

ビルドアップ法による
酸化チタン球状ナノ粒子と金棒状ナノ粒子の
調製と物性

東京理科大学理工学研究科工業化学専攻

阿部・酒井研究室

箱田 秀一郎

目次

第1章	緒論	
1.1	緒言	1
1.2	微粒子調製技術	2
1.3	有機-無機複合微粒子の調製	3
1.3.1	『デンドリマー』を用いた有機-無機複合微粒子から無機ナノ粒子の調製	4
1.3.2	『界面活性剤』を用いた有機-無機複合微粒子から金属ナノ粒子の調製	4
1.4	本論文の構成	5
第2章	デンドリマーを用いた有機-無機複合微粒子から無機ナノ粒子の調製と物性	
2.1	緒言	6
2.1.1	デンドリマー	6
2.1.2	酸化チタン(チタニア)	9
2.1.3	有機-無機複合材料	13
2.2	実験	15
2.2.1	試薬および装置	15
2.2.2	実験方法	16
2.3	結果および考察	17
2.3.1	酸化硫酸チタンを用いたナノ複合粒子溶液の物性評価	17
2.3.1.1	反応 pH の影響	17
2.3.1.2	酸化硫酸チタン濃度の影響	19
2.3.1.3	反応時間の影響	20
2.3.1.4	反応温度の影響	21
2.3.2	酸化硫酸チタンを用いたナノ複合粒子の物性評価	23
2.3.3	デンドリマー/チタニアナノ複合粒子の形成機構	27
2.4	結言	30
第3章	界面活性剤を用いた有機-無機複合微粒子から金属ナノ粒子の調製と物性	
3.1	緒言	31
3.1.1	金ナノ粒子の特徴	31
3.1.2	金ナノロッド	35
3.1.2.1	金粒子核から金ナノロッドが形成されるまでのメカニズム	36

3.1.2.2	金ナノロッドの生成反応式	38
3.1.3	金ナノロッドダイマー	38
3.1.4	表面増強ラマン散乱(Surface Enhanced Raman Scattering : SERS)	40
3.1.4.1	ラマン散乱の入射光側での増強プロセス	43
3.1.4.2	ラマン散乱の散乱側での増強プロセス	45
3.2	金ナノロッドの調製	46
3.2.1	実験	46
3.2.1.1	試薬	46
3.2.1.2	実験方法	46
3.2.2	結果および考察	50
3.2.2.1	金ナノロッドのキャラクタリゼーション	50
3.2.2.1.1	硝酸銀の添加量が及ぼす金ナノロッドの長さへの影響	50
3.2.2.1.2	CTAB 炭素鎖長が金ナノロッド形成に及ぼす影響	52
3.2.2.1.3	CTAB 濃度が金ナノロッド形成に及ぼす影響	52
3.2.2.2	金ナノロッドの精製	55
3.2.2.3	金ナノロッドの形成機構	56
3.3	金ナノロッドダイマーの調製	58
3.3.1	実験	58
3.3.1.1	試薬	58
3.3.1.2	実験方法	58
3.3.2	結果および考察	60
3.3.2.1	AuNRs ダイマー形成の確認	60
3.3.2.2	AuNRs ダイマーの物性評価	60
3.3.2.2.1	1-hexylamine の濃度効果	60
3.3.2.2.2	様々な希釈率の精製 AuNRs を用いた AuNRs ダイマー調製	64
3.3.2.2.3	AuNRs ダイマーの分散安定性	65
3.3.2.2.4	AuNRs ダイマーの形成機構	66
3.4	表面増強ラマン散乱	68
3.4.1	実験	68
3.4.1.1	試薬	68
3.4.1.2	実験方法	68
3.4.2	結果および考察	70

3.4.2.1	表面増強ラマン散乱	70
3.4.2.2	ラマン測定前後の AuNRs ダイマー	73
3.5	結言	74
第4章	結論	76
	参考文献	77
	本論文を構成する論文	81
	謝辞	82

第1章 緒論

1.1 緒言

製造業にとって、新規に商品化(製品化)する取り組み方法はいくつかあるが、大別すると次の 2 つが一般的な取り組み方法だと考えられる。1つは、既存ある素材、技術を利用しその組み合わせとして新たな価値を見出す(商品化する)、もう 1 つは、新素材、新技術なるものを開発しそれを基盤として製品化する方法である。もちろん、上記 2 つを組み合わせる方法もあり、最も多くはこのケースかもしれない。前者の根幹は組み合わせのアイデアであり、後者は材料(開発)、もしくは技術(開発)そのものである。

その材料開発の中でも数年前から言われているナノテクノロジーやナノマテリアルといった“微”にまつわる言葉が飛び交う先端科学の分野で、その主役の一つに“微粒子”が上げられる。微粒子には、多種多様な機能材料としての期待が膨らみ、それを促す科学と技術の進歩により、目的に叶う微粒子を自在に作る事ができる時代になってきている¹⁾。微粒子は、粗大粒子に比べて単位重量当たりの表面積が大きくなるため、粒体あるいはバルク材料とは違った性質を示すのが大きな特徴である。粒子は、一般に粒径の 3 乗に比例する重力などの影響、すなわち“体積(質量)の効果”と、粒径の 2 乗に比例する表面電荷量による静電気力や、表面の官能基からの“表面の効果”を受けている。つまり、粗大粒子は、体積の効果が支配的な大きさであり、微粒子、超微粒子は表面の効果が支配的な大きさと区別できるであろう²⁾。その微粒子の材質も多様にある。無機物質、炭素材料、高分子材料、金属があり、複数の材料の組み合わせにも明るい展望が開けている¹⁾。

無機微粒子は晶析法、CVD 法をはじめ種々の方法で作製されるが、機能をにらんで構造を設計するとなると、従来の方法に手を加えなければならない場合もある。また、高分子微粒子の作製法も、塊を粉碎して微粒子を得るトップダウン方式(Breaking-down process)からモノマーをつなげながら、或いは高分子鎖を集めながら高分子微粒子化するボトムアップ方式(Building-up process)までの多くの手法の中から目的にあったものを選定しなければならない。昨今では複合粒子に関心が集まり、機能を持つ無機物を高分子で包含した微粒子、逆に高分子の表面に無機微粒子をまぶした形の複合体などが注目され、実用化も少なくない³⁾。つまり、有機あるいは無機単独で機能性微粒子を作製する場合と比較して、有機-無機ハイブリッドは有機あるいは無機成分がすでに保有している特性を微粒子に組み込むため設計が容易であるだけでなく、微粒子が獲得するであろう物性や特性も予測しやすいことが大きな特徴である。さらに、有機成分と無機成分の組み合わせは無限にあるため、有機成分の機能と無機成分の機能が同時にあるいは協奏的に発現する微粒子が得られるにとどまらず、これまで考えられなかった機能を有するまったく新

しい微粒子が見出される可能性はきわめて大きい¹⁾。

一方、金属の微粒子についても古くから研究されている。一般的に”金属ナノ粒子”と呼ばれ、ナノテクノロジーの根幹材料の1つとして認識されている⁴⁾。金属原子が集まって構成されるナノメートルのオーダーの小さな粒子であり、ちょうどバルク(塊)の金属と原子の間である。そのため、バルクや原子にはない特異な物性、すなわちサイズや形状に依存した多彩な物理的・化学的性質が現れる⁵⁾ことから、触媒⁶⁾⁷⁾、電子材料⁸⁾、光学材料^{9,10)}、分析¹¹⁾、色材¹²⁻¹⁴⁾などの種々の分野で研究が行われている¹⁵⁾。さらには、生体用・医療用材料としての活用など活躍の場は広がっている¹⁶⁾。たとえば、粒子サイズが2nm以下になると急激に総評面積が増える。実際、原子1個は100%表面であるが、13個からなるナノ粒子はそのうち12個(92%)が表面にあり、原子55個(ほぼ1.4nm)のナノ粒子、うち42原子は、すなわち全金属のほぼ4分の3、約75%が表面原子にあたる。また、粒子径が小さくなるほうが、原子の空配位座(不飽和結合)の数を増やすことになり、同じ表面原子でも表面上にある表面原子よりも高活性になることが期待される^{1,4)}。上記のようなことから、目的とする金属ナノ粒子のサイズや形状が自在に制御可能であり、汎用的かつ簡便な調製法の開発が求められるようになってきている^{17,18)}。

1.2 微粒子調製技術

ある機能を持った粒子を任意の粒子径でつくろうとしたとき、粒子設計の技法には、①目的とする粒子を原料から製造する方法と、②すでにある粒子を加工する方法に分けられる。前者には、物理的・機械的な粉碎などの Breaking-down process と、固相、気相、液相での核成長過程を経て調製する Building-up process がある。また、後者には2種類以上の粒子の組み合わせ、粒子と液体あるいは気体の組み合わせ、高エネルギーの供給による表面改質技術、さらにマイクロカプセルなどの技術がある²⁾。

表 1-1 粒子設計技法の分類

① 原料から製造する方法(粒子製造技術)
▪ Breaking-down process
▪ Building-up process
② すでにある粒子を改質、修飾する方法(粒子加工技術)
▪ 表面改質(修飾)
▪ マイクロカプセル

Breaking-down process は大きな粒子をビーズミルやロールミル、高圧ホモジナイザーを用いて粉碎し、微粒子化することで微粒子を得る方法である。超微粒子と呼ばれる領域の大きさの微粒

子、特に粒子径 50nm 以下のナノ粒子を得ることは困難であるといわれており、大きな装置および動力源が必要であるなどエネルギーコストが高くなりやすいという問題がある。また、Breaking-down process においてもっとも多用されているビーズ法の場合には、粉碎に用いるビーズ由来の不純物の混入が避けられないなどの問題もある。さらに、粉碎法を用いて作製した微粒子が、粉碎前の一次粒子径よりも大きな粒子径となるほどに凝集する場合や、本来ナノレベルの粒子径となった場合に発現すると予測される特性が得られないことや、さらに得られた粒子のハンドリングが困難であることなどの問題がある。そのため、微粒子、特にナノ粒子の作製においては、近年 Breaking-down process から Building-up process への転換が進んでおり、高純度な粒子が得られ、また、様々な形態の調製が可能となっている^{2,19,20)}。

上記のことから本研究では、当研究室にて培ってきた界面化学的知見を踏まえ Building-up process の手法を応用し有機-無機のハイブリッドを経てチタニア微粒子調製、および金属ナノ粒子の調製について検討した。

1.3 有機-無機複合微粒子の調製

物質をごく小さくしていくと、ある領域の大きさで元の物質とは異なる物性を示すことがある。微粒子の微細化技術を自在に操ることが出来れば、様々な分野での微粒子活用が期待できる。数多くある微粒子作製方法のいずれにおいても、有機物あるいは無機物単独で微粒子化を行うと、その物性の設計ならびに制御が困難である。しかし、有機-無機複合化の技術を微粒子作製に適用することによって、粒径、粒子の構造、機能などが比較的制御しやすくなる。

有機物と無機物の複合化による微粒子の調製に関連した研究は、様々な角度から検討が進められている。代表例を挙げると、①無機粒子を核にして、有機モノマーで表面を修飾する方法、②分子内に有機官能基で修飾した部位と無機重合性部位を有するモノマーを重合する方法、③構造の明確な無機成分を有機官能基で化学修飾する方法、④金属ナノ粒子表面を有機官能基あるいは有機ポリマーで修飾する方法、などである³⁾。

当研究室では、油ゲル化剤と金属アルコキシドを併用した界面ゲル化反応法による有機-無機複合技術を確立している。これは、油ゲル化剤による有機皮膜を鋳型とし、皮膜中にてゾル-ゲル反応を進行させ、有機-無機複合粒子を調製した。最終的には有機物を消失させることで無機中空粒子の生成を行った。

そこで本研究でも有機物を鋳型として用いて、無機微粒子および金属ナノ粒子の調製を検討した。

1.3.1 『デンドリマー』を用いた有機-無機複合微粒子から無機ナノ粒子の調製

デンドリマーは、樹状分岐構造を持つ球状高分子であり、各世代で一定の分子量および分子サイズを有するため、形状を制御することも出来る。また、様々な機能性官能基をその表面(末端基)、骨格鎖、あるいはコアの部分に導入できることが出来ることから、ナノテクノロジーの新たな展開が期待できるものである^{1,21)}。このデンドリマーに光触媒活性や紫外線吸収などの様々な機能を発現することが知られているチタニア²²⁾を複合させた。チタニアのこれらの特性は、粒子サイズに強く依存し、例えば直径 20nm 以下の場合、高い紫外線吸収率と可視光透過率を示す一方、光触媒活性に関する活性酸素の酸素発生量は低いことが計算から推定されている²³⁾。

よって、本研究ではデンドリマー分子一個を鋳型にすることにより、直径 20 nm 以下の均一サイズを有するデンドリマー/チタニアナノ複合粒子の調製し、後に有機物を焼失させることでチタニアナノ粒子の調製を試みた。

1.3.2 『界面活性剤』を用いた有機-無機複合微粒子から金属ナノ粒子の調製

金属ナノ粒子の研究はその他微粒子研究と同様に近年発展してきた再現性の高い調製方法の確立、高分解の透過型や走査型電子顕微鏡(TEM、SEM)は STM、AFM などの表面プローブ顕微鏡(SPM)などのナノレベルの観察手段の普及などの観点から、21 世紀の科学技術の根幹をなすナノテクノロジーの基幹材料として広がっている⁴⁾。よって、上述したように金属ナノ粒子はインク、触媒、バイオセンサー、電磁デバイスなどの素材として幅広い分野で注目されている。ナノサイズの金属粒子がバルクの金属や原子とは異なる性質を示すことが多いといわれている。例えば、融点の低下がその 1 つである。金の場合、バルクでの金の融点は 1064°Cだが、粒径が 5nm 以下となると急激に融点が低下してくる。2nm 程度では、300°C程度である。これは、『①粒子径が小さくなるにつれて、非常面積が極めて大きくなるため』に、表面の効果が全体に対して大きくなったことで、融解により表面エネルギーが放出されるとポテンシャルエネルギーが大きく低下するために、融点効果が起こりやすいという理由から生じる現象である。その他の性質として、『②その表面原子の多さが、格子欠陥やダングリングボンドを生みやすい』、『③表面に存在する原子の比率が高くなるので、大きな表面エネルギーを有する』、『④非常にナノ粒子のサイズが小さい場合は、エネルギー準位が離散的になり、金属に特徴的な連続なバンド構造を維持できなくなる』といったためである⁴⁾。

また、金属粒子の中で、特に金、銀、銅のナノ粒子は特徴的な色彩を呈することが知られている。光の波長より小さいはずのこれらのナノ粒子の吸収スペクトルに関する理論は、Maxwell-Garnett および Mie らによって確立されており、表面プラズモン吸収(ナノ粒子の吸収スペクトルには、プラズマ振動数を中心とした共鳴吸収が生じる)によることが分かっている⁴⁾。特に金ナノロッドは軸

比の制御により可視から近赤外までの任意の波長に強い吸収を持たせることができるため、光学的な応用が期待されている。すでに、この金属ナノ構造で起こる局在型表面プラズモン共鳴は、表面増強ラマン散乱をはじめとする優れた局所分光計測技術を生み出している²²⁾。

一方、ナノ粒子に光を照射すると表面近傍の電場が増強されることが知られており、この効果はナノロッドにすることでより大きくなる。さらに、ナノロッドを二量化すれば、二つのロッドに挟まれた領域の電場が非常に強くなり、表面増強ラマン散乱を用いた有機物の高感度分析へ応用できる可能性が見込めるため、金ナノロッドダイマーの調製とその物性評価を検証した。金属ナノ粒子の調製にも各種方法があるが、本研究においては界面活性剤を鋳型として金ナノロッドを調製し、その後のダイマーの調製においては界面活性剤から分子長さの短い有機物にリガント置換させることで検証を行った。

1.4 本論文の構成

本論文は、『ビルドアップ法による酸化チタン球状ナノ粒子と金棒状ナノ粒子の調製と物性』と題し、4章構成である。

まず緒論を第1章として、微粒子調製方法の必要性についてまとめた。

第2章では、 dendrimer/チタニアによる有機-無機複合系でナノ粒子を調製し、最終的にはチタニア粒子の調製と物性について述べる。有機鋳型としての dendrimer には第5世代ポリアミドアミン dendrimer (PAMAM G5)、チタニア前駆体として酸化硫化チタンを選定し調製を試みた。

第3章では、界面活性剤/金ナノ粒子による有機-無機複合系での金属ナノ粒子調製と物性について述べる。界面活性剤として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ミド (CTAB)、金前駆体としてテトラクロロ金酸・4水和物を選定して金ナノロッドを調製した。ダイマー調製においては、リンカーとして1-ヘキシルアミンを選定し、電場増強評価はラマン散乱強度測定にて行った。特に、長軸面同士を結んだ金ナノロッドダイマーの調製法は確立されておらず、多量体が同時に形成されてしまうといった欠点を持つことから、金ナノロッドダイマーの高効率調製法の開発を試みた。

第4章では、以上の結果から得られたナノ粒子調製法および物性について総括的にまとめた。

第 2 章

デンドリマーを用いた有機-無機複合微粒子から無機ナノ粒子の調製と物性

2.1 緒言

近年、ナノテクノロジーへの関心が高まっている。そしてナノ構造を持つ有機-無機ハイブリッドもまた注目されている²⁴⁾。有機-無機ハイブリッドは、無機と有機の両方の利点を有し、有機の構造を反映するナノ構造を持つ無機物を得ることも可能である。代表的なものとしてメソポーラス物質などが研究されている。

デンドリマーは樹状分岐構造を持つ球状高分子であり、単一な分子サイズや分子内空孔を有する。デンドリマー表面には多数の末端基が密に存在し、末端基の修飾は容易である。有機物の中でも特異的な形、サイズ、機能性を有していると言える^{25,26)}。一方、チタニアは光触媒活性、紫外線吸収など、様々な機能を発現することが知られている²⁷⁾。これらの二つの特徴を持ち合わせるデンドリマー/チタニア複合材料は近年研究がされている^{28,29)}。その中で、デンドリマー分子一個を鋳型にすることによる、デンドリマー/チタニア複合材料は報告されていない。このナノ複合粒子は直径 5 - 20 nm の均一サイズ、かつ低密度、高い可視光透過性を有すると考えられる。そこで、本論文ではデンドリマー/チタニアナノ複合粒子の調製方法と得られた結果について報告する。

2.1.1 デンドリマー

デンドリマーは、規則正しく枝分れした樹木状高分子化合物の総称である。規則的な分岐構造からなるデンドリマーは、化学構造、分子量、分子量分布のみならず、分子形状や分子サイズが制御された新しいタイプの精密高分子として位置付けることができる。さらにデンドリマーは、コア(核、core)、分岐鎖、表面(末端基)などの独立した分子設計が可能である。この3つの異なる構成成分を持つことにおいて、ランダムコイルの高分子と異なる²⁵⁾。

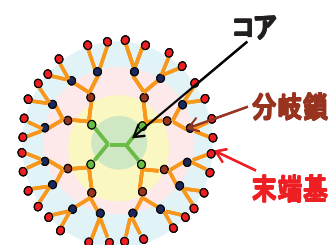


図 2-1 デンドリマー模式図

以下にデンドリマーの主な特徴をあげる。

- 1) 通常の高分子化合物の合成法(重合)とは異なり、基本的には一段階ずつ世代を増やしていく有機合成反応の繰り返しで合成し、各段階で精製を行うので、デンドリマーは原理的に分子量の分布を持たない。分子量は、各ビルディングブロックの分子量と世代(鎖状高分子では重合度に相当)で一義的に定まる。
- 2) 分子中央部(コア)から外表面に向かって規則正しく枝分れをしているので、外表面近傍では枝の密度が高く、鎖の運動性は極端に低い。一方、コア近傍では、鎖が大きな自由度を持って運動している。

- 3) 分子サイズを段階的に変えることができ、直径10 nmにもおよぶ巨大な dendrimer も合成されている。
- 4) 世代の大きな dendrimer は、表面官能基により分子全体が覆われているので、溶解度が表面官能基の性質によって一義的に定まる。
- 5) 同じ分子量を有する鎖状高分子に比べて、溶液粘度が相対的に低い。
- 6) 様々な官能基を、コア、ビルディングブロック、外表面に位置特異的に導入することができる²⁵⁾。

また、dendrimer はある程度の世代になると、その分子形態を球状とみなす事ができる。しかし、球状とみなすことができる高世代 dendrimer についても、dendrimer 分子内部より表面に近づくと分岐構造が発達しているため、運動を平均化して球状と解釈することができるという意味である。dendrimer の分子形状は、その分子運動によって変動している。本論文で用いるポリアミドアミン dendrimer (PAMAM) を例にとって dendrimer の形状世代依存性について述べる。PAMAM では、第2世代は円盤状であり、3世代及び4世代では偏球状である。第5世代以上で球に近似できる (図2-2)。また対称性を持つ PAMAM とは異なり、非対称で片方の枝が極端に短いポリリシン dendrimer では、球状状態をとりにくくなってしまふ (図2-3)^{26,30)}。

