。第5章の初めにN, N-ジメチルホルムアミド(DMF)に可溶な球状及び棒状の銀ナノ粒子の作製法に関して報告し、そのサイズ・形状の制御法に関して述べている。作製した銀ナノ粒子と発光性のユウロビウム錯体とをDMF中で混合し、発光強度に対する銀ナノ粒子の添加の効果に関して検討している。配位子にピリジン環を有する錯体を用いた場合、銀ナノ粒子は錯体の添加に伴い凝集体を形成する事が可視吸収分光法の結果、明らかとなっている。また、その際の発光強度を測定した結果、ある濃度領域においてのみ、発光強度が増強される事を明らかにしている。一方、ピリジン環の代わりにベンゼン環を持つ錯体を用いた場合、凝集体の形成及び増強効果の何れも観測されていない。これらの結果より、ピリジン環を有する錯体は、銀ナノ粒子表面との強い相互作用の結果粒子間の架橋剤として働き、凝集体形成を促進したものと結論付け、さらに、この凝集体形成が増強蛍光の発現に有効であると結論付けている。以上の結果は表面増強ラマン散乱の分野では一般的な話であるが、溶液内表面増強蛍光において実験的に立証した最初の報告であると位置づけている。

また、金属ナノ粒子にはバルクの相図はもはや適用できない事、表面増強蛍光においても凝集体効果が有効である事を実験的に検討し、また、その研究過程において金属ナノ粒子/炭素複合薄膜及びDMFに可溶な球状・棒状ナノ粒子の調製法に関して新しい調製方法を見出している。

以上のように、本論文は金属ナノ粒子の新しい機能性を研究したものであり、ナノサイエンスの分野に新しい可能性を示すと共に、金属ナノ粒子を用いた機能性ナノ・メゾスコピック材料の応用展開に貢献する基礎科学として重要な知見を得たものとして価値ある集積であると認める。よって、学位申請者の並河英紀は、博士(理学)の学位を得る資格があると認める。

- ・特記事項
- ・特許登録数 0件
- ・発表論文数 7編