

基板表面での貴金属ナノ粒子の精密合成とその分光 的性能評価に関する研究

濱崎, 祐樹

<https://doi.org/10.15017/1654848>

出版情報：九州大学, 2015, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：全文ファイル公表済

氏 名 : 濱崎 祐樹

論 文 名 : 基板表面での貴金属ナノ粒子の精密合成とその分光的性能評価に関する研究

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

貴金属ナノ粒子はナノスケールサイズまで微細化することでバルク金属では示さない分光的特性を発現する、分光特性はサイズや形状、用いる元素種により大きく変化する。分光特性を利用した機能性材料を創成するためには貴金属ナノ粒子の精密合成が必要不可欠である。本研究では、特に特徴的な分光特性を示す異方的形状をした金と銀に着目し、電気化学的な手法を用いた基板上貴金属ナノ粒子の新規精密合成法の開拓と、それにより得られる分光的特性変化に関して論述した。

【第1章】

本論文の主となる金や銀を代表とした貴金属ナノ粒子、特に異方的形状を有する貴金属ナノ粒子について合成法と得られる貴金属ナノ粒子の分光特性に関してまとめた。また、貴金属ナノ粒子合成における電気化学的な手法の有用性と現在までの知見をまとめた。最後に、それらから浮かび上がる問題点を提起し、本論文の目的を示すとともに、本論文の構成を論述した。

【第2章】

貴金属ナノ粒子の合成は原料である金属前駆体の酸化還元反応で作製される。電極上での金属前駆体の酸化還元反応は電解質中に含まれるアニオン、特にハロゲン化物イオンの影響によりその化学組成を変化させる。第2章では、ハロゲン化物イオン共存下金電極上での銀イオン酸化還元挙動についてサイクリックボルタンメトリー (CV) と電気化学水晶振動子マイクロバランス (EQCM) によって明らかにした。クロライド存在下では、酸化還元の電位掃引サイクル数が増加するにつれて電極上に塩化銀が堆積した。一方、ブロマイド存在下では臭化銀は堆積しなかった。これらの挙動が金表面へのハロゲン化物イオンの吸着とそれぞれのハロゲン化銀の溶解度に起因した挙動であることを明らかにした。

【第3章】

異方的形状を有する貴金属ナノ粒子の中でも異方性銀ナノ粒子は特徴的な分光特性を示すことから機能性材料としての応用が期待される。棒状金ナノ粒子上に銀が析出した銀シェル金ナノロッドは形状均一性に優れており、異方性銀ナノ粒子の一種である銀ナノロッドと同様に形状に起因した特徴的な分光特性を示す。この特徴的な分光特性を利用するために、銀シェル金ナノロッドの形状を制御し、それに付随する分光特性を明らかにする必要がある。電気化学的手法は反応電子数を調整可能であることから酸化還元反応を精密に制御できる。第3章では電気化学的な手法を用いた銀

シェル金ナノロッドの形状制御性を明らかにした。銀シェルの電気化学反応は電解質中に存在するアニオンに大きく影響し、電気化学酸化により生成する銀イオンの化学種の溶解性が酸化還元反応における形状制御に重要だった。ハロゲン化物イオンや KNO_3 、 KClO_4 を用いた時には酸化した銀はバルク溶液中に拡散してしまうのに対し、リン酸イオン含有電解質の場合に、酸化溶出する銀の拡散を抑制することができた。酸化した銀イオンの拡散が抑制されたことで銀シェルを可逆に制御することを可能にした。また、銀シェル酸化反応の初期過程における形状変化を明らかにするために新たな粒径解析法を提案した。電子顕微鏡観察像とその詳細な画像解析を行うことで、銀シェル金ナノロッドの酸化反応の初期過程の形状変化の電解質依存性を明らかにした。リン酸イオン存在下では、酸化時に大きな形状変化を示さなかったことから不溶性 Ag 化合物が生成していることを示唆する結果を得た。一方で、クロライド存在時、銀シェルは角の部分から溶解が進行することを明らかにした。

【第6章】

本論文のまとめについて論述した。各章で得られた結果を踏まえた将来展望を示した。