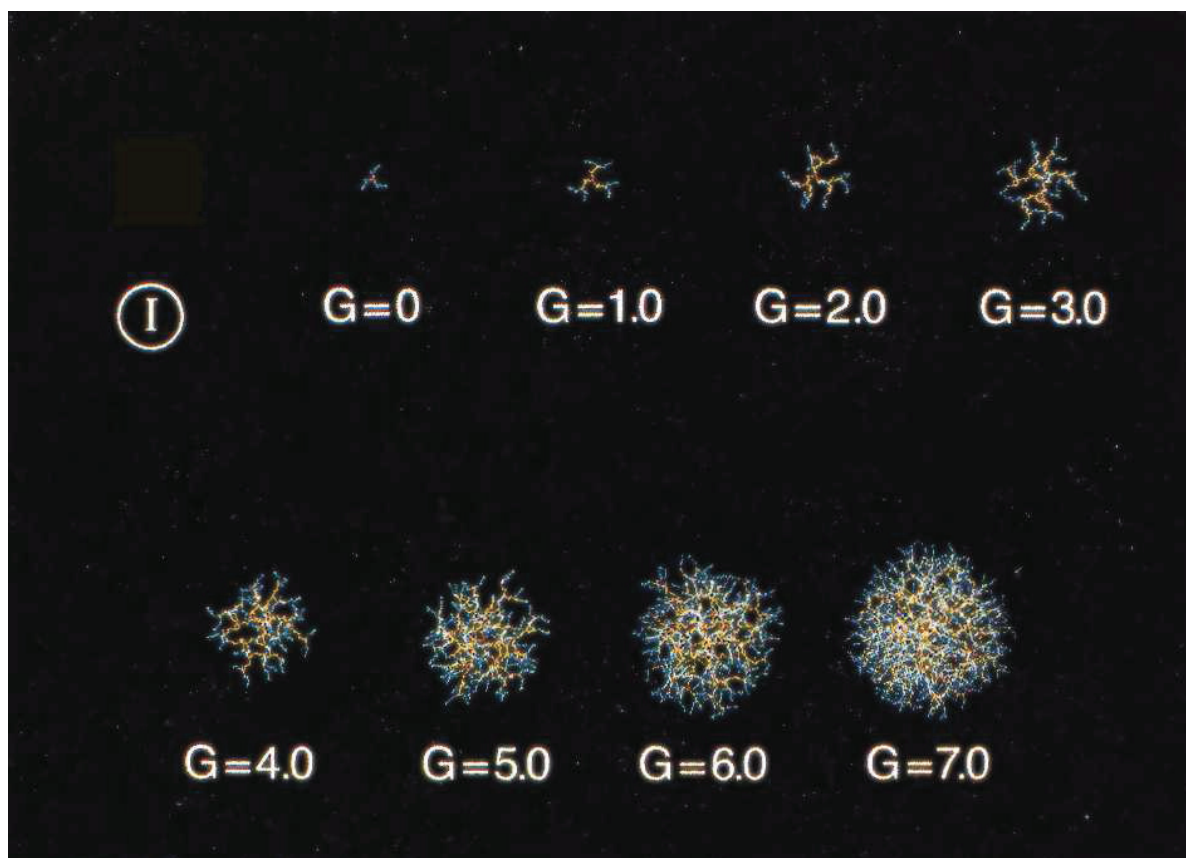


図2-2 PAMAMにおける分子形状の世代依存性²⁹⁾

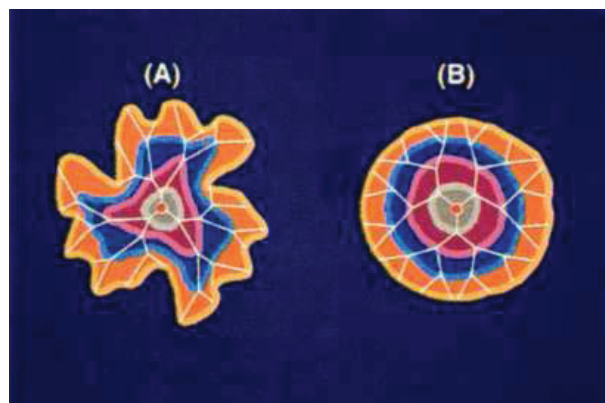


図2-3 (A)非対称分岐と(B)対称分岐 dendリマーの構造概念図²⁹⁾

dendリマーは既存の線形高分子とは本質的に異なった特徴を有しており、末端基が表面に配向すれば、その球状分子の表面の骨格が高い反面、内部は疎になる。また、従来の高分子の化学修飾の場合より、 dendリマーは特定の位置へ機能素子を導入できるために、より機能が向上しているといえる。

具体的に機能素子を導入するパターンとその有効性を以下に示す²⁶⁾。

(1) 機能素子や官能基の dendリマー外殻への配列

dendリマーは配列をコントロールして機能原子団を導入し、配置できる点で、機能原子団を球状表面に並べる既存の方法と比較して優位性がある。粒子の安定性も優れている。化学修飾により dendリマー表面を機能化できることも優位点の一つである。そして dendリマーの末端官能基を作り分けることにより、 dendリマーはまったく異なる挙動を示す。

(2) dendリマーの分子内に他の分子を捕捉

dendリマーは分子内空孔を持つことからナノカプセルとみなすことができ、コア近傍ではナノスケールの空間が存在し、ゲスト分子を捕捉することができ、 dendリマーの空隙の大きさを合成の段階で制御することによって、浸透する分子の大きさを選択できる。

dendリマーの内部へのゲスト分子の物理的内包はゲスト分子を保持するような dendリマーの化学構造、内部の空隙の大きさ、そして浸透した溶媒分子の存在によって影響される。また Imas³⁰⁾らによって行われた水の浸透に関する定量的な解析により、 dendリマーは剛体球ではなく、分子内部に小さな分子が出入りできる空隙を持つスポンジ状の分子であることを示唆している。また他に、水は dendリマーの内部まで浸透しているが、その量は世代が増

すとともに増加する。つまり、内部よりも外部において含水量は多い。このことは、水またはゲスト分子に対する dendrimer の取り込み(ホスト)能がセグメントの伸長に伴って増加することも示唆している。

上記に示すように dendrimer は dendrimer 分子の内部と表面で異なる性質を持つことができる。本論文で使用した PAMAM も表面と内部で異なる pKa のアミンを持っている。PAMAM 水溶液はもともとアルカリ性であり、アルカリ性から酸性に変えていくと、pH 8.3 付近でまず末端の一級アミンが優先的にプロトン化され、さらに pH を下げると、内部の三級アミンもプロトン化される²⁵⁾(図2-4)。正確な PAMAM の末端一級アミンと内部三級アミンの pKa はそれぞれ 10 および 6.5 である。

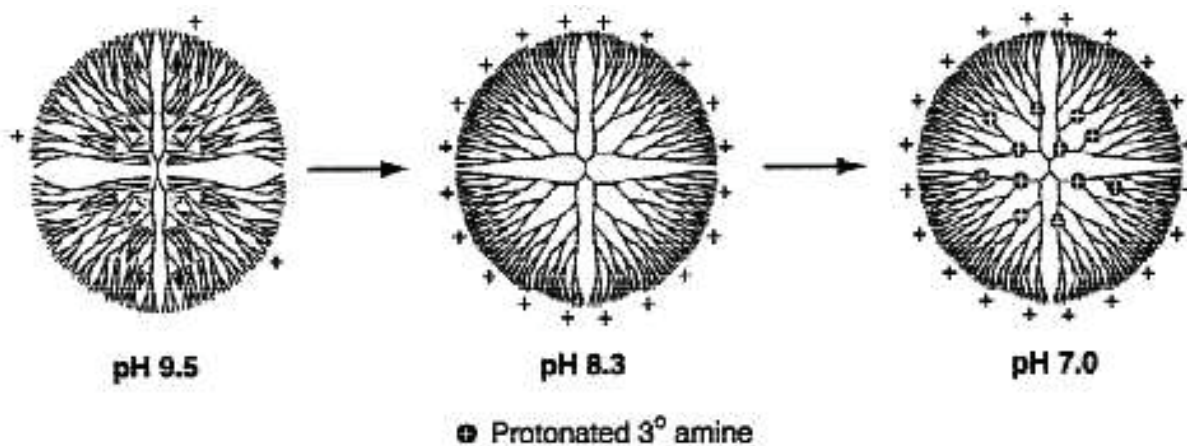


図 2-4 pH 変化に伴うアミノ基のプロトン化²⁵⁾

2.1.2 酸化チタン(チタニア)

酸化チタンは白色の無機化合物で、無害かつ安定で、屈折率、誘電率、絶縁抵抗が極めて高いという特徴がある。チタン Ti は地球上の元素の中でも存在率が 9 番目に大きく、比較的安価であるため、主に顔料として広く用いられていた²⁶⁾。酸化チタンが光触媒として一躍注目を集めたのは、1970 年前後に酸化チタン光電極を用いて水の光分解を行う本多-藤嶋効果^{31,32)}が報告されてからである。光触媒反応は、太陽エネルギーすなわち光エネルギーを効率よく化学エネルギー或いは電気エネルギーに変換し、地球環境における理想的なエネルギー変換システムとして期待されている 1 つである。

私たちの生活は、そもそも石油をはじめとする化石燃料に支えられており、その運用により 20 世紀後半からわが国の産業は飛躍的に発展を遂げ、生活を豊かにしてきた。しかし、その副産物として公害など快適な生活を脅かす環境汚染を醸成し、オゾン層の破壊や二酸化炭素による温暖化などが地球規模で進んでいる。有限かつ環境への悪影響が懸念される化石燃料ではなく、自然界には太陽光という潤沢な光エネルギーが存在している。これは、現在私たちが 1 年間に消

費する全エネルギー量の 1 万倍ものエネルギーである。しかし、地球に到達する太陽エネルギーのうち、植物の育成に使われているのはわずか 0.2%、私たちが食料は燃料として利用しているのは、そのうちの 0.5%、つまり全体から見れば 0.001% を利用しているだけである³³⁾。よって、この太陽エネルギーをわれわれの生活や生産活動に使えるエネルギーへの変換システムの開発が進められている。

その代表選手の 1 つである酸化チタンは高い光触媒活性を示し、安定性に優れ、無毒で安価という多くの利点を持つ光触媒材料である。光触媒活性のメカニズムの模式図 2-5 を以下に示す。

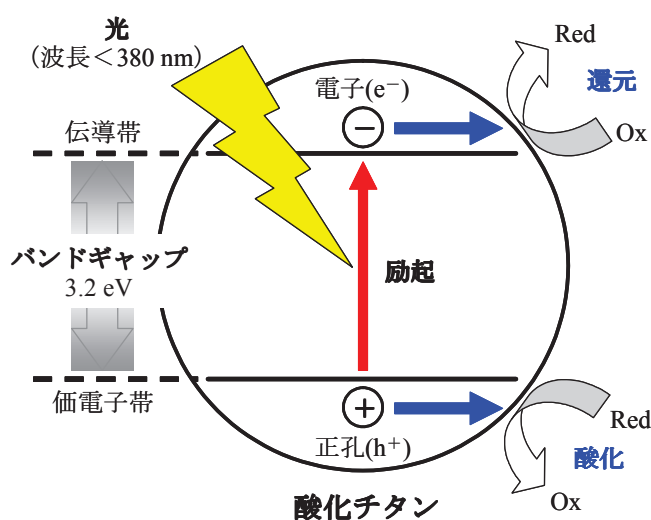


図 2-5 酸化チタンのバンド構造モデル³⁴⁾

次にチタニアナノ粒子の特徴を示す。近年では光触媒活性と関連し、チタニアのナノテクノロジーも注目を受けている。ナノ粒子に伴う物性の変化を下記に示す³⁵⁾。

- 1) 表面積の増大
- 2) 表面への電子または正孔の移動距離の短縮
- 3) 反応エネルギーの増大

ナノ粒子化する事による物性の変化から、光触媒活性は増加傾向にある。半導体電極の場合は、100 nm 程度の空間電荷層と呼ばれる電位勾配があり、電荷分離に役立つが、チタニアのナノ粒子は小さいために電位勾配は生じていないと考えられている。従って、基本的に励起された電子はすぐに失活して正孔と再結合して熱になるが、電子正孔対が存在する空間を小さくしていくと、再結合が行う間に、表面に拡散する事ができる。従って、反応する確率が出てくる。その意味で、

光触媒反応は、チタニアをナノ粒子にする事で効率のよい光反応を起こす事ができると考えられる。チタニアナノ粒子における量子サイズ効果は 2-3 nm 以下にならないと現れない。

さらに酸化チタンのナノ粒子には光触媒として有効だけでなく、紫外線吸収の特徴がある。顔料用酸化チタンは最高の隠蔽力を持っている。しかし、粒子径が小さくなると光学的には Mie 領域から Rayleigh 領域へ移行し、光散乱能力が低下し透明に近づく。ルチル単結晶の透過率に見られるがごとく、410 nm 以下の紫外光と 700nm 以上の赤外光に鋭い吸収はあるが、その間の可視光を透過し、透明である。そのため、紫外線遮蔽剤としても応用されている。

屈折率と粒子径に影響について述べる。粒子径が可視光の波長に比べて極端に大きい場合には、この粒子の遮蔽効率は(2-1)式で表せれ、粒子の断面積に比例し、粒子径が小さいほど光の遮断面積が増える。さらに粒子径が小さくなると幾何光学領域を外れて、光の散乱を起す Mie 領域に入る。粒子径が小さく、可視光波長と同レベルの粒径範囲に光散乱の大きい Mie 領域があつて、光散乱が最高になる D_{opt} について、数人の研究者により経験式 (2-2)、(2-3)、(2-4)、(2-5)式を提案している。粒子径が光の波長 λ より極端に小さい場合は表 2-1 に示すように Rayleigh 領域となり、(2-6)式により粒子径の6乗に比例して光散乱が低下し透明度が増加する³⁶⁾。

表 2-1 粒径よる光の反射・散乱効果³⁶⁾

粒径	顔料粒径 (D) と光の波長 (λ) の比	光の反射・散乱		光の散乱効率
		領域	散乱・隠ぺい式	
大	$D \gg \lambda$	幾何光学領域	$A = \frac{3M}{2\rho D} \quad (2-1)$ $\left[\begin{array}{l} A : \text{光しゃ断面積} \\ M : \text{顔料の質量} \\ \rho : \text{顔料の密度} \end{array} \right]$	小
中	$D \approx \lambda$	Mie 領域	$D_{opt} = \frac{0.9}{n_B \pi} \cdot \frac{m^2 + 2}{m^2 - 1} \quad (2-2)$ $D_{opt} = \frac{\lambda}{2.1(n_p - n_B)} \quad (2-3)$ $D_{opt} = \frac{\lambda}{1.414 n_B \pi} \cdot \frac{m^2 + 2}{m^2 - 1} \quad (2-4)$ $D_{opt} = \frac{2}{\pi} \cdot \frac{\lambda}{n_p - n_B} \quad (2-5)$ $\left[\begin{array}{l} D_{opt} : \text{光散乱が最大になる粒径} \\ m = \frac{n_p}{n_B} \\ n_p : \text{顔料の屈折率} \\ n_B : \text{展色材樹脂の屈折率} \end{array} \right]$	大
小	$D \ll \lambda$	Rayleigh 領域	$S = \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 1} \right)^2 \cdot \frac{4 \lambda^2 \alpha^6}{3 \pi} \quad (2-6)$ $\left[\begin{array}{l} \alpha = \pi D / \lambda \\ m = \frac{n_p}{n_B} \end{array} \right]$	小

下記に Barnard らがサンスクリーン能(SPF)と可視光透過率、活性酸素発生量を計算した結果を示す³⁷⁾。

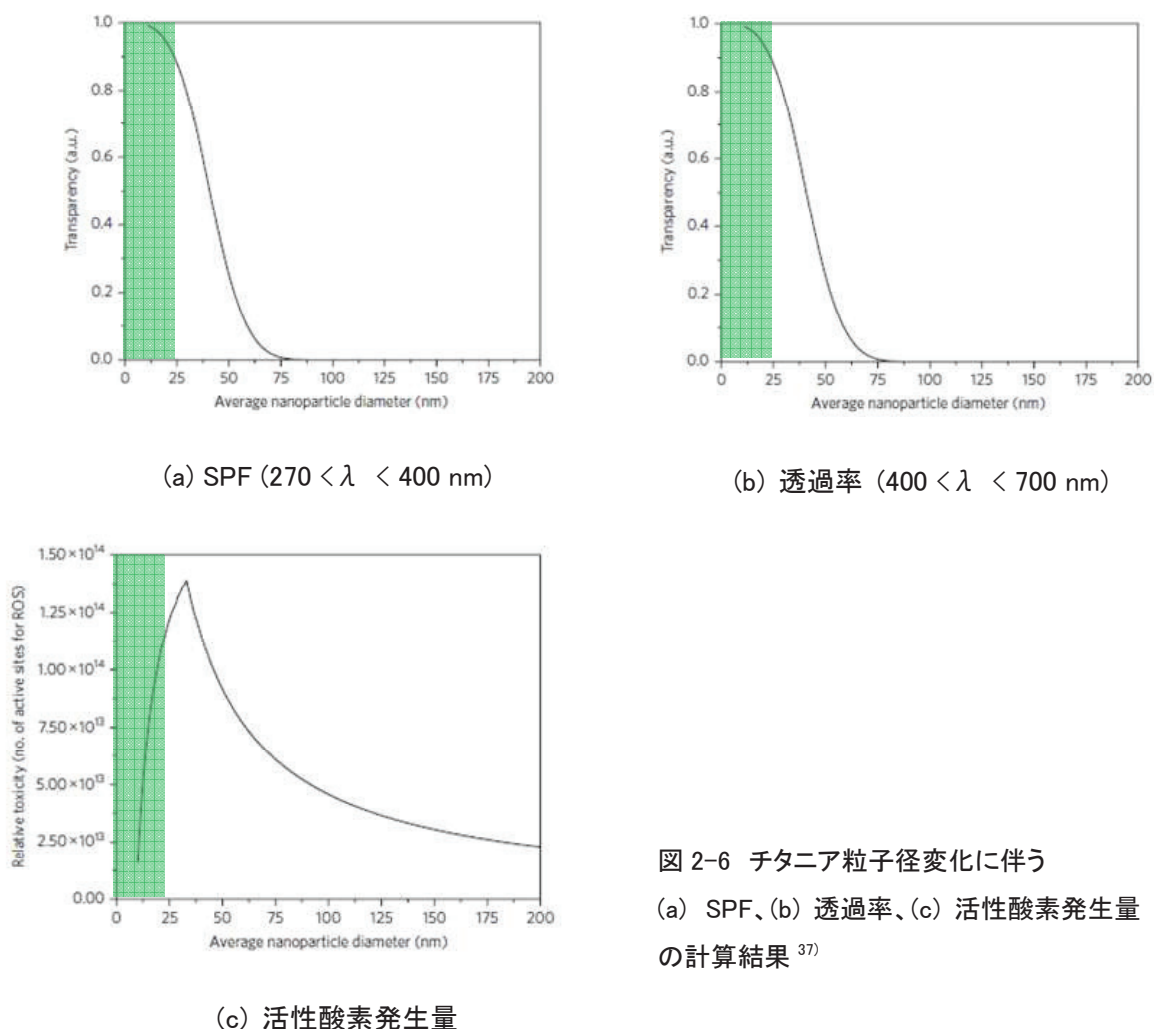


図 2-6 チタニア粒子径変化に伴う (a) SPF、(b) 透過率、(c) 活性酸素発生量の計算結果³⁷⁾

図 2-6 より、以下の事がわかる。

- a) 日焼けの元となる UVA に対する SPF が粒子径 25 nm 以下で最大となること。
- b) 可視光に対する透過率も 25 nm 以下で最大であること。
- c) 活性酸素発生量は粒子径が小さくなるに従い増大するが、25 nm 以下になると、急激に減少する。

SPF の計算式を以下に示す。 $S(\lambda)$ は solar spectrum、 $E(\lambda)$ は erythemal action spectrum、 $T(\lambda, D, C)$ は透過率である。

$$SPF(D, C) = \frac{\int S(\lambda)E(\lambda)d\lambda}{\int S(\lambda)E(\lambda)T(\lambda, D, C)d\lambda} \quad (2-7)$$

従って、SPF は紫外光の透過率と反比例関係にあり、紫外線吸収率と SPF の値はほぼ比例関係と言える。

2.1.3 有機-無機複合材料

セラミックスと有機高分子材料の利点を以下に示す。

セラミックス	{	機械的強度
		熱、薬品安定性
有機高分子材料	{	構造多様性
		分子レベルでの装飾の容易さ(官能基の導入や置換反応)

このようなセラミックスと有機高分子がもつ利点を併せ持つ材料として、分子レベルでの複合材料が考えられる。

有機高分子と無機物など、2 種類の異なった材料を単純に組み合わせた複合化は工業的によく知られており、たとえば有機高分子材料に無機物を添加する、いわゆるフィラーの考え方がある。この手法により機械的強度や材料としての安定性に優れた複合材料が得られている。これらの場合には有機高分子、無機物はそれぞれ独立した相を形成しており、一般的にはその界面が重要となっている。これに対して異種材料が分子分散のレベルで複合した複合材料が得られれば、従来にはない全く新規の材料が得られることが期待できる。このような複合材料は有機-無機ポリマーハイブリッドと呼ばれ最近注目されている。

有機高分子と無機物が分子レベルで複合化した材料はそれ自身興味がある応用が考えられるが、有機高分子の熱安定性が無機物に比べて低いことを利用すれば、有機セグメントのみを選択的に消失させることが可能となり、結果的に分子レベルの細孔を有する無機多孔体が期待できる^{24,26)}。

PAMAM と無機酸化物の複合体の形成は主に二つの形が考えられる。まず、 dendrimer 外殻に無機物を被覆するものと dendrimer 内部にナノ粒子を内包しているものである。

従って、PAMAM とチタニアを複合化する事で、 dendrimer 内部でチタニアの前駆体の反応が進行する事が出来れば、5 nm 以下のナノ粒子が得られると考えられる。また dendrimer の表面においてチタニア前駆体が dendrimer 分子一個を鑄型にすることにより、直径 5 - 20 nm の均一サイズ、かつ低密度、高い可視光透過性を有するチタニアナノ粒子が調製できると考えられる。

チタニア前駆体として、酸化硫酸チタン(TiOSO_4)を用いた。 TiOSO_4 は水溶液中かつ室温でアル

カリ中和する事でチタニアが得られる³⁸⁾。従って TiOSO_4 はアルカリに選択的に反応を起こすため、ナノ構造を有する有機-無機複合体の調製には適していると言える。本研究室でも四級アンモニウム塩の正電荷に対し TiOSO_4 を反応させ、アナターゼのメソポーラスチタニアの調製に成功している³⁹⁾。

チタンアルコキシドはゾル-ゲル反応によりチタニアを形成する。ゾル-ゲル法では、アルコール等のプロトン溶媒中での加水分解反応では、金属アルコキシドが水と素早く反応する。反応が速すぎると、核の発生密度を制御できないため粒子の成長が抑えられ、一方では核同士の凝集が起こる。これが金属アルコキシドの加水分解による単分散コロイド調製上の最大の問題である⁴⁰⁾。近年では金属アルコキシドをエマルションとして析出させ、粒子形態や粒度、粒度分布、化学組成の制御された高純度分散コロイドを調製する事が試みられている⁴¹⁻⁴³⁾。杉本らはアセトニトリルとアルコールを用いて単分散チタニアの調製に成功している⁴⁴⁾。また、当研究室でエマルションを用いる方法で金/チタニアナノ複合粒子を得ている。この方法を用いて dendrimer/チタニアナノ複合粒子の調製を試みたが、加水分解速度の制御をコントロール出来ず、ナノ粒子を得ることが出来なかった。

また、水溶性チタン錯体 TALH は水溶性チタニア前駆体であり、チタンアルコキシドと比較し水との接触による加水分解の反応性は低く、触媒作用の影響を受けやすい。実際に正電荷を持つ高分子の周りで加水分解重縮合を進行させ、チタニアナノ粒子を調製した報告もある^{45,46)}。従って、触媒作用のある PAMAM の周辺で反応が進行する事を期待し、dendrimer/チタニアナノ複合粒子の調製を試みたが、いずれの条件でもバルクサイズの粒子のみ得られ、ナノ粒子を得ることが出来なかった。

よって、本章ではチタニア前駆体として TiOSO_4 を用いた実験について結果および考察をまとめる。

2.2 実験

2.2.1 試薬および装置

[試薬]

デンドリマー

G5-ポリアミドアミンデンドリマー (5%MeOH solution) : G5-PAMAM (Aldrich 製)

チタニア前駆体

酸化硫酸チタン $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot x\text{H}_2\text{SO}_4$ (Aldrich 製)

溶媒

超純水: H_2O ($>18.2\text{M}\Omega \text{ cm}$)

pH 調整剤

硫酸 H_2SO_4 (和光純薬工業製)

[装置]

透過型電子顕微鏡 (TEM) (日立ハイテクノロジーズ H-7650 および H-9500)

エネルギー分散型 X 線分析装置 (EDX) (堀場製作所)

グリッド (カーボン補強済みコロジオン膜貼付銅メッシュ)

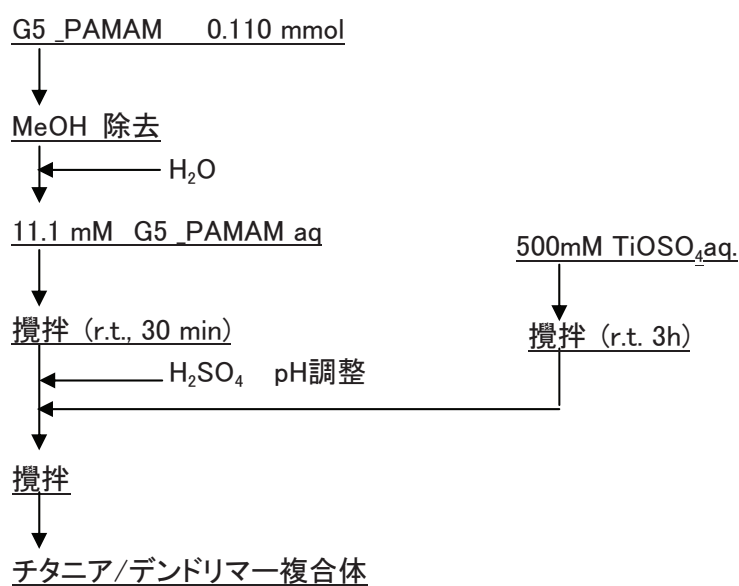
動的光散乱測定 (DLS) (Particle Sizing System Co. NICOMP380ZLB) (レーザー波長: 514.5nm)

ICP 発光分析装置 (ICP) (島津製作所 ICPE-9000)

2.2.2 実験方法

第5世代のPAMAMメタノール溶液のメタノールを除去し、 H_2O を加えて、11.1mM PAMAM水溶液を調製した。PAMAM水溶液は H_2SO_4 によってpH調整を行った。その後、室温で攪拌した500mM TiOSO_4aq 水溶液を加え、 dendrimer/titania複合粒子の調製を行った。PAMAMの末端基濃度を[PAMAM]と示す。第5世代のPAMAMの末端基は一級アミンであり、1分子あたり128個ある。

[フローシート]



2.3 結果および考察

2.3.1 酸化硫酸チタンを用いたナノ複合粒子溶液の物性評価

2.3.1.1 反応 pH の影響

はじめに、pH が複合粒子形成に及ぼす影響について検討した。11.1mM に調製した PAMAM 水溶液に硫酸(H_2SO_4)を滴下し、pH を調整した(pH1、pH2、pH3、pH6、pH10)。その後 TiOSO₄ 水溶液を加え、一日攪拌し、 dendrimer/チタニアナノ複合粒子を調製した。得られた粒子の形状及び粒子径を評価するため、TEM の測定を行い、その測定結果を図 2-7 に示した。

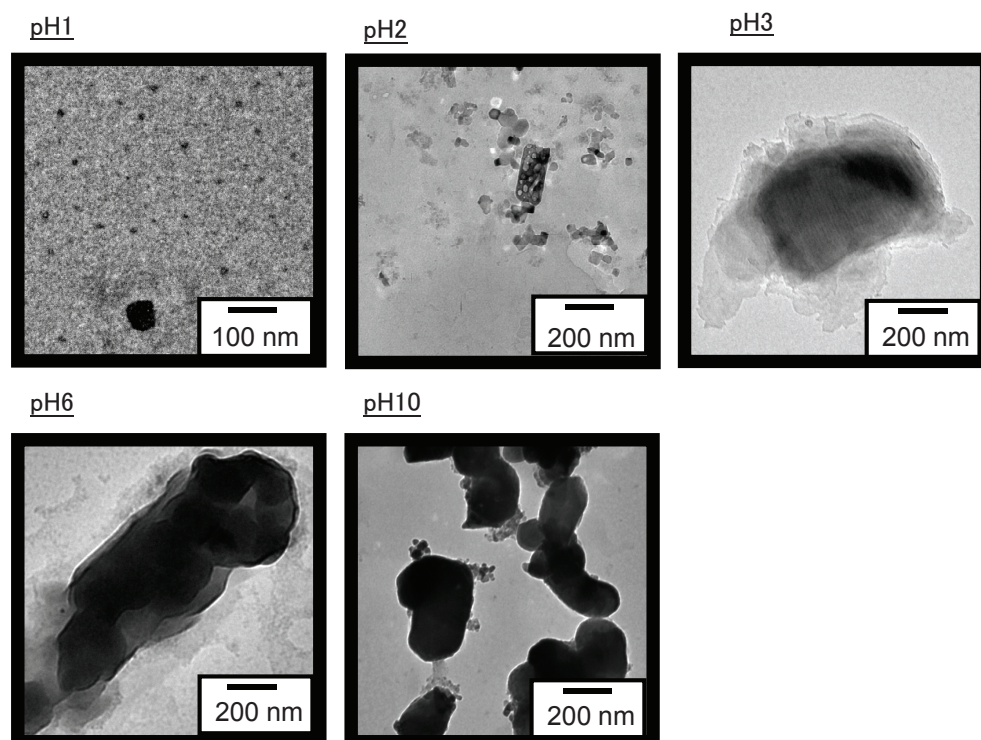
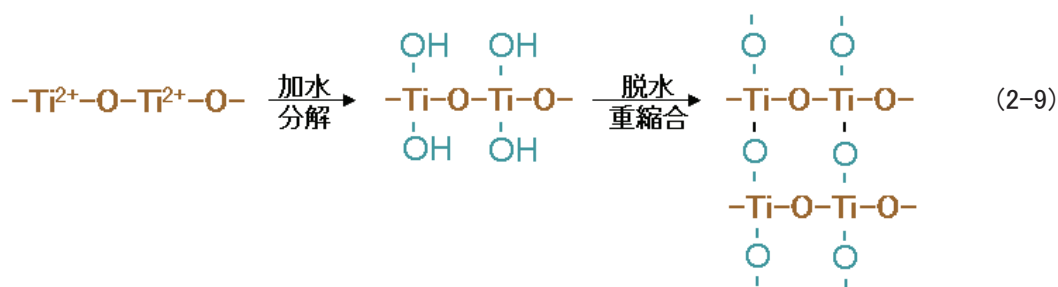


図 2-7 種々の pH において調製した複合粒子の TEM 像

図 2-7 の TEM 像より、pH1 においては 5-20 nm、pH2 においては 20-50 nm のナノ粒子を確認した。pH3-10 においてはバルク粒子の生成を確認した。pH の変化により、得られる粒子の形状及び粒子径が変化する事がわかった。これらは pH 変化に伴う TiOSO₄ の反応性および PAMAM の表面の一級アミンや三級アミンの電荷の変化に影響を受けたと結果だと考えられる。つまり、TiOSO₄ 水溶液は強酸性下 (pH1~2 程度) において安定であり、それ以上の pH になるとチタニアの析出が始まる事が知られている³⁶⁾。よって、pH2~3 以上においては、PAMAM の存在有無にかかわらずチタニアの析出が始まる。このことから、pH3~10 においてバルク粒子が生成したものと考えられる。一方、pH1 のときに 5-20nm のナノ粒子を得られたのは、PAMAM の表面電荷が影

響しているものと考えられる。つまり、PAMAMも末端一級アミンと内部の三級アミンのpKaはそれぞれ10および6.5である⁴⁷⁾。従って、pHがpKa以下であればアミンは正電荷を帯びることになる。また、アミンが保有しているローンペアへの求電子反応により正電荷を帯びるとも考えられる。以上のことからpH1の場合、PAMAMの表面アミンは正電荷を帯びるため、その静電反発によりPAMAM表面近傍はバルクに比べH⁺濃度が局所的に低く、つまり、pHが局所的に高くなるものと考えられる。よって、PAMAM表面近傍のTiOSO₄水溶液はチタニアとして析出し、 dendrimer分子一個を被覆した dendrimer/チタニア複合粒子が得られたものと推測される。

また、pH1にて5-20nmのナノ粒子が得られた理由は、次のようにも考えられる。TiOSO₄は、水溶液中ではTiO²⁺が連なった鎖状、つまり、-Ti²⁺-O-Ti²⁺-O-とSO₄²⁻になることが文献により報告されている⁴⁸⁾。



正電荷を帯びたPAMAM表面にSO₄²⁻が静電的にひきつけられ、対になっていたTiO²⁺もPAMAM近傍への存在確率が高まると考えられる。pH1-2においてナノ粒子が得られたのはpHの小さい領域、つまりOH⁻濃度が低い中で、加水分解、重縮合反応が緩やかに進み、PAMAM表面にてチタニア皮膜を形成したとも考えられる。

現時点では明確にPAMAM表面にてチタニア皮膜ができる機構が明らかになっていないが、上記のような2つの可能性が考えられる。

pH1系では、5-20 nmのナノ粒子を確認したが、粒子径がPAMAMの直径(約5 nm⁴⁹⁾)と近似しており、 dendrimer分子一個を被覆したサイズと考えられる。これらのナノ粒子の組成を知るためにTEM・EDXを行った。その結果を図2-8に示す。

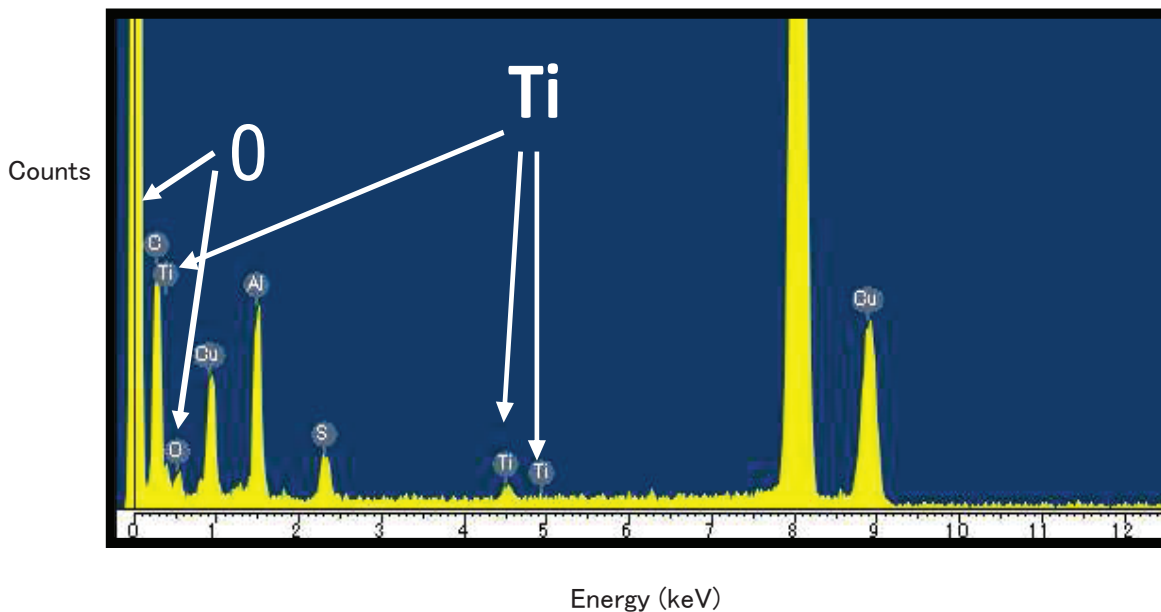


図 2-8 pH1 系の TEM 像と EDX

図 2-8 の TEM・EDX の測定結果により、Ti および O のピークを検出した。従って、 TiOSO_4 の pH1 系において、このナノ粒子は純粋な PAMAM でなくチタン酸化物が含まれることが示唆される。

2.3.1.2 酸化硫酸チタン濃度の影響

はじめに、チタニア前駆体の濃度が複合粒子形成に及ぼす影響について検討した。11.1 mM PAMAM 溶液中を H_2SO_4 で pH1 にした後、1.1 mM、5.5 mM、11.1 mM、22.2 mM になるように TiOSO_4 水溶液を添加し、デンドリマー/チタニア複合粒子を調製した ($[\text{TiOSO}_4]/[\text{PAMAM}] = 1/10$ 、 $1/2$ 、 $1/1$ 、 $2/1$)。得られた粒子の形状及び粒子径を評価するため、TEM の測定を行いその測定結果を図 2-9 に示した。

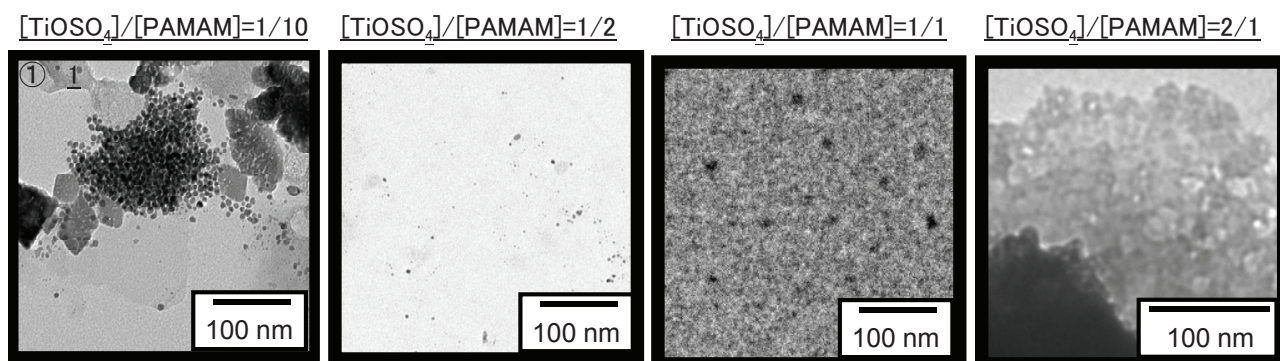


図 2-9 種々の TiOSO_4 濃度において調製した複合粒子の TEM 像

図 2-9 の TEM 像より、 TiOSO_4 と PAMAM の末端アミノ基の濃度比が 1 以下において、直径 5-20

nm のナノ粒子を確認した。特に濃度比 $[\text{TiOSO}_4]/[\text{PAMAM}]=1/10$ 、 $1/2$ の系では直径 5-10 nm のナノ粒子、濃度比 $[\text{TiOSO}_4]/[\text{PAMAM}]=1/1$ の系では 5-20 nm のナノ粒子を確認した。濃度比 $[\text{TiOSO}_4]/[\text{PAMAM}]=2/1$ の系では無定形粒子を確認した。 $[\text{TiOSO}_4]/[\text{PAMAM}]=1/1$ 以下ではナノ粒子が多く観察され、また TiOSO_4 濃度の増加とともに大きな dendrimer/チタニアナノ複合粒子が多く形成していることが分かった。その原因としては、 TiOSO_4 の増加とともに、PAMAM 表面以外のバルク水溶液中で加水分解・重縮合反応が進行する割合が増加しているためと考えられる。

本項で濃度比 $[\text{TiOSO}_4]/[\text{PAMAM}]=1/10$ 系で多くのナノ粒子を得た。このナノ粒子の形成に PAMAM が影響を及ぼしているか確認するため、PAMAM を添加した系($[\text{TiOSO}_4]/[\text{PAMAM}] = 1/10$) と添加していない系 の動的光散乱を図 2-10 に示す。これらの結果より、PAMAM を添加の有無によって、得られる粒径が異なることより、PAMAM と TiOSO_4 の間に相互作用があることを示唆した。

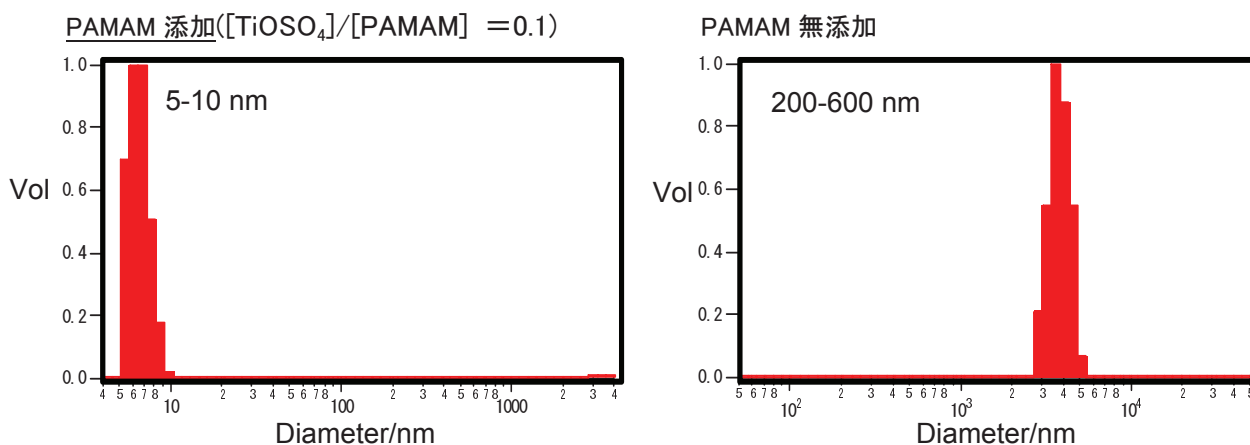


図 2-10 PAMAM 添加系と PAMAM 無添加系におけるチタニア粒子の DLS (pH1)

2.3.1.3 反応時間の影響

反応時間が複合粒子の形成に及ぼす影響について検討した。 TiOSO_4 量は前項でより高効率にナノ粒子が得られた TiOSO_4 量($[\text{TiOSO}_4]/[\text{PAMAM}]=1/10$ 、 $1/1$)を参考にし、この二つの濃度比で検討を行った。11.1 mM PAMAM 溶液中を H_2SO_4 で pH1 にした後に、11.1 mM、22.2 mM になるように TiOSO_4 水溶液を添加し、室温で 1 時間、4 日間、1 週間攪拌を行い、dendrimer/チタニア複合粒子を調製した ($[\text{TiOSO}_4]/[\text{PAMAM}]=1/10$ 、 $1/1$)。得られた粒子の形状及び粒径を評価するため、TEM の測定を行い、その測定結果を図 2-11 に示した。

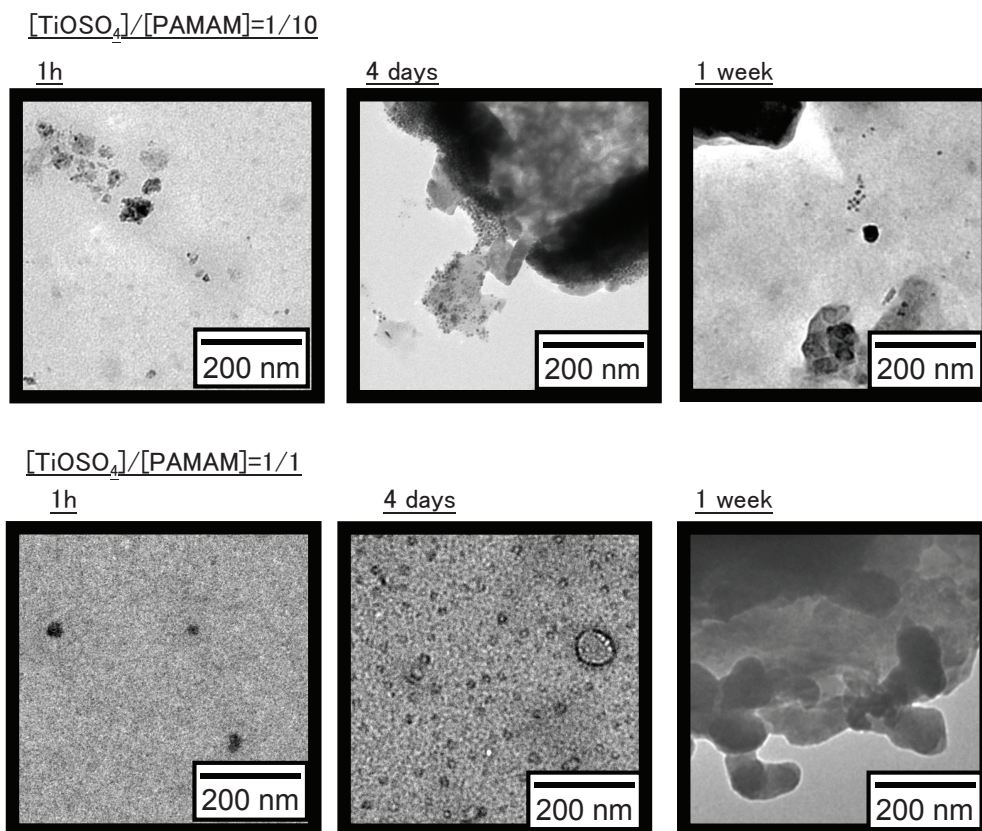


図 2-11 種々の反応時間において調製した複合粒子の TEM 像

図 2-11 の TEM 像より、 $[\text{TiOSO}_4]/[\text{PAMAM}]=1/10$ と $1/1$ の両方の系において攪拌を 4 日間行う事で一番多くのナノ粒子を確認した。反応時間 1 時間では、4 日間の攪拌と比べてナノ粒子の量が少ない要因は、反応速度の影響と考えられる。加水分解・重縮合反応が完全に進行しなかったと考えられる。また、反応時間 1 週間ではナノ粒子は少なく、凝集体を多く確認した。反応時間 1 週間でナノ粒子の凝集が進み沈殿したため、TEM 観察できるナノ粒子が少なかったと考える。

2.3.1.4 反応温度の影響

本項では反応温度の影響について検討を行った結果と考察を示す。pH1 の 11.1 mM PAMAM 水溶液を 40 °C、60 °Cにした後に、 TiOSO_4 ($[\text{TiOSO}_4]/[\text{PAMAM}]=1/10$ 、 $1/1$)を添加し、40 °C、60 °Cで攪拌を 4 日間行い、 dendrimer/チタニアナノ複合体の調製を行った。得られた粒子の形状及び粒子径を評価するため、TEM を測定した結果を図 2-12 に示した。

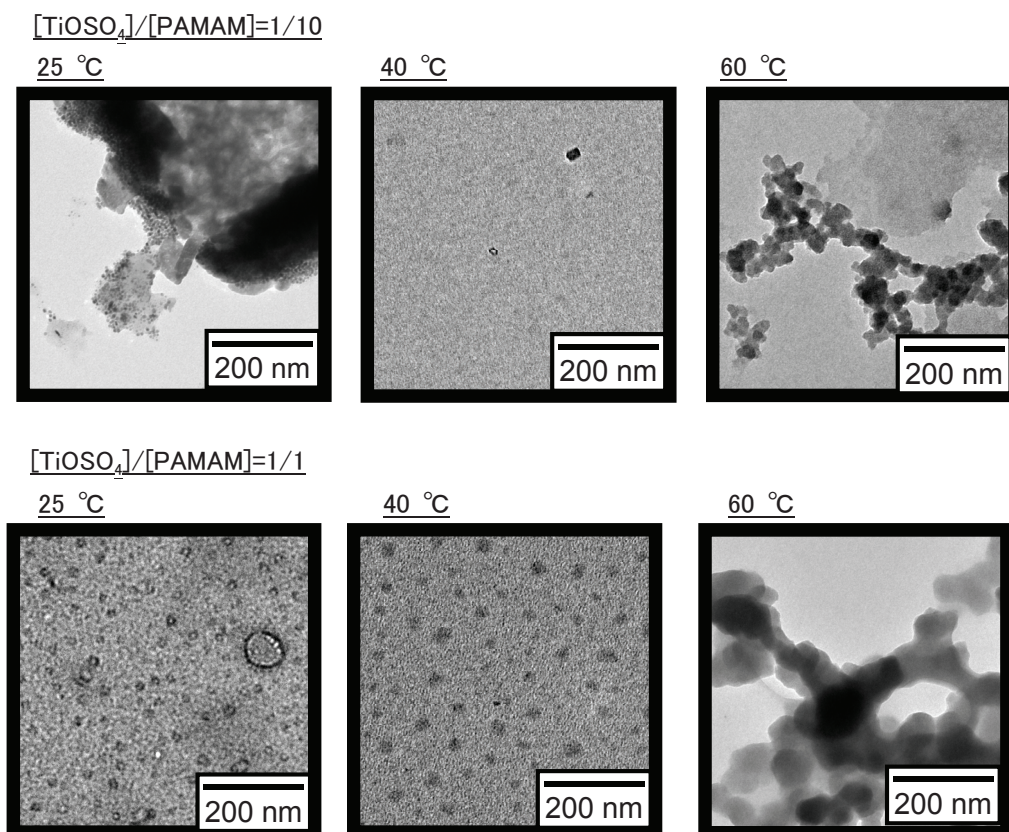
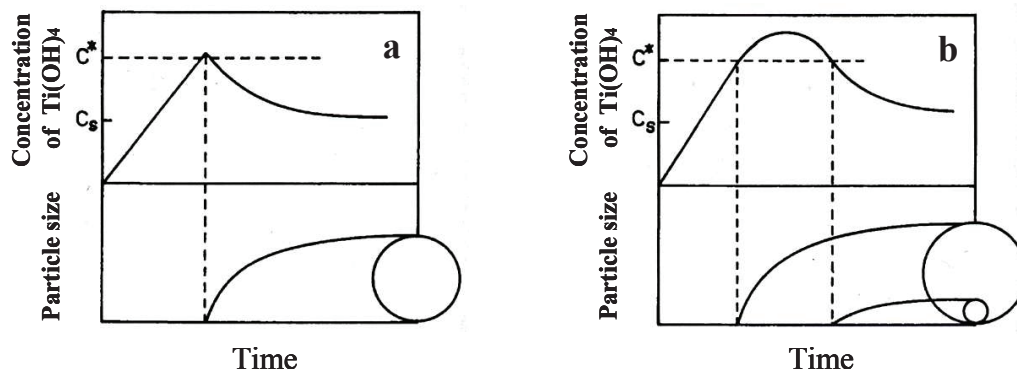


図 2-12 種々の反応温度において調製した複合粒子の TEM 像

図 2-12 の TEM 像より、両方の濃度比において、40 °C おいてはナノ粒子と 60 °C においては凝集体を確認した。40 °C の系は室温 (25 °C) 系と類似した形の複合体が得られた。60 °C は PAMAM 無添加系と類似した形の凝集体が得られ、PAMAM が影響を与えてないと考えられる。

これらの条件は図 2-13 を見ると考えやすい。粒子の直接的な前駆体モノマー ($\text{Ti}(\text{OH})_4$) 濃度を y 軸に、時間軸を x 軸にとっている。時間とともにモノマー濃度が上昇し、飽和溶解度を超える。この段階では核生成は通常起きない。氷生成における過冷却現象と同様であり、その後臨界飽和溶解度を超えると、核生成が起こる。核生成と同時に、生成した核の成長も起こるので、核生成期が極端に短いと、サイズ分布が小さくなることが理解できる。核生成と成長によってモノマーが急速に消費されるので、溶液中のモノマー濃度は減少傾向に転じ、やがて臨界過飽和度を下回り、成長のみが起こる段階となる。核生成が瞬時に終わり、ほとんど成長のみが起こるような条件であれば、粒子のサイズは自然と揃う (図 2-13 (a))。ただし、反応温度が高く、加水分解速度が速い場合には生成核数が多く、粒子同士が凝集しやすくなると考えられる。逆に加水分解速度が遅く、核生成が連続的に起こると、最初に生じた核の成長度合いが異なり、サイズ分布が大きくなることが理解できる (図 2-13 (b))。本章で用いた TiOSO_4 は異なる前駆体ではあるが、温度が高い事が凝集につながる要因は同様だと考えられる。⁵⁰⁾



C^* : 臨界過飽和度 C_s : 飽和溶解度

図 2-13 チタニアの前駆体モノマー濃度と粒子サイズ vs 時間⁵⁰⁾

2.3.2 酸化硫酸チタンを用いたナノ複合粒子の物性評価

本章において、高効率にナノ粒子を得られた条件において、焼成を行い、得られたナノ粒子の評価を行った(pH:pH1、濃度比:[TiOSO₄]/[PAMAM]=1/10, 1/1、温度は 25 °C、世代:第 5 世代)。450 °Cで 2 時間焼成を行った。昇温速度は 1 °C/min であった。得られたナノ粒子について形状及び粒子径を評価するため、TEMの測定結果を図 2-14 に示した。TEMグリッドのサンプル採取には上澄みのみとした。(TEM 写真の下地はコロジオン膜)

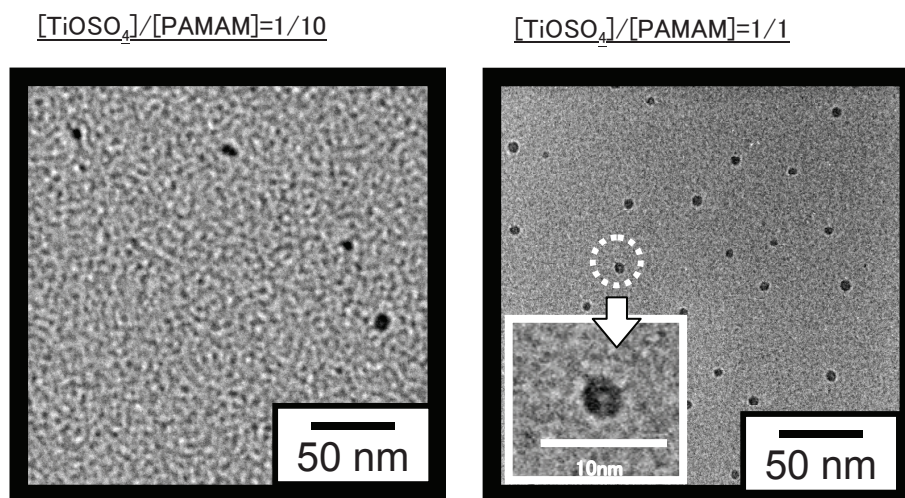


図 2-14 焼成後のチタニアナノ粒子の TEM 像

図 2-14 の TEM 像より、[TiOSO₄]/[PAMAM]=1/10 の系において直径 9.0 ± 5.0 nm のナノ粒子、[TiOSO₄]/[PAMAM]=1/1 の系において直径 4.9 ± 0.6 nm のナノ粒子が確認できる。
[TiOSO₄]/[PAMAM]=1/1 の系は粒子サイズの単分散性が良いことや、サイズが PAMAM G5 のそれに近いこと、また、焼成することにより中空になったことから、これらの粒子が dendrimer 分

子 1 個を鋳型として生成したことが明らかである。焼成前(図 2-11)と焼成後において比較し、焼成後においてより均一なナノ粒子が得られた理由としては、 TiOSO_4 の加水分解・重縮合が焼成前では完全ではなく、重縮合反応が TEM グリッドでの乾燥中にも進行してしまったためだと考えられる。さらに、焼成前の試料(図 2-11)と比較して焼成後の試料では球状ナノ粒子の輪郭が明瞭になり、サイズも収縮していることから鋳型として働いたデンドリマーは残存していないと考えられる。

次に、 $[\text{TiOSO}_4]/[\text{PAMAM}]=1/1$ の系の TiO_2 の結晶性を評価するために、電子線回折の測定した結果を図 2-15 に示す。図 2-15 の電子線回折像より、回折点があきらかにせず非常にブロードな状態が確認された。つまり、結晶性は認められるものの、結晶構造までは確認できなかった。



図 2-15 焼成後のチタニアナノ粒子の電子線回折

次に、 $[\text{TiOSO}_4]/[\text{PAMAM}]=1/1$ の系の TiO_2 の収率を評価するため、ICP 測定結果を示す。図の TEM 像で得られたナノ粒子以外に目視観察より、凝集体を確認した事から遠心分離(3000rpm、30 min)を行い、上澄みのみを ICP で測定した結果を図 2-16 に示す。

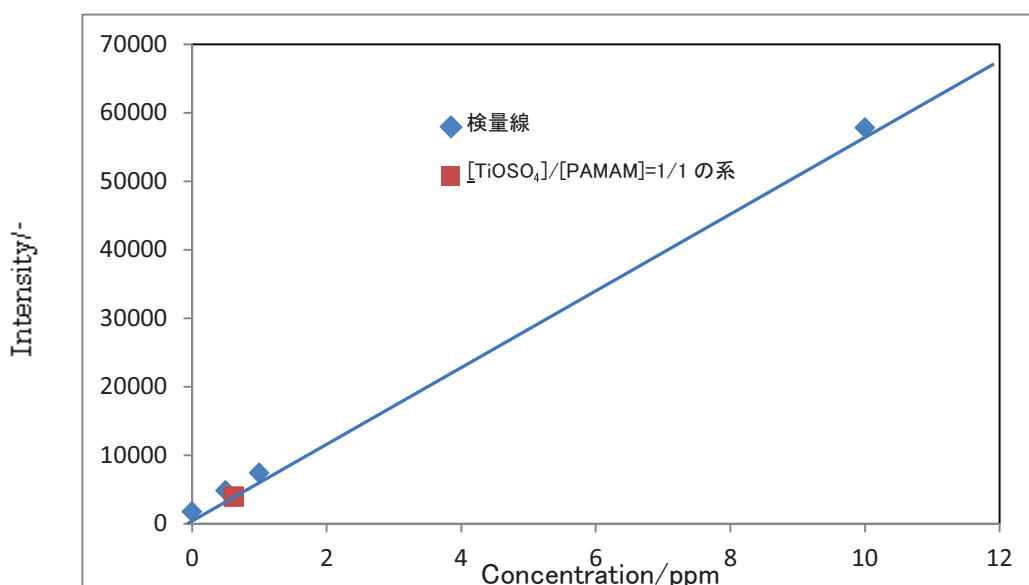


図 2-16 焼成後のチタニアナノ粒子の ICP 測定結果

図 2-16 の ICP 測定結果より、単分散性が良い直径 4.9 ± 0.6 nm のチタニアナノ粒子の収率は 5.2 % である事がわかった。低収率となった要因としては、焼成により凝集したと考えられる。本来形成したナノ粒子はもっと多いと考えられる。

次に焼成しチタニアナノ粒子の光物性を評価するために、反射 Uv-vis スペクトルの測定を行い、その測定結果を図 2-17 に示す。

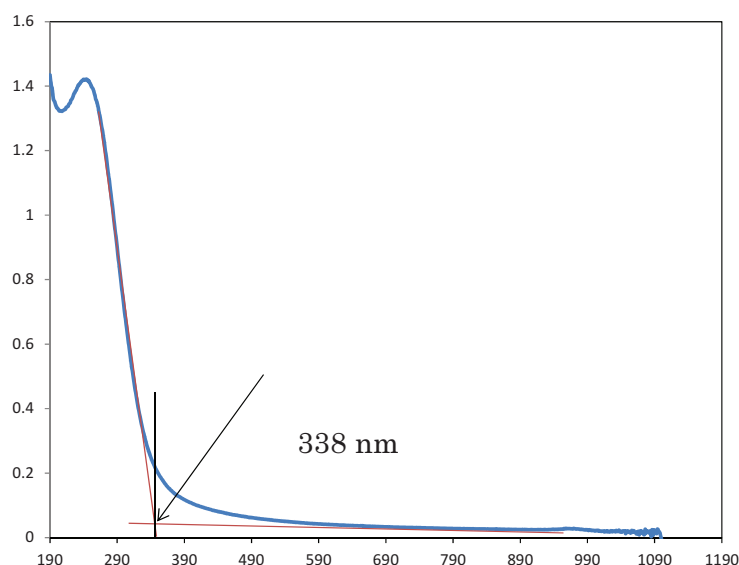


図 2-17 焼成後のチタニアナノ粒子の UV-vis 測定結果

図 2-17 の反射 Uv-vis スペクトルより、吸収端が 338 nm にあることがわかった。アナターゼの吸収端が 387 nm、ルチルの吸収端が 413 nm である事に対して、短波長側にシフトしていた。この事から、得られたチタニアのバンドギャップが大きくなった事が示唆する。チタニアはナノ粒子にする事でバンドギャップが大きくなる事が知れており、これらのことから、チタニアナノ粒子が形成されたことがこのことから示唆された。

次に $[\text{TiOSO}_4]/[\text{PAMAM}] = 1/1$ の系との比較のために、 TiOSO_4 と PAMAM の濃度比が 1 以上の系を調製した。pH1 の PAMAM 水溶液に 22.2mM になるように TiOSO_4 水溶液を加えて調製したナノ複合粒子も同様に焼成を行った ($[\text{TiOSO}_4]/[\text{PAMAM}] = 2/1$)。得られたナノ粒子について形状及び粒子径を評価するため、TEM の測定結果を図 2-18 に示した。

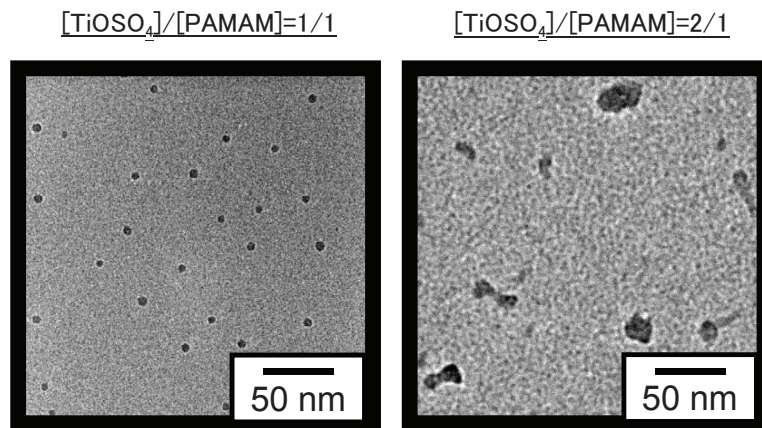


図 2-18 種々の前駆体量で調製し焼成後のチタニアナノ粒子の TEM 像

図 2-18 の TEM 像より、 $[\text{TiOSO}_4]/[\text{PAMAM}]=2/1$ 系でナノ粒子を確認した。しかし、 $[\text{TiOSO}_4]/[\text{PAMAM}]=2/1$ 系は $[\text{TiOSO}_4]/[\text{PAMAM}]=1/1$ 系と比較して多分散となり、形状も不揃いであった。これは、 TiOSO_4 と PAMAM の濃度比 $[\text{TiOSO}_4]/[\text{PAMAM}]$ が 1 以上になると、凝集または選択的な加水分解反応を進行していると考えられる。

次に $[\text{TiOSO}_4]/[\text{PAMAM}]=1/1$ の系との比較のために、第 7 世代の PAMAM を用いてナノ複合粒子を調製した。pH1 の 11.1mM の第 7 世代の PAMAM 水溶液に 11.1mM となるように TiOSO_4 水溶液を加えて調製したナノ複合粒子も焼成を行った。得られたナノ粒子について形状及び粒子径を評価するため、TEM の測定結果を図 2-19 に示した

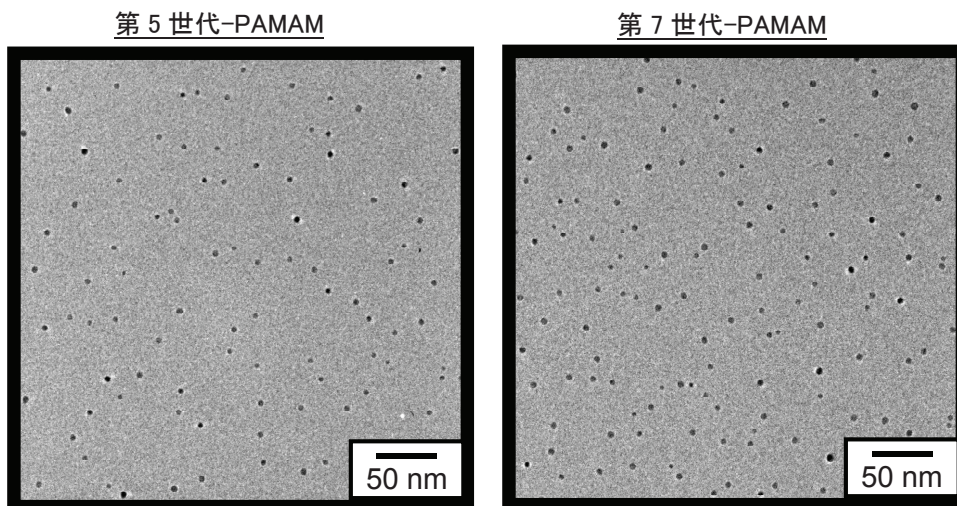


図 2-19 異なる世代を用いて調製した焼成後のチタニアナノ粒子の TEM 像

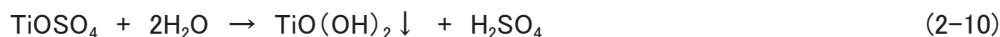
図 2-19 の TEM 像より、第 7 世代の PAMAM を用いた系でもナノ粒子を形成する事がわかった。

焼成後の第 7 世代の系の粒子径を測定したところ、直径 $5.3 \pm 0.9 \text{ nm}$ の粒子を形成している事がわかった。第 5 世代の系では $4.9 \pm 0.6 \text{ nm}$ である事より、第 7 世代を用いる事で直径が約 0.4 nm 大きくなる事がわかった。これは、PAMAM 自体の世代によるサイズ違いの影響を反映していると考えられ、このチタニアナノ粒子は PAMAM を鋳型に複合粒子したものを焼成した結果だと示唆された。

2.3.3 デンドリマー/チタニアナノ複合粒子の形成機構³⁶⁾

まず酸化硫酸チタン(TiOSO_4)の反応機構(加水分解・重縮合反応)について考察する。 TiOSO_4 の反応は水溶液中かつ室温でアルカリ中和する事でチタニアが得られるため、酸性条件下において、温和かつ選択的に反応が進む。ナノ構造を形成するのに有利だと考えられる。最近、当研究室でも TiOSO_4 を用いてアナターゼのメソポーラスチタニアの調製に成功している。

酸化硫酸チタンの加水分解反応は次の反応式で示される。



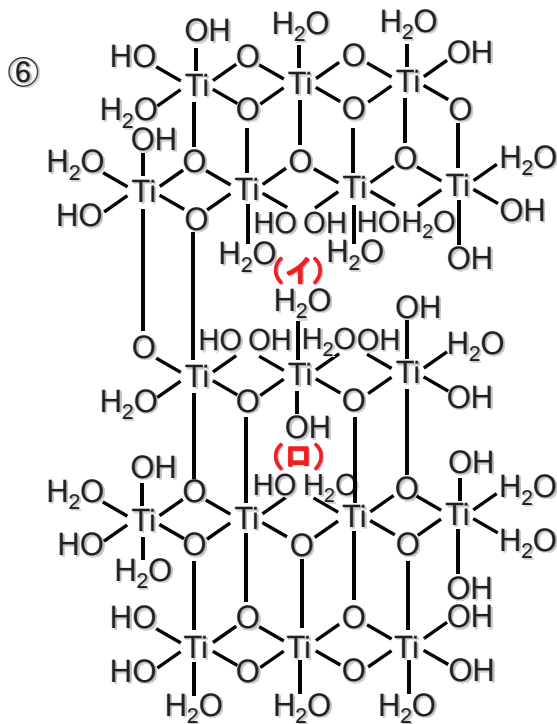
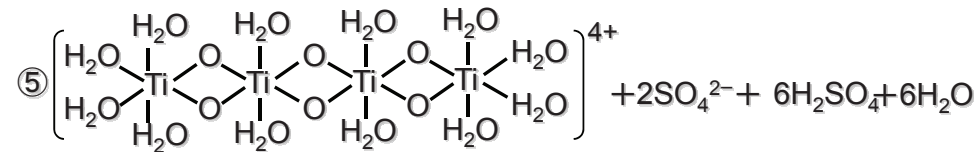
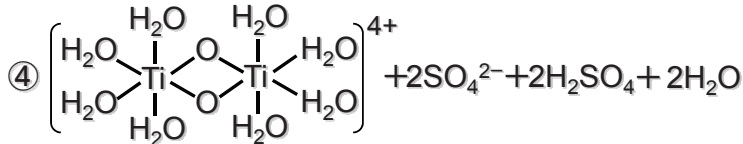
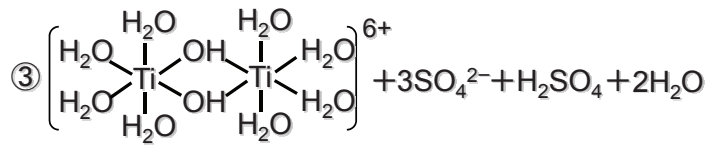
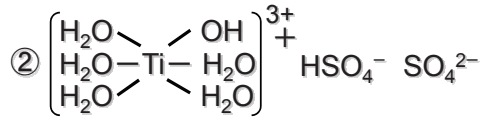
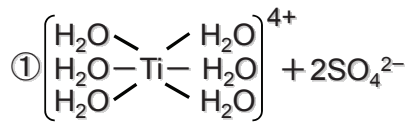
本論文で用いる PAMAM の表面の末端一級アミンと内部の三級アミンはアルカリ中和する触媒として作用する。酸性下では、PAMAM の表面の末端一級アミンと三級アミンはプロトン化し、正電荷を帯びている。正電荷を帯びる事で静電反発により H^+ 濃度は PAMAM 表面近傍で局所的に低くなっていると考えられる。 TiOSO_4 水溶液は、pH1-2 程度ではチタニアの析出がなく安定的に存在しているが、pH2-3 以上の水溶液において上記の(2-10)式が進み、チタニアが析出する。よって、pH1 にてナノ粒子が得られたのは、上記理由により PAMAM 表面近傍の H^+ 濃度が局所的に低くなり PAMAM 表面にチタニアが析出したものと考えられる。

チタニア析出に関する反応機構として、上記考察とは別に、 TiOSO_4 は水溶液中において TiO^{2+} が連なった鎖状、つまり、 $-\text{Ti}^{2+}-\text{O}-\text{Ti}^{2+}-\text{O}-$ と SO_4^{2-} になることが文献により報告されている⁴⁸⁾。このことから、先に記したように正電荷を帯びた PAMAM 表面に SO_4^{2-} が静電的にひきつけられ、対になっていた TiO^{2+} も PAMAM 近傍への存在確率が高まることから、pH1-2 において、つまり OH^- 濃度が低い中で、加水分解、重縮合反応が緩やかに進み、PAMAM 表面にてチタニア皮膜を形成したとも考えられる。

上記(2-10)式で示した TiOSO_4 の反応機構(加水分解・重縮合反応)の詳細を以下に示す(図 2-20)。

- ①高濃度の硫酸酸性溶液中では Ti^{4+} は 6 分子の H_2O が配位したアコイオンとして水溶液に溶解している。
- ②加水分解は H_2O の 1 個が H^+ を放出し、 OH^- になることから始まる
- ③②の Ti^{3+} アコイオンが 2 個の OH^- を介して脱水結合し、2量体を形成する
- ④ H^+ がオキソ結合になる
- ⑤縮合して直線的になる
- ⑥立体的にも進行して、 TiO_2 結晶となる。形成した含水酸化チタン結晶粒子には各種の開孔や閉孔が存在し、これらの細孔に母液中に存在する SO_4^{2-} などの不純物イオンが、洗浄後においても奥深く残留すると考えられる。

また、この立体構造は①で Ti^{4+} の周囲に存在する SO_4^{2-} と OH^- の存在確率によって決まってくるため、pH が大きく関与しているものと考えられる。pH が低い場合は④、⑤に示した短鎖が数多く生じるが、pH が高いと個々の鎖が伸びると同時にその数が減少する事が考えられる。また、pH が低く濃厚溶液では鎖が重なるか配列すると考えられ、pH が高い場合はその配列が乱れ、⑥のような全体が隙間の大きい集合体に変化していくものと考えられる。



- (イ) 結晶表面にある細孔（開孔）
- (ロ) 結晶内部にある空洞（閉孔）

図 2-20 TiOSO₄ の加水分解反応 ³⁶⁾

2.4 結言

デンドリマー/チタニアナノ複合粒子の形成が確認できた。それを焼成する事で単分散な直径 4.9 ± 0.6 nm の中空チタニアナノ粒子の調製に成功した。以下に検証結果をまとめる。

2.4.1.1 の反応 pH の検討では pH1, 2 の系において直径 5-20 nm と 20-50 nm のナノ粒子を得た。TiOSO₄ の反応において、PAMAM 表面アミンが正電荷を帯びることによる局所的な反応場の生成、つまり局所的な水素イオン濃度の低下が複合ナノ粒子の生成を促進させたことが示唆された。また、もう 1 つの考え方として、TiOSO₄ 水溶液は TiO²⁺ と SO₄²⁻ となり、正電荷を帯びている PAMAM 表面に SO₄²⁻ が引き寄せられることでその対イオンの TiO²⁺ も PAMAM 表面近傍への存在割合が高まり、そこでの加水分解、重縮合反応が緩やかに進行した結果チタニア皮膜が形成し、複合ナノ粒子を生成したものと考えられる。

2.4.1.2 の前駆体濃度の検討では、濃度比 [TiOSO₄]/[PAMAM]=1/1 以下でナノ粒子、濃度比 [TiOSO₄]/[PAMAM]=2/1 で無定形粒子を得た。このことより [TiOSO₄]/[PAMAM]=1/1 以上よりバルク中での反応が増加する事が示唆される。

2.4.1.3 の反応時間の検討では、4 日間攪拌する事でより高効率にナノ粒子を得ることができることがわかった。

2.4.1.4 の反応温度の検討では 40 °C の系は室温 (25 °C) 系と類似の形の複合体が得られたと言える。60 °C は PAMAM 無添加系と類似の凝集体が得られ、PAMAM が影響を与えてないと考えられる。

物性評価では、直径 4.9 ± 0.6 nm の中空チタニアナノ粒子を得た。得られたチタニアナノ粒子は粒子サイズの単分散性が良いことや、サイズが PAMAM G5 のそれに近いこと、焼成後、中空になっていることから、これらの粒子がデンドリマー分子 1 個を鋳型として生成したことがわかった。さらに、焼成前の試料と比較して焼成後の試料では球状ナノ粒子の輪郭が明瞭になり、サイズも収縮していることから鋳型として働いたデンドリマーは残存していないと考えられる。一方、電子線回折において結晶性を有していることも分かった。また、Uv-vis スペクトルより、吸収端がブルーシフトしている事より、結晶性のナノ粒子が得られたと考えられる。ICP 測定より、このナノ粒子が水溶液中に分散している濃度と収率を出した。結果は 5.2% であった。

第3章

界面活性剤を用いた有機-無機複合微粒子から金属ナノ粒子の調製と物性

3.1 緒言

近年、ナノテクノロジーやナノマテリアルと言った”ナノ”を冠する技術が注目を集めている。金属ナノ粒子もこのナノテクノロジーの一分野である⁵¹⁾。金属ナノ粒子は、金属原子が集まって構成されるナノメートルのオーダーの小さな粒子であり、ちょうどバルク(塊)の金属と原子の間である。そのため、バルクや原子にはない特異な物性、すなわちサイズや形状に依存した多彩な物理的・化学的性質が現れる⁵⁾。その中でも、金ナノ粒子は可視光にプラズモン吸収帯を有し、その分散体は呈色するため、古くはステンドグラス等、現在はセンシング材料、さらに最近では、このプラズマ振動に起因する物理化学現象を直接的に利用して、分光分析や光電池などに応用した研究例が増えている^{52,53)}。そのため金属ナノ粒子のサイズや形状が自在に制御可能であり、汎用的かつ簡便な調製法の開発が求められるようになってきた^{17,18)}。また、金や銀をサブミクロン～ナノメートルサイズまで微粒子化すると、表面プラズモンが局在化され、表面プラズモンの振動周波数が可視領域の波長に相当する光電場と共鳴するようになる。すなわち、金や銀のナノ粒子やそれらのナノ構造に光を照射すると、光が表面プラズモンに変換されるとともに、局所的に増強電場が発生する。そこで、金ナノ粒子の形状、サイズをコントロールし、ラマン散乱測定で用いられる光源の波長に合わせた表面プラズモンを選択することで、電場増強効果を最大限に発揮させた金ナノロッドと、それに加えて電場と電場の重なりによる電場増強効果の増大をねらった金ナノロッドダイマーとのラマン散乱強度を比較する。それにより金ナノロッドと金ナノロッドダイマーの電場増強効果を評価した。

3.1.1 金ナノ粒子の特徴

Au のナノ粒子は古くから知られており、特に Au コロイドは粒子径により青、青紫、赤紫の発色をすることから装飾用としてガラス、陶磁器等の絵付けに利用されてきた。Au の用途は、宝飾用が 80 % 以上で残りは配線等の電子工業用または歯科用である。近年、Au のナノ粒子が触媒として注目されている。5 nm 以下の粒子径にすると反応活性面積が拡大し、2 nm より小さくなると急激に総表面積が増えることになる。実際、原子 1 個は 100 % が表面であるが、1 個の Au 原子の周りを 12 個の Au 原子が取り囲んで出来る最小の 0.86 nm のナノ粒子は 92 % が表面に存在し、その粒子を核に 42 個の Au 原子が取り囲み 55 個で出来る 1.44 nm のナノ粒子は 76 % が表面に存在し、さらにその粒子を取り囲みもう一回り大きいのが 147 個の Au 原子からなる 2.02 nm のナノ粒子で 63 % の金属原子が表面に存在することになる。Au ナノ粒子の粒子径が小さくなること

による利点としてバルク金属にない特徴が顕著となり、表 3-1 のような幅広い応用が可能となる。

表 3-1 Au ナノ粒子の応用例⁴⁾

分野	期待される効果
媒体	CO の酸化、メタノール生成、水素発生、 ポリマー原料 NO _x の分解、フロン分解
バイオ関連	DNA、タンパク質・細胞認識用、 生体高分子・バイオコンピューターへの利用
電子製品用 導電性材料	透明導電膜、微細配線材料、粒子電極、 粒子配線、電子デバイスへの利用
光学用材料	紫外線、近赤外線フィルター 光スイッチ、光デバイスへの利用

ナノ粒子の調製法は 2 種類に大別できる。バルク金属を小さくしてナノ粒子を得る物理的方法と、金属塩や金属錯体などの前駆体から金属原子(0 価)を取り出して、それらを凝集させてナノ粒子を得る化学的方法である。さらに、化学法には気相法(乾式法)と液相法(湿式法)があり、本論文では液相法を用いた。液相法では、金属イオンもしくは金属錯体などの前駆体を溶液に導入し、まず最初に金属(0 価)錯体の熱分解もしくは、金属イオンの還元を行うことによって、金属原子(0 価)を得る。一般に錯体からは熱分解で 0 価金属を得る場合が多い⁴⁾。一方、金属イオンを還元するための還元剤としてはアルコール・ポリオール、アルデヒド、クエン酸およびその塩、アスコルビン酸およびその塩、ヒドラジン、水素、ジボラン、水素化ホウ素金属塩、水素化ホウ素アルキル 4 級アンモニウム塩、アルコールアミン類、リンなどの試薬を利用するほか、 γ 線、X 線、紫外線、可視光、熱、超音波などの物理的エネルギーを用いる⁴⁾。たとえば、Faraday 法に代表される黄燐による還元では、金の場合には溶液はイオンの黄色からプラズモン吸収が示す赤色に変化し、安定なナノ粒子分散液を得ることができる。ナノ粒子は一般に負に帯電していることが多く、金の場合には、表面に Cl⁻ が吸着していたり、還元剤のアニオン種が吸着していると考えられている(図 3-1)⁵⁴⁾。クエン酸還元法では、クエン酸イオンが表面について分散

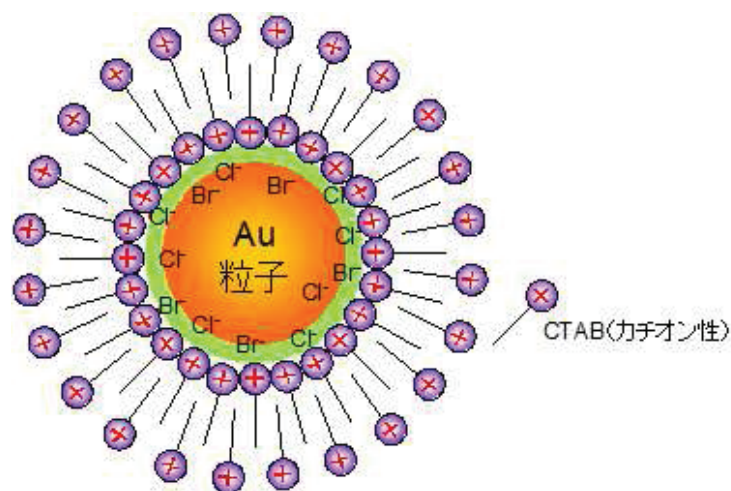


図 3-1 界面活性剤(CTAB)を保護剤に用いた金ナノ粒子の帯電状況を示す模式図

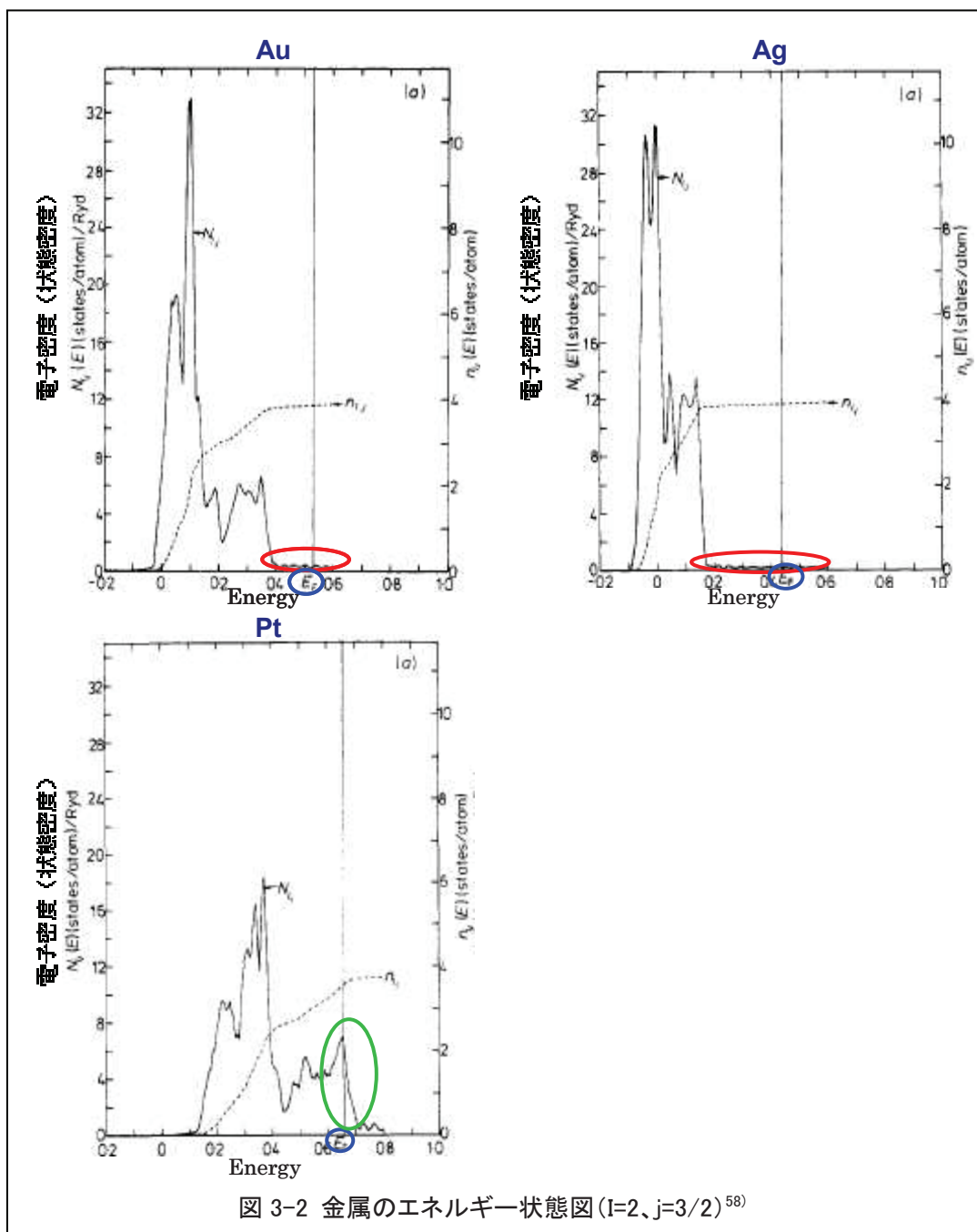
剤の役割をしているとも言われる。界面活性剤である CTAB(セチルトリメチルアンモニウムブロミド)を用いた場合は、金ナノ粒子表面にカチオン部分が吸着することがわかっている。界面活性剤はその種類や濃度によって、様々な形状を取る可能性があり、それをテンプレートとしてサイズや形を制御できる可能性が示唆されてきた。しかしながら、界面活性剤の作る構造は動的な構造であるため、一般的に、ナノ粒子はミセル・逆ミセルの大きさよりも大きいものができる。必ずしも界面活性剤が液中でつくる構造をそのまま反映できるとは限らない⁴⁾。

金ナノ粒子は、20 nm 程度のサイズになると赤色を示すようになり、さらに小さくなると色を示さなくなり、ナノ粒子の溶液は黒褐色となっていく⁵⁵⁾。この赤色を示す理由は『表面プラズモン吸収』と呼ばれる吸収であり、古くからステンドグラスの赤色として重用されてきた。発色のメカニズムに関して説明すると、金属バルク中の伝導電子はイオン殻(原子の外側の電子を除いた部分)とともに一種のプラズマ状態を形成しているといえる。この電子の集団運動による振動はプラズマ振動と呼ばれている。これは外部からの光の電子線などの電場によって起きた電荷の擾乱(分極)を遮蔽するために電子が動き、中性状態を行き過ぎてまた戻るといった振動を繰り返す状態のことであり、縦波として伝播するとされている。プラズマ振動の量子(波を粒子と見立てたもの)がプラズモンと呼ばれる。バルク中のプラズマ振動は周波数が高く、この状態の電子は可視光領域などの電磁波との相互作用は示さない。しかし、金属のごく表面には表面プラズモンと呼ばれる振動モードが局在する。これは物質の分極の起こりやすさを示す誘電関数が、ことなる物質同士の界面で不連続になるわけではなく、連続的になろうと変化するため、金属表面にはバルク中の通常のプラズマ振動の周波数からずれたモードが存在するということである。この表面プラズモンが光との相互作用を起こすことが知られている。この相互作用が表面プラズモン共鳴(SPR)と呼ばれている。金属ナノ粒子の場合にはナノサイズであるため必然的に表面部位が占める率が高いために光との表面プラズモン共鳴が増強された状況になる。したがって、金ナノ粒子が離散した状態で存在した場合、SPRにより 530 nm 近傍にピークトップを有する緑色の光の吸収が起こり、人間の目にはその補色の赤色に見えることになる。ただし、すべての金属が表面プラズモン共鳴による発色を示すわけではない。白金やパラジウムのような貴金属ナノ粒子やニッケル⁵⁶⁾やビスマス⁵⁷⁾のような卑金属ナノ粒子を調製することは可能であるが、SPRに基づく発色は認められない。この理由を、金属の電子配置を用いて説明する。SPRに基づく発色が認められた、金や銀、銅の電子配列は、いずれも最外殻の s 軌道に電子が 1 個だけ入り、その内側の軌道はすべて電子で飽和した状態になっている(表 3-2)。この電子構造は、伝導電子として働く最外殻の s 電子が原子核からの束縛をきわめて受けにくい状態にあると考えられる。よって、すなわち、金や銀、銅はプラズマ振動を発現しやすい伝導電子を有する金属であることが理解できる。このような金属のナノ粒子のみが SPR に基づく光吸収を発現し、鮮やかに呈色するものと考えられる。

表 3-2 各種金属の電子配置⁵¹⁾

金属種	電子配置			
Cu	Ar	3d ¹⁰	4s ¹	
Ag	Kr	4d ¹⁰	5s ¹	
Au	Xe	4f ¹⁴	5d ¹⁰	6s ¹
Ni	Ar	3d ⁸	4s ²	
Zn	Ar	3d ¹⁰	4s ²	
Pd	Kr	4d ¹⁰		
Pt	Xe	4f ¹⁴	5d ⁹	6s ¹
Hg	Xe	4f ¹⁴	5d ¹⁰	6s ²

ここで Pt も最外殻の s 軌道に電子が 1 個だけ入っているが Au、Ag、Cu と異なり発色しないのは最外殻の電子の種類が違うからと考えられる。図 3-2 は d 軌道のエネルギー状態を示したものである。Au と Ag の図を見るとフェルミ電位 E_F (青枠) よりも下の位置に d 電子のピークがある。赤枠内は s 電子を示しており、 E_F のエネルギー以上にある自由電子は s 電子を帯びていることがわかる。一方で Pt のエネルギー状態図を見ると E_F のエネルギー以上のところに d 電子のピークの裾があることから自由電子は d 電子を帯びていることになる。これより、金や銀は s 電子であるが、Pt は d 電子が自由電子からなっていることがわかる。このため白金は金、銀と同様に最外殻の s 軌道に電子が 1 個だけ入っているが、電子の性質が違うために発色はない。



3.1.2 金ナノロッド

金ナノロッドとは棒状の金ナノ粒子であり、微小な金の単結晶である。そのアスペクト比(長軸長/短軸長)を制御することにより、可視光線から近赤外光線まで任意の特定波長を吸収することが可能な非常にユニークな性質を有する。また、アスペクト比が大きいほど、吸収波長は高波長側にシフトする。金ナノロッドはこのような選択的吸収特性に加えて、耐薬品性、耐候性、導電

特性、そして生体への安全性といった金由来の特性を活かした検討が行われている注目材料であり、近赤外域の光を用いた新しい機能材料・フォトニクス材料などとして期待されている⁵⁹⁻⁶²⁾。

最初にこの金ナノロッドの生成を報告したのは江角と鳥越らである⁶³⁾。「Preparation of Rodlike Gold Particles by UV Irradiation Using Cationic Micelles as a Template」と題された最初の報告では、セチルトリメチルアンモニウムクロリド(CTAC)のミセル溶液中で光化学的に還元することで金ナノロッドが得られたとしている。その後、Yu らはセチルトリメチルアンモニウムブロミド(CTAB)を用いて電気化学的に形状が均一な金ナノロッドが作製可能であることを報告した⁶⁴⁾。現在、最も広く用いられている金ナノロッド合成法は Murphy^{65,66)}や El-Sayed⁶⁷⁾らによって報告された塩化金酸の化学還元法による方法である。化学還元による金ナノロッド作製方法は比較的高い再現性を有し、形状の制御が幅広く可能であることが特徴である。これとは別に、Kim らは光化学的な金ナノロッド合成法を報告している⁶⁸⁾。光化学的な方法は非常に高い再現性を示すことが特徴であるが、反応時間が長いこと、さらに形状を制御できる範囲が狭いことなどが化学還元法に劣る点である。しかし、山田と新留らによって改善され、ごく短時間で簡便に金ナノロッドを合成する方法が報告されている⁶⁹⁾。この方法は金ナノロッドの大量合成の基本技術になっている。

上記に述べたように現在までに知られている合成方法は、電気化学的合成法、化学的合成法、光合成法の 3 種である。電気化学的合成法では、界面活性剤(CTAB、テトラデシルアンモニウムブロミド(TC12AB))、アセトン、シクロヘキサン、水からなる電解液を超音波照射下、金板(陽極)、白金板(陰極)により電解する方法である。金板の浸漬面積、電圧、電解時間により金ナノロッドのアスペクト比の制御が可能である⁷⁰⁾。化学的合成法では、化学還元で作製したシードを塩化金酸、CTAB を含む溶液中で金ナノロッドに成長させる方法である⁷¹⁾。一方、光合成法(化学還元+光照射)は、電気化学的合成法と同様の水溶液中に塩化金酸と硝酸銀を添加し、紫外線を照射することにより、金ナノロッドを生成させる方法である⁶⁸⁾。

金ナノロッドの UV-vis スペクトルについて(図 3-2)520 nm 付近の小さなピークは金ナノロッドの短軸方向の表面プラズモンバンド(SPR)であり、一方 長波長域の大きなピークは長軸方向の SPR である。長軸の SPR は金ナノロッドの形状に依存して大きく変化する⁵⁹⁾。金ナノロッドの SPR の理論的な取り扱いは El-Sayed らの研究グループによって報告されているが⁷²⁻⁷⁴⁾、本研究の系においても同様の傾向が見られるか検討し、より詳細な傾向と精製方法を報告する。

3.1.2.1 金粒子核から金ナノロッドが形成されるまでのメカニズム

金ナノロッドの形成メカニズムとして金ナノロッドの長軸を”ジッピング”する隣接した界面活性剤(CTAB)二分子層の疎水鎖間のファンデルワールス相互作用を伴ったジッピング機構が提案されている⁷⁵⁾。

まず Au 粒子の核(図 3-3,(1))ができる。Au の結晶面の表面エネルギーは表 3-3 に示すように $\gamma_{\{110\}} > \gamma_{\{100\}} > \gamma_{\{111\}}$ であり、Au 粒子の核は表面エネルギーが小さくなるように主に a) の切頂8面体をとる^{76,77)}。単結晶性の金ナノロッドは、当初図 3-3(2)のような $\{110\}$ 面と $\{100\}$ 面が交互に連なる8角柱だと考えられていたが、分析装置の精度も上がり最近報告された文献では等価の $\{520\}$ 面からなる8角柱であることが報告され明確になっている⁷⁸⁾。 $\{520\}$ 面は原子の充填密度の観点から非常に疎になっており、表面エネルギーは表 3-3 のデータよりも明らかに高いものと推測される。よって、 $\{520\}$ 面の安定化のために界面活性剤が優先的に $\{520\}$ 面へ吸着をするため、ロッドの長軸に沿った成長が阻害され、ナノロッドの先端が成長する(図 3-3,(2)(3))。

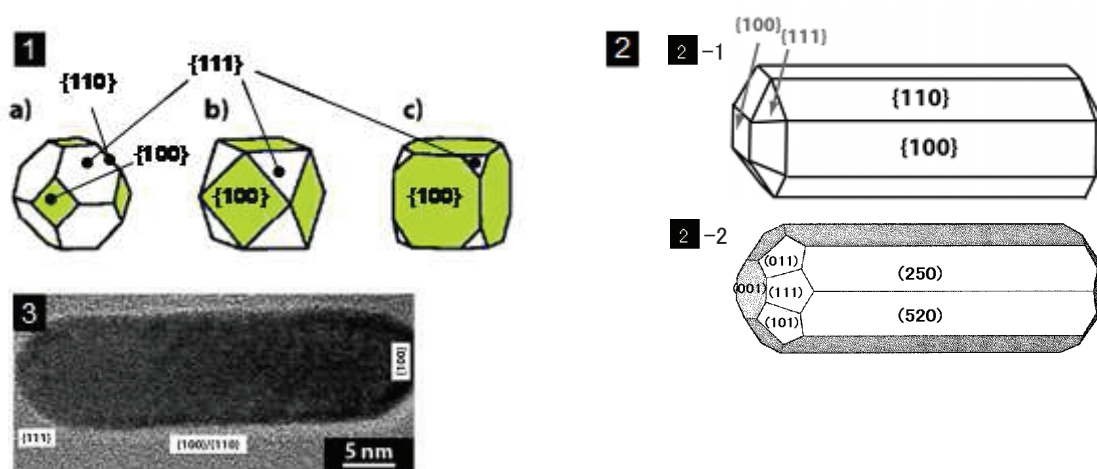


図 3-3(1)表面エネルギーの異なる Au 粒子核

(2) 金ナノロッドの結晶面の模式図(2-1:旧、2-2⁷⁸⁾:新) (3) 金ナノロッドの HRTEM 像⁷⁶⁾

表 3-3 Au のミラー指数と表面エネルギー⁷⁷⁾

ミラー指数	表面エネルギー [J/m ²]
{111}	0.58 小
{100}	0.66
{110}	0.70 大

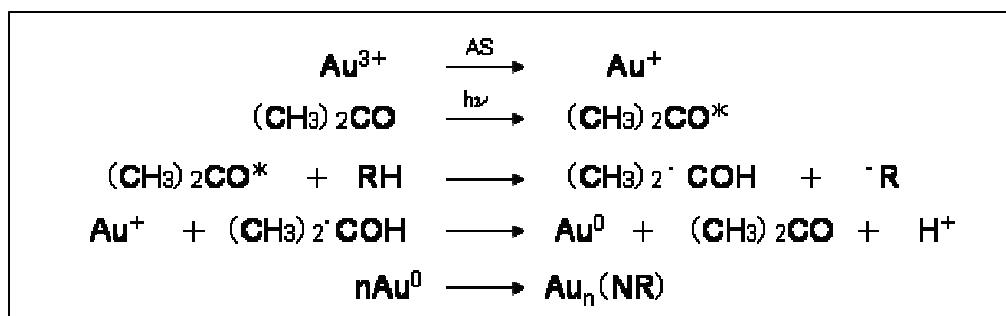
{520}面の表面エネルギー > 0.70J/m²

また、CTAB は $\{520\}$ 面上で二分子層を形成するので、これも異方的な成長を促進させていると考えられる。Au の場合には、表面に Cl^- が吸着していたり、還元剤のアニオン種が吸着していると考えられているため⁶¹⁾、CTAB 分子はカチオン部分である親水基を介してロッドの側面へ行きやすく、

疎水鎖はファンデルワールス相互作用を介して疎水鎖同士で相互作用しやすい。そして CTAB よりも疎水鎖が短くなった C₁₀TAB では小さなアスペクト比のロッドでさえ作らないので、ナノロッドの形成には疎水鎖間相互作用が親水基と金表面との相互作用よりも大きく影響すると思われる。より安定な二分子層を形成するためにより長いロッドの形成が促進されるのかもしれない。

3.1.2.2 金ナノロッドの生成反応式

本論文で用いた化学還元・紫外線還元併用法⁶⁹⁾は、以下の反応により金前駆体から金ナノロッドを調製することができる⁷⁸⁾。まず金前駆体をアスコルビン酸により Au³⁺→Au⁺まで化学還元する。



RH: CTAB分子 ·R: CTABからのアルキルラジカル NR: ナノロッド

その後、UV 光を照射するとアセトンがラジカル反応を起こし、それにより Au⁺→Au⁰まで紫外線還元できるようになる(生成反応式参照)。そして前項に示したような CTAB の特異吸着と 2 分子層を形成した CTAB の疎水鎖のファンデルワールス相互作用によるジッピング機構により、異方性の金ナノロッドを調製できる。

3.1.3 金ナノロッドダイマー

2 個の金属微粒子が接近するとき、微粒子間の電場が増強される。また微粒子の間の空間がホットサイトになることが計算で示されている⁵¹⁾。1980 年代に、電磁気的な増強度は 10⁴~10⁶と報告されたが、1997 年に Kneipp ら⁷⁹⁾のグループ、Nie ら⁸⁰⁾のグループが顕微測定を通じて、10¹⁴~10¹⁵倍にも及ぶラマン増強の可能性を報告した。この大きな増強度に対して盛んに持ち出されるようになったのは、ホットサイトという考え方である。ホットサイトとは、著しい電場増強が起こる局所的な場所という意味である⁸¹⁾。ホットサイトとなりえる場所は、金属平面の極近傍に金属微粒子を置いたときにできるギャップ、近接させた金属微粒子と金属微粒子の間のギャップなどである。このホットサイトという考え方で最も頻りに議論にのぼるのが 2 つの金属微粒子(ダイマー)の間のギャップである⁸²⁾。波長に比べて十分小さい 2 つの金属球ダイマーに、配列軸と同じ方向に偏向した

光が入射する場合(図 3-4(a))と、配列軸とは垂直に偏向した光が入射する場合(図 3-4(b))を考える。それぞれの微粒子の表面プラズモンは双極子に置き換えて考えることができるが、時間を止めて考えると、図のような表面電荷が発生している。微粒子ダイマーのギャップでの電場分布は、このような表面電荷の分布から想像できる。図 3-4(b)の場合には、ギャップではほとんど電場の集中がないことがわかる。それに反して、図 3-4(a)の場合には、あたかも平行平面版コンデンサー内の空間のように、表面電荷により粒子の間の狭い空間に強い電場が生じることがわかる。微粒子間の距離が小さくギャップが狭くなるほど、電場が強くなることがわかる⁷⁹⁾。微粒子ダイマーの局在表面プラズモンの周波数は、孤立粒子のものとはことなってくる点に注意がいる。周波数のシフトは、双極子同士の相互作用によって引き起こされる。通常、図 3-4(a)のような双極子の振動では、周波数が低周波数側、つまり光の波長では長波長シフトし、粒子間距離が小さいほどより長波長側に位置する。図 3-4(b)のような振動では、逆に短波長側にシフトする。したがって、微粒子ダイマーのホットサイトでの増強効果を得るためには、励起光の波長をうまく選択する必要がある。その点で、金ナノロッド(AuNRs)は硝酸銀の添加量や CTAB の濃度などによりアスペクト比を変化させることで SPR を調節し、ラマン測定 of 励起光の波長に合わせた SPR を持つ AuNRs ダイマーを調製可能である。また、図 3-4 の現象は偏光を当てた場合に起こるため、通常の平均化した光では、図 3-4(a) (b) のような極端な状況は見られないと思われる。本論文のアプリケーションはこのホットサイトを用いて SERS により極微量の有機分子を検出できる AuNRs ダイマーを調製することである。

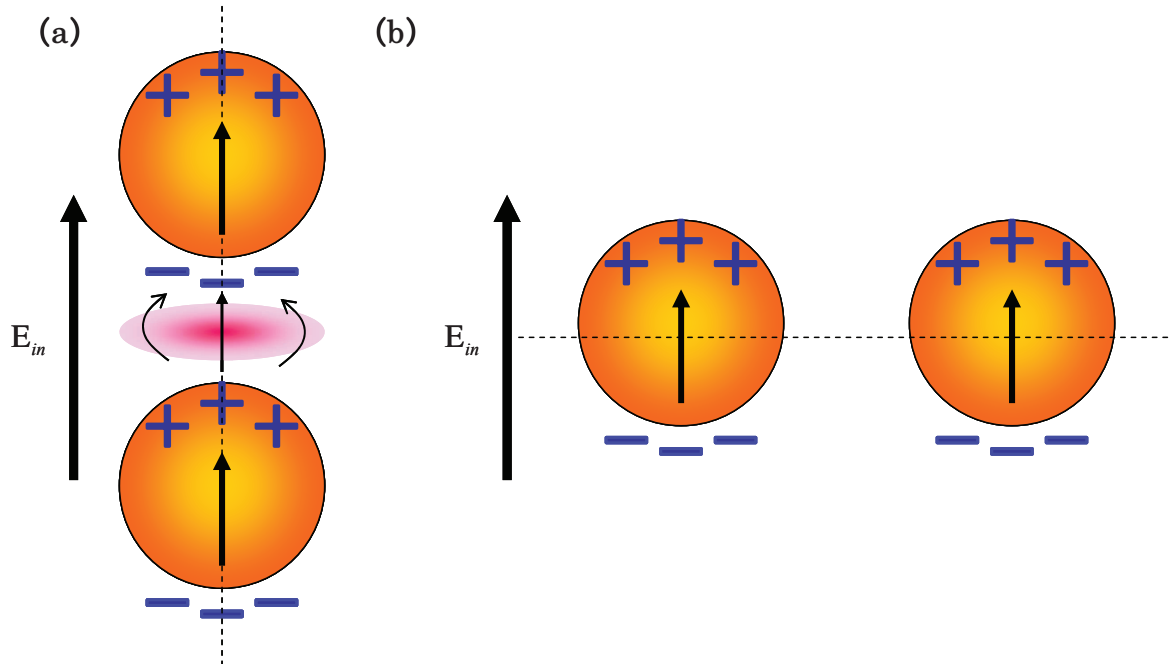


図 3-4 微粒子ダイマーでのホットサイト(a)ホットサイトになる(b)ホットサイトにならない⁸¹⁾

現在、球状金ナノ粒子によるダイマーや AuNRs の短軸面同士をつなぐ AuNRs ワイヤーの報告例は数多くあるが、長軸面同士をつなぐ AuNRs ダイマーの調製報告例は稀有である。AuNRs に顔料分子を埋め込み、ポリマーでコーティングして AuNRs ダイマーを調製する報告がある⁸³⁾が、本論文の方法はより簡便であり、汎用性に富む AuNRs ダイマーの調製方法である。

3.1.4 表面増強ラマン散乱 (Surface Enhanced Raman Scattering: SERS)

局在型の表面プラズモンは光を入射するだけで、励起することが出来る。表面プラズモンを励起すると金属表面付近に入射光の電場よりも増強された電場が生じる。この現象は、表面プラズモンの振動に入射光が共鳴し、その結果電場が表面近傍の狭い近傍に閉じ込められることによって生じる。したがって、表面プラズモン励起の大きな特徴が、電場の空間的局在と電場の増強効果にある。

表面プラズモンとは、表面を持つ金属の系に存在する自由電子の特殊な振動である。固体物理的には、ポラリトンの一種ととらえられ、自由電子といった粒子の振動と電磁場の振動が結合したものとされる。表面の存在する系としては、半無限平面、薄膜、微粒子等が考えられる。平面や薄膜は、開いた表面を持っている。一方、微粒子は閉じた表面を持っているといえる。閉じた表面を持つ金属で生じる表面プラズモンを局在型表面プラズモンという⁵¹⁾。局在型表面プラズモンによる共鳴現象について、図 3-5 のように光の波長より十分小さい粒子を考える。光の波(電場の波)の空間的な変化は、微粒子スケールで見ると無視できるようになり、波長が無限大であるとみなすことができる。光が照射されたとき、時間的に変化する一様な電場が微粒子に作用すると考えられ、ある瞬間に外部電場 E_0 (光電場) が印加されたとすると、金属微粒子内の自由電子は E_0 とは逆方向の力を受けて変位し、微粒子の上側には+の表面電荷、下側には-の表面電荷が発生することになる。これにより、微粒子に電気分極が発生したことに相当し、分極 P が生じる。次の瞬間に電場が反転したとすると、今度は自由電子が反対方向に移動し、分極も反転する。このように、局在型表面プラズモンは、自由電子の変位によって誘起される、時間的に振動する電気双極子であると考えられる⁸⁴⁾。また、表面電荷によって E_0 とは逆方向の電場が発生する。これは分極と反対方向の電場で反分極場 E_d と呼ばれる。反分極電場は電子に力を及ぼすので電子の振動の様子を変えてしまう。このことより、金属微粒子特有の振動が起こり、これが局在型の表面プラズモンである。光の周波数が表面プラズモンの周波数に近づくと、表面プラズモンが共鳴的に励起(励振)され、微粒子に誘起される電気分極が著しく大きくなる。このように、微粒子に局在する表面プラズモンは、光で直接励起できる輻射的なモードである。

反分極電場の大きさは、微粒子の形状によって変わるので、局在型表面プラズモンの周波数も微粒子の形状によって変わる。楕円体の粒子の場合には、楕円体の 3 つの主軸方向に対応して

3つの反分極係数 $L_j (j=1,2,3)$ が存在する。局在型表面プラズモンの周波数も3つ存在し、3つの周波数を与える式が導ける。

$$\varepsilon(\omega) = -\frac{1-L_j}{L_j} \varepsilon_m \quad (3-1)$$

楕円体の場合、主軸が長いほど反分極係数が小さくなり、(3-1)式から求まる ω_j の値は小さくなる。つまり、表面プラズモン共鳴はより長波長に位置することになる。金属ナノロッドでも表面プラズモンの共鳴位置のアスペクト比依存性等は、定性的にはこのような考え方で理解できる⁵¹⁾。

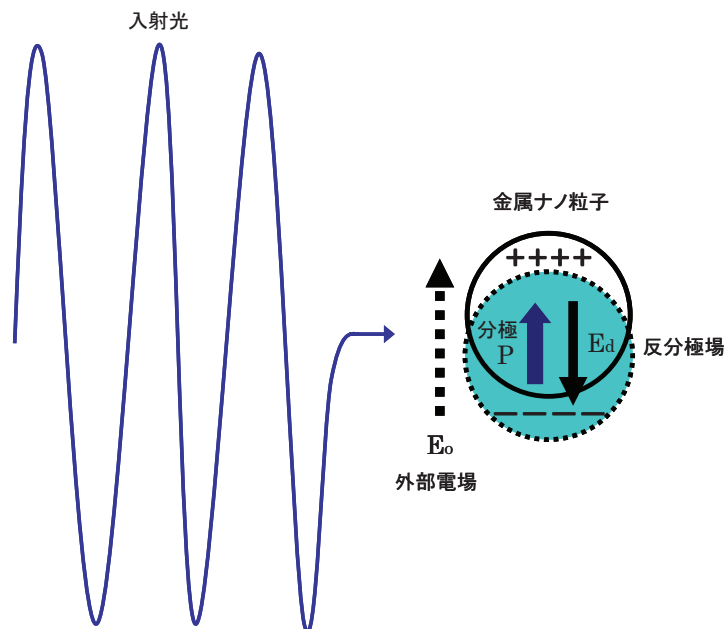


図 3-5 波長に比べて十分小さい球形微粒子の分極と反分極場⁵¹⁾

近年、表面プラズモン励起をナノフォトニクスへ応用しようとする研究が非常に盛んになっている。このような分野はプラズモニクスと呼ばれる。プラズモニクスでのキーポイントは電場の局在と増強を最大限に生かすところにある。図 3-6 は、空気中に置かれた球形の銀微粒子が、表面プラズモンの共鳴波長 336 nm の光で励起されたときの電場 ($|E|/|E_{iz}|$, 但し E_{iz} は入射光の電場) の分布を計算したものである。図からわかるように、入射電場の方向に沿う形で、微粒子表面に増強した電場が誘起されている。電場強度(電場の絶対値の 2 乗)は入射光に比較して、約 100 倍の増強度になっている。微粒子表面から遠ざかると、このような電場は急激に減少する。

増強電場の応用として 1980 年代にいち早く注目されたのが、吸着分子の表面増強ラマン散乱である。金属表面に分子が吸着した状態で、レーザー光で表面プラズモンを励起すると、著しく増強された電場が発生する。吸着分子はこの増強された電場を感じて強いラマン散乱光を発する。ラマン散乱の場合には、入射光のみならず散乱光も表面プラズモンに共鳴するので、ラマン光の強度は局所電場の絶対値の 4 乗に比例する。表面プラズモン励起による光学応答の増強は、吸着分子の蛍光、非線形光学応答(第 2 高調波発生)等にも見られる。近年では、表面増強ラマン散乱によって単一分子からのラマン散乱も観測可能であるといわれている。そのような観測は、増強度が 10^7 にもおよぶ極めて高い電場増強を示す。いわゆるホットサイトの存在を示唆している。2 個の金属微粒子が接近するとき、微粒子の間の空間がホットサイトになることが計算で示されている。それ以外にも、金属ナノロッドの先端部分、プリズム状微粒子の先端部分等、種々のホットサイトが提案されている。

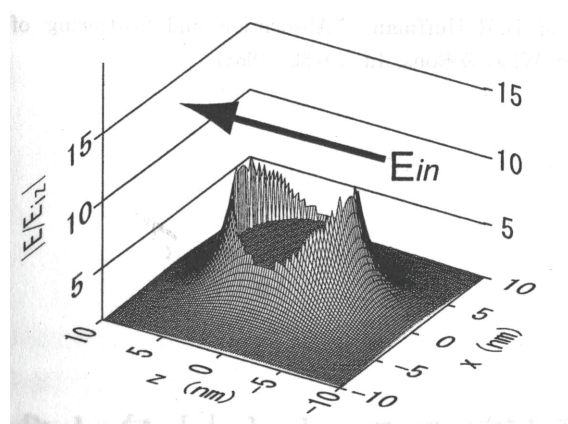


図 3-6 銀球粒子の局在型表面プラズモン励起時の電場分布⁵¹⁾

もともと単一分子感度を有する蛍光分光と比べて、古典的なラマン分光法では散乱断面積がおおよそ 10^{-14} も小さく、微量分析は困難であった(言い換えれば、単一分子感度ラマンを実現するためには 10^{14} の増強が必要である)。30 年ほど前に、「原子スケールから数 100 nm の粗さを持つ金・銀・銅などの金属表面に吸着した化学種のラマン散乱が 10^4 – 10^6 倍増強する」という SERS 効果^{39,40)} がほぼ同時に二つのグループにより独立に発見され、高感度分析法という応用面のみならず、新しい現象として、物理・化学・生物系の研究者をはじめとして大きな注目を集めた。増強メカニズムとしては、①金属の局在表面プラズモン(Localized Surface Plasmon, LSP)が入射光により励起されたときに形成される巨大な電場(電磁気学的増強)⁸⁵⁾、及び②金属表面と吸着種との間の電

子移動相互作用による共鳴効果(化学的増強)⁸⁶⁾が、局所電場や分子と金属の電子的相互作用についての理論的予測・電場計算や種々の表面構造や分子を変えた実験結果に基づいて提案されている。ナノ粒子や粗い表面の LSP は、直接光照射することで励起が可能であり⁸⁷⁾、金属表面に形成される電場は、金属の種類、形状、励起波長などによりことなるが、一般に入射光電場に比べて著しく大きい(10^2 - 10^5)。また、光学的相反定理により、分子のラマン双極子から放射される散乱光は、近接する金属ナノ粒子の LSP を励起することができ、それにより遠方に伝播し、検出される信号光が増強される。すなわち、SERS 増強度は $G = \left(\frac{E_{loc}(\nu_L, k_L)}{E_{in}(\nu_L, k_L)} \right)^2 / \left(\frac{E_{loc}(\nu_S, k_S)}{E_{in}(\nu_S, k_S)} \right)^2$ のように、入射光波長及び散乱光波長での電場増強の積として与えられる⁸⁶⁾。ここで、 $E_{loc}(\nu_L, k_L)$, $E_{in}(\nu_L, k_L)$, $E_{loc}(\nu_S, k_S)$, $E_{in}(\nu_S, k_S)$ はそれぞれ吸着分子の場所での局所電場、入射光電場、(ストークスシフト)散乱光についての局所電場、及び金属ナノ粒子がないときの散乱光電場強度である。しかも、この電場は表面から指数関数的に減衰するために、LSP を用いた SERS は表面選択的である。具体的には、 $I_{SERS} \propto \{r/(a+r)\}^{12}$ の関係が理論計算により予測され、実験的に支持されている⁸⁶⁾ (r : 金属ナノ構造の曲率、 a : 表面から吸着分子までの距離)。一方の化学的増強メカニズム⁸⁶⁾は、金属表面と吸着分子との電子移動相互作用によるので、第1層吸着種でのみ効果的に働く。この場合、励起光のエネルギーが金属から吸着分子の(吸着により形成される電荷移動状態を含む)電子励起状態へ、または吸着分子から金属の励起状態への電子移動に対して共鳴している必要がある。従って、すべての吸着種と金属の組み合わせに適用できるわけではない。また、化学的増強効果の見積もりは、金属表面の原子レベルの粗さによりその電子状態が影響を受けること、分子の電子状態も吸着により(静的な電子移動により)バルク状態とは異なる可能性があるため、一般にきわめて困難である。このように、SERS 増強度はどちらのメカニズムでも金属表面形状に大きく依存している。従来の SERS 研究では、いろいろな形状やサイズの粗さを持つ金属表面や金属粒子からの信号を統計平均として検出していたが、最近の走査型プローブ顕微鏡や CCD (Charge Coupled Device) などの高感度光検出器の発達により、1個1個の粒子の光学的性質と AFM 測定によるナノスケール形状とを相関させることが容易になった。それにより、最適な形状を有する粒子のみからの信号を検出することで、 10^{14} の増強度が報告されるなど、単一分子ラマン検出は今や現実的になってきた⁸⁸⁻¹⁰⁰⁾。しかし、金属ナノ構造表面に1個の分子が吸着していることを直接証明する方法がないことと、実験的な不安定さ、繰り返し測定の困難さといった欠点がある。

3.1.4.1 ラマン散乱の入射光側での増強プロセス

電磁気的メカニズムについて、孤立した分子に ω_L の振動数を持つレーザー光が当たった場合を考える。このとき、分子内の電子雲が入射光の電場で揺すられて、入射光と同じ周波数で振動

する双極子が分子内に誘起される。振動する双極子は、電磁波を放射し(双極子放射)、入射光と同じ周波数を持つ双極子放射をレイリー散乱光と言う。一方、分子は分子運動をしているので、電子雲の振動は分子振動の影響を受け、変調された成分が生じる。つまり、分子振動の周波数 ω_{vib} の分だけ変調を受けた、 $\omega_L \pm \omega_{vib}$ の周波数で振動する双極子が発生する。この双極子からの放射が、ラマン散乱光となる。通常のラマン測定では $\omega_{SC} = \omega_L - \omega_{vib}$ の周波数をもつ Stokes 散乱光が測定される。変調された周波数で振動する双極子は簡単には、 $p_R(\omega_{SC}) = \alpha_R E_i(\omega_L)$ のように書け、ラマンダイポールと呼ぶ。ここで $E_i(\omega_L)$ は分子の位置での入射光の電場、 α_R はラマンテンソルである。次に図3-7(a)のように分子が金属微粒子表面の近傍に置かれているとする。このとき、分子は入射光の電場と、金属微粒子が作り出す電場(近接場) $E_{pt}(\omega_L)$ を感じ、ラマンダイポールは $p_R(\omega_{SC}) = \alpha_R [E_i(\omega_L) + E_{pt}(\omega_L)]$ と書ける。入射光の周波数が金属微粒子の表面プラズモンの周波数に共鳴していれば、表面プラズモンの励起に伴って微粒子表面に非常に強い電場ができ、入射光電場に比べてどれくらい強くなるのかを表す電場増強度 $g_L(\omega_L)$ を導入すると、 $E_{pt}(\omega_L) = g_L(\omega_L) E_i(\omega_L)$ と書ける。波長に比べて十分小さい金属微粒子の場合には、簡単に

$$g_L(\omega_L) = \frac{|E_{pt}(\omega_L)|}{|E_i(\omega_L)|} = \left| \frac{\epsilon(\omega_L) - 2\epsilon_m}{\epsilon(\omega_L) + 2\epsilon_m} \right| \quad (3-2)$$

となる。入射光電場よりもはるかに大きい増強された場だけを残すと、ラマンダイポールは $p_R(\omega_{SC}) = \alpha_R g_L(\omega_L) E_i(\omega_L)$ のように書ける。金属微粒子の存在によって $g_L(\omega_L)$ 倍強められたラマンダイポールが発生することがわかる。

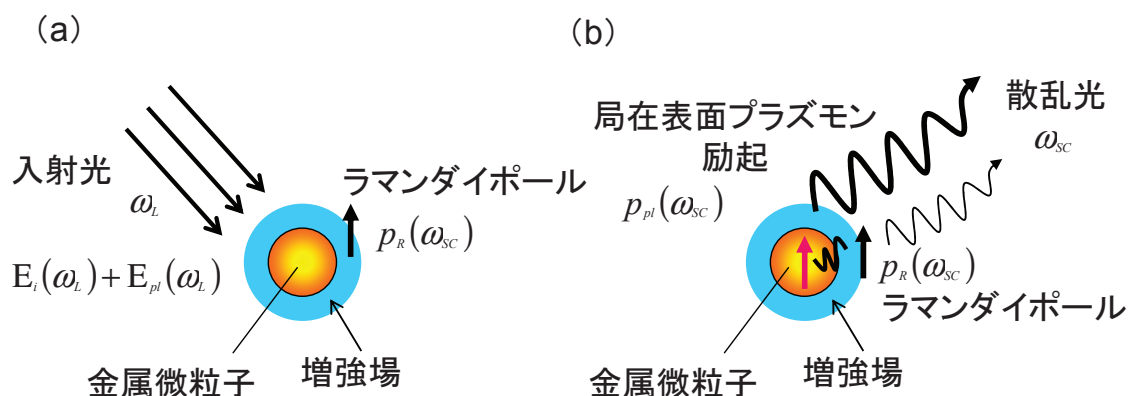


図 3-7 金属微粒子によるラマン散乱の増強⁸⁴⁾

(a) 入射光側での増強 (b) 散乱光側での増強

3.1.4.2 ラマン散乱の散乱側での増強プロセス(図 3-7(b)参照)

ラマンダイポールは、 ω_{SC} の周波数で振動しているので、その周波数の電磁波(光)を放射する。放射された光の一部は、直接分光器に入るが、局在表面プラズモンが励起され大きな双極子振動が金属微粒子内に誘起される。ラマンダイポールによって励起される表面プラズモンのダイポールは $p_{pl}(\omega_{SC}) = g_{SC}(\omega_{SC})p_R(\omega_{SC})$ によって与えられ、 $g_{SC}(\omega_{SC})$ は散乱光側の強度である。 $g_{SC}(\omega_{SC})$ は、入射光側の増強度 $g_L(\omega_L)$ の(3-2)式と同じ形になり、 ω_L を ω_{SC} (ラマンダイポールの振動数)で置き換えることによって得られる。最終的には、表面プラズモンの双極子が発する強い光が分光器に入るので、金属微粒子が存在する場合には観測されるラマン散乱光の強度は、分子からの直接のラマン散乱光の分を無視すると、ラマン散乱光の強度 $I_{sc} \propto |p_r|^2 \propto |\alpha_s|^2 I_i$ (I_i は入射光の強度)は

$$I_{sc}^m \propto |p_{pl}(\omega_{SC})|^2 = g_L(\omega_L)^2 g_{SC}(\omega_{SC})^2 |\alpha_R|^2 I_i \quad (3-3)$$

のように書ける。結局ラマン散乱強度の増強度は、金属微粒子が存在するときのラマン強度を存在しないときの強度で割ることによって得られ、[ラマン増強度] = $g_L(\omega_L)^2 g_{SC}(\omega_{SC})^2$ となる。入射光側および散乱光側の電場増強度の 2 乗の掛け算で与えられる。通常、分子振動の周波数 ω_{vib} は、 ω_L に比べると非常に小さいので、 $\omega_{SC} = \omega_L - \omega_{vib} \approx \omega_L$ となり、表面プラズモンの共鳴はブロードなので、励起光、散乱光の両方が表面プラズモンと共鳴する場合が多い⁸⁴⁾。

3.2. 金ナノロッドの調製

3.2.1 実験

3.2.1.1 試薬

カチオン性界面活性剤(保護剤)

セチルトリメチルアンモニウムブロミド[C₁₆H₃₃N(CH₃)₃Br: CTAB, 東京化成工業(株)製]

金前駆体

テトラクロロ金酸(塩化金酸)・四水和物[HAuCl₄・4H₂O, 和光純薬工業(株)製]

ラジカル発生剤

アセトン[(CH₃)₂CO, 和光純薬工業(株)製]

ミセル構造緩和剤

シクロヘキサン[C₆H₁₂, 和光純薬工業(株)製]

触媒

10 mM 硝酸銀[AgNO₃, 和光純薬工業(株)製]

還元剤

アスコルビン酸[C₆H₈O₆, 純正化学(株)製]

溶媒

超純水:H₂O(>18.2 MΩ cm)を使用した。

3.2.1.2 実験方法

[金ナノロッドの調製]²³⁾

80 mM CTAB と 2 mM 塩化金酸を混合し、オレンジ色の溶液 3 mL を作った。CTAB が完全に溶解していないと金ナノロッドが調製できないため、25 °C の恒温槽中で攪拌し、完全に混合した。そこへアセトン 65 μL、シクロヘキサン 45 μL、10 mM 硝酸銀 200 μL を加え 10 分攪拌した後に、40 mM アスコルビン酸 200 μL を加え 10 分攪拌した。アスコルビン酸を加えるとオレンジ色の溶液は無色透明となった。その溶液を石英セル(光路長: 1 mm)に入れ、低圧水銀ランプ(λ_{max}: 254 nm、光強度: 640~700 μW/cm²)で紫外光を 20 分照射して、金ナノロッドを調製した。

[硝酸銀の添加量が及ぼす金ナノロッドの長さへの影響]

硝酸銀の添加量が金ナノロッドの長さへ及ぼす影響を調べた。上記の調製方法を基本形として、10 mM 硝酸銀の添加量を 400、200、60、30、0 μL にして同様の方法により金ナノロッドを調製した。なお、低圧水銀ランプの光強度は 700 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ とし、光強度による影響を最小限に抑えた。

[CTAB 濃度が金ナノロッド形成に及ぼす影響]

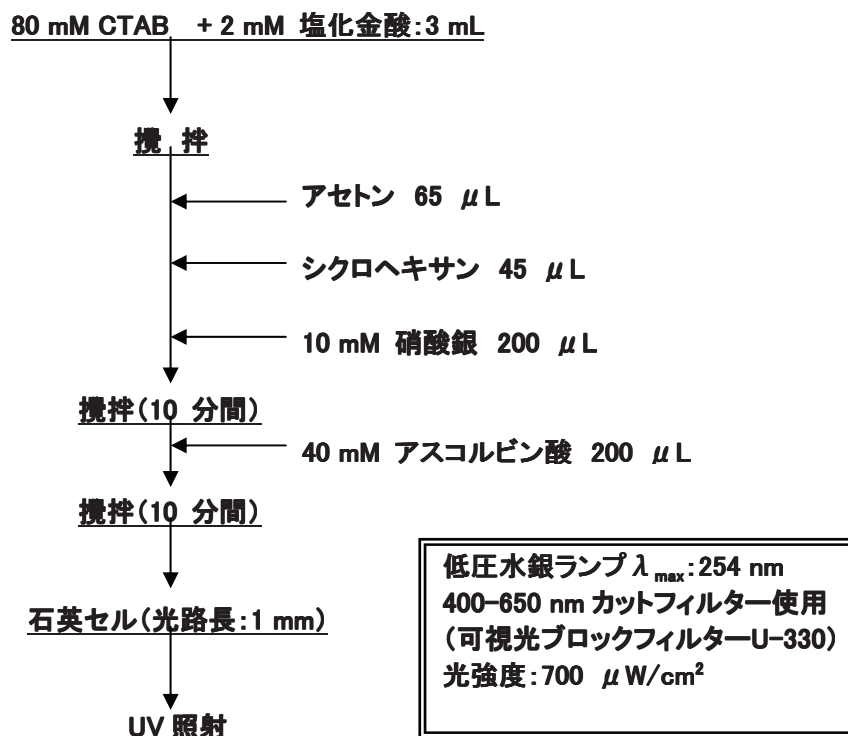
CTAB の濃度がどのように金ナノロッドの形成に影響を及ぼすか調べた。上記の CTAB の濃度を 200、100、80、60 mM にして同様の方法により金ナノロッドを調製した。なお、低圧水銀ランプの光強度は 670~690 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ とし、光強度による影響を最小限に抑えた。

[金ナノロッドの物性評価]

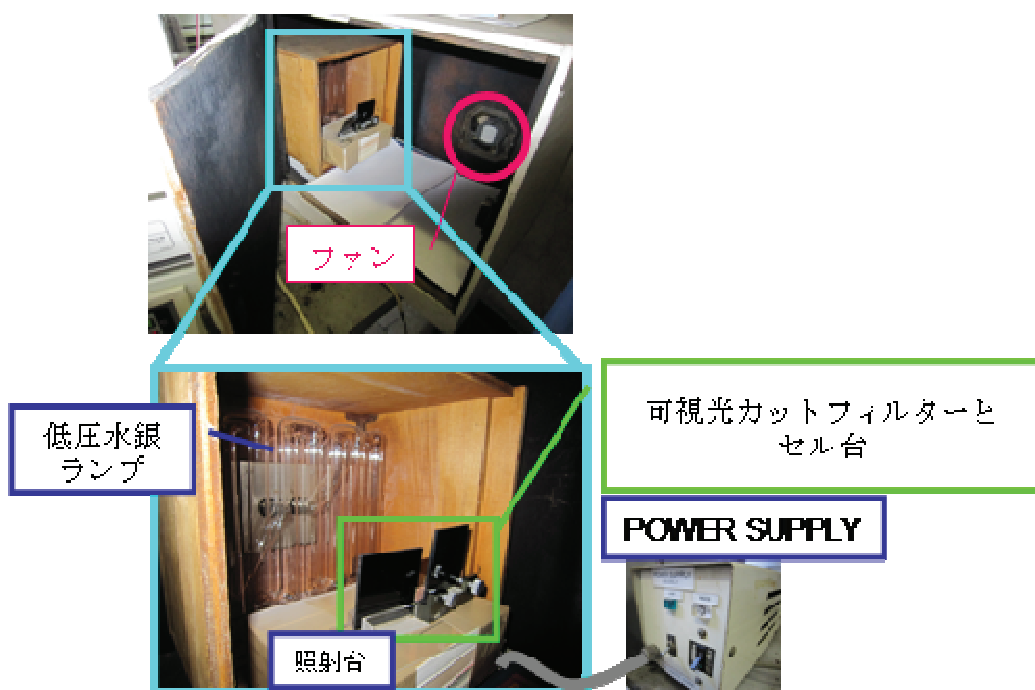
溶液中の金ナノロッドの形成を確認するために、紫外・可視 (UV-vis) 吸収スペクトル測定を行った。装置には紫外・可視分光光度計 (Agilent 8453A) を用いた。サンプルは光路長 1 mm の石英セルで測定し、標準サンプルには超純水を用いた。

また生成した金ナノロッドの形状、大きさの評価を透過型電子顕微鏡 (TEM) (日立ハイテクノロジー H-7650) により行った (加速電圧 120 kV)。試料は、上記にて調製した溶液をグリッドに 1 滴滴下し、乾燥させたものを用いた。

[金ナノロッド調製のフローシート]



[UV 照射装置図]

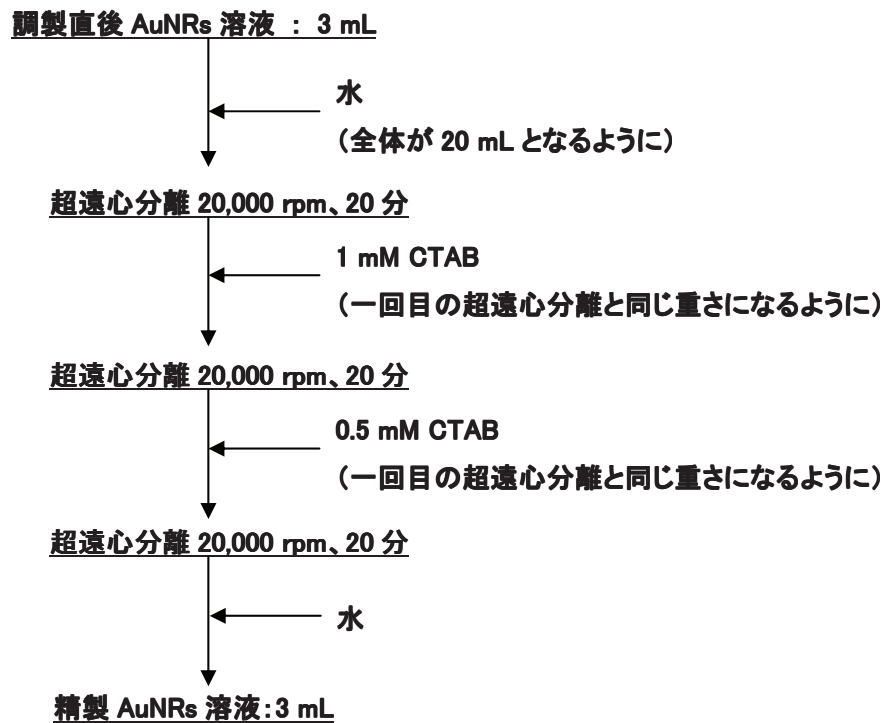


低圧水銀ランプおよび電源(200 W)にセン特殊光源社のものを用いて、UV 光(主に 254 nm)を照射した。オゾンの影響をなくすためにファンでオゾン除去した。また UV 光には分布があるため 400-650 nm カットフィルター(U-330)を使用した。

[金ナノロッドの精製]

金ナノロッドの溶液から球状金ナノ粒子を取り除くために精製を行った。超遠心分離(BECKMAN optima L-70K、ローター: 50.2Ti)により界面活性剤、硝酸銀、小さな球状粒子の除去を目的に3回超遠心分離(20,000 rpm、20 分)をした。繰り返しの超遠心分離作業で凝集体が生成することを防ぐために分散剤として 1 mM CTAB を用いた。3 回目の超遠心分離だけは CTAB が金ナノロッドの表面に飽和吸着してしまわないように 0.5 mM CTAB に分散させて超遠心分離した。そして精製して得られた AuNRs 溶液は水に分散し、凝集が始まらないようにすぐに金ナノロッドダイマーの調製に用いた。

[金ナノロッド精製のフローシート]



3.2.2 結果および考察

3.2.2.1 金ナノロッドのキャラクタリゼーション

3.2.2.1.1 硝酸銀の添加量が及ぼす金ナノロッドの長さへの影響

10 mM 硝酸銀の添加量を 400、200、60、30、0 μL にして金ナノロッドを調製し、硝酸銀の添加量が金ナノロッドの長さへ及ぼす影響を調べた。それぞれの金ナノロッドの UV-vis スペクトルと溶液の目視観察を図 3-8、TEM 像を図 3-9 に示す。

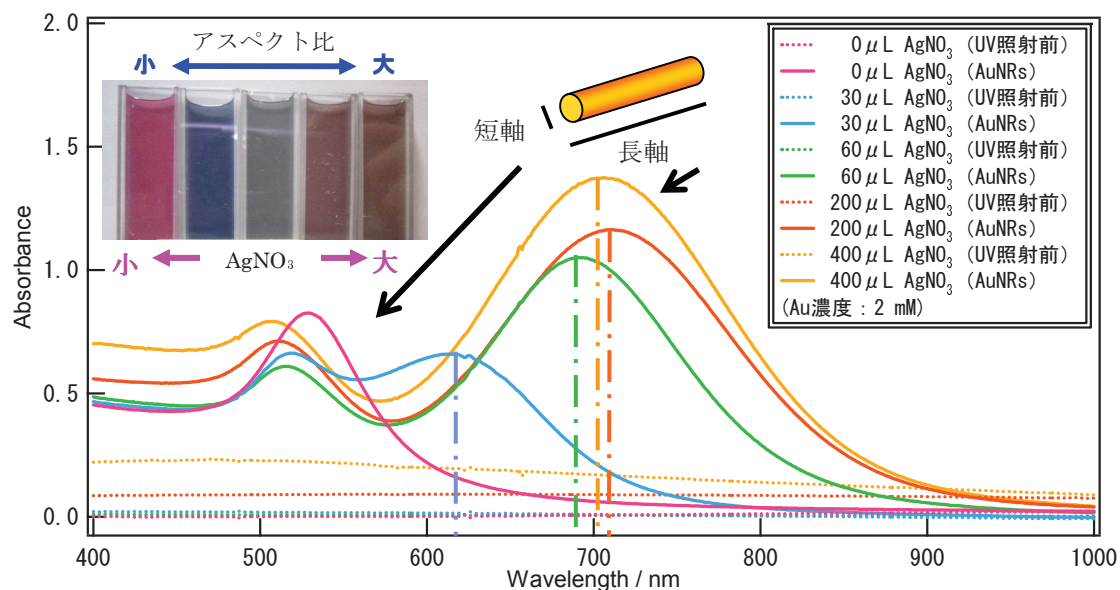


図 3-8 各添加量 (0、30、60、200、400 μL) の硝酸銀で調製した金ナノロッドの UV-vis スペクトル (挿入図: 金ナノロッド溶液の目視観察)

金ナノ粒子の光学特性として球状粒子は 520 nm 付近に 1 つのピークが現れ、金ナノロッドでは、2 つのピークが現れる。金ナノロッドの短軸に起因するピークは 520 nm 付近に、長軸に起因するピークは長波長側に現れ、ロッド長が長くなるにつれてレッドシフトする。そのため図 3-8 より硝酸銀 0 μL では球状粒子が、その他の添加量では $30 < 60 < 200 < 400 \mu\text{L}$ の順に長いナノロッドが形成していると考えられる。ここで 400 μL で調製した金ナノロッドのピークが 200 μL のときのピークよりもブルーシフトしているのは、硝酸銀の量が多いために AgBr が多量に生成されて、UV 照射前の溶液が白くにごっていたため (図 3-8 の薄オレンジ色点線)、UV 光が透過しにくかったことが原因と考えられる。そのため還元力が弱まり、安定な長いロッドを調製できなかったのではないかとと思われる。また 400 μL で調製した金ナノロッドのピークの吸光度が高かったのは、UV 照射前の溶液が白くにごっていたためにベースラインが上がってしまったことに由来すると考えている。また溶液の目視観察では、硝酸銀添加量 0 μL の金ナノ粒子の溶液では球状金ナノ粒子特有の赤色を呈し、添加量が増すごとに長軸に起因するピークがレッドシフトし、溶液は青、緑、茶色に

変化していった。

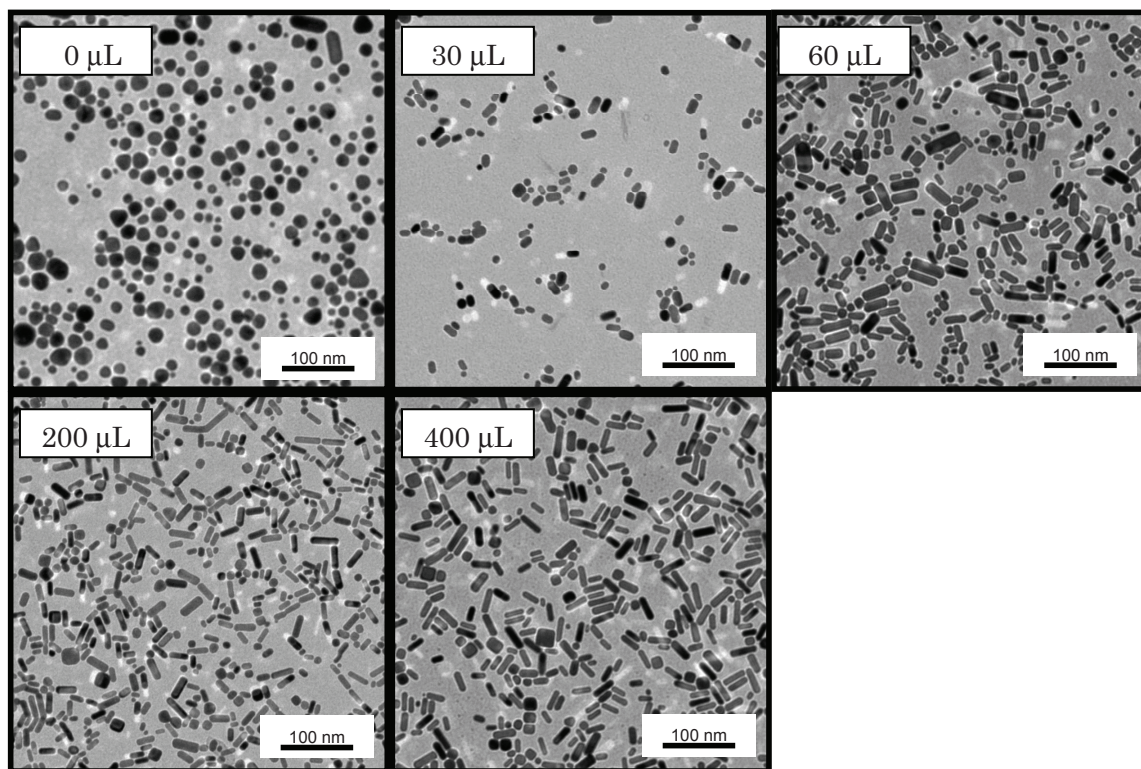


図 3-9 各添加量 (0、30、60、200、400 μL) の硝酸銀で調製した金ナノロッドの TEM 像

図 3-9 の TEM 像より硝酸銀添加量 0 μL で調製した金ナノ粒子は球状粒子となり、硝酸銀添加量を増やすことで短い金ナノロッドから長い金ナノロッドが形成していた。これは図 3-8 の UV-vis スペクトルの考察と同じ結果である。まず 30 μL を添加した系では一様に短いロッドができ、60 μL の系では短いロッドと長いロッドが入り混じっていた。200・400 μL の系ではほとんどが長いロッドを形成しており、この2つの金ナノロッド溶液に大きな違いは見られなかった。

3.2.2.1.2 CTAB 炭素鎖長が金ナノロッド形成に及ぼす影響

CTAB のアルキル鎖長 C16 よりも短いアルキル鎖をもつ界面活性剤 C₁₂TAB、C₁₄TAB を用いると、CTAB 濃度 100 mM では C16 以外は金ナノロッドが生成しなかった。300 mM では分布のある短いロッドが少量であるが、炭素差長によらずロッドの生成を認めることが出来た(図 3-10)。

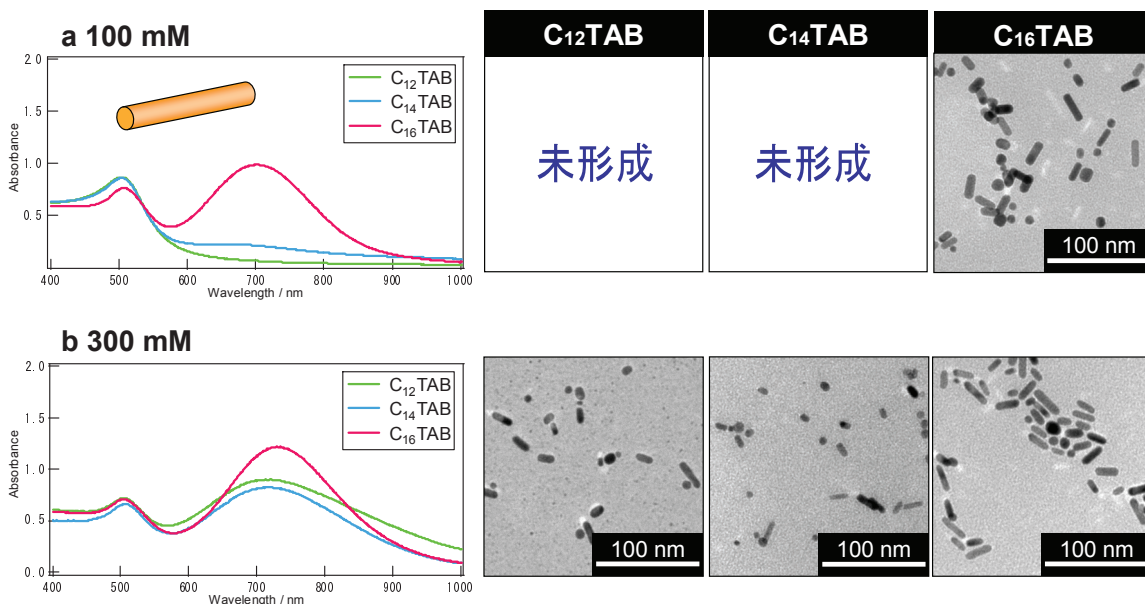


図 3-10 界面活性剤濃度(a)100 mM(b)300 mM で調製した AuNRs の UV-vis スペクトルと TEM 像

ただし、図 3-10 の UV-vis スペクトルより炭素数 16 の CTAB の吸光度が最も高いことから、以降の実験においても C16 の CTAB にて実験を進めた。

3.2.2.1.3 CTAB 濃度が金ナノロッド形成に及ぼす影響

図 3-10 において、吸光度の最も高かった C16 の CTAB 濃度を 200、100、80、60 mM にして金ナノロッドを調製し、金ナノロッドの形成にどのような影響があるか調べた。各濃度の CTAB で調製した金ナノロッドの UV-vis スペクトルを図 3-11、TEM 像を図 3-12 に示す。

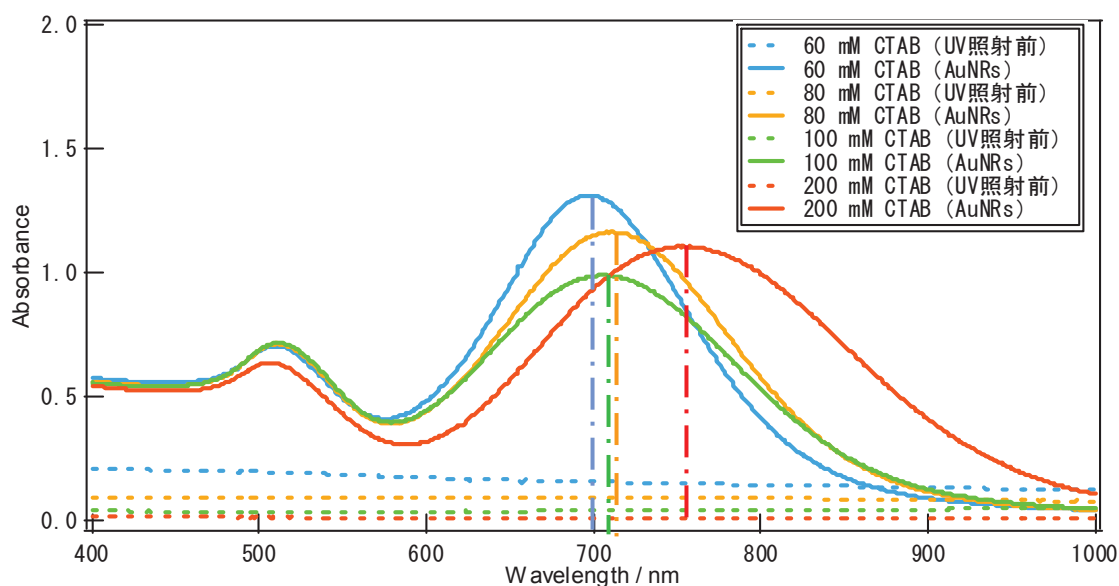


図 3-11 各濃度 (200、100、80、60 mM) の CTAB で調製した金ナノロッドの UV-vis スペクトル

まず溶液の目視観察では CTAB と塩化金酸を混合したとき、 $200 > 100 > 80 > 60$ mM の順に透明度が高いという結果が得られた。これは図 3-11 UV 照射前の金ナノロッドのスペクトルからも確認できる。 $\text{CTA}^+ \cdot \text{AuCl}_4^-$ 形で錯体を形成し、CTAB 過剰でも錯体形成量は同じである。しかし、この錯体は水に難溶であり、過剰の CTAB によって可溶化される。そのため、CTAB 濃度が高いほど (60、80、100、200 mM) 錯体の可溶化量が増え、溶液が透明になった。また、図 3-11 より CTAB を高濃度にすることでレッドシフトする傾向が見られ、 $60 < 80$ 、 $100 < 200$ mM の順で長い金ナノロッドを形成していると考えられる。また 100、200 mM のピークがブロードなことからロッド長に分布があることも予測される。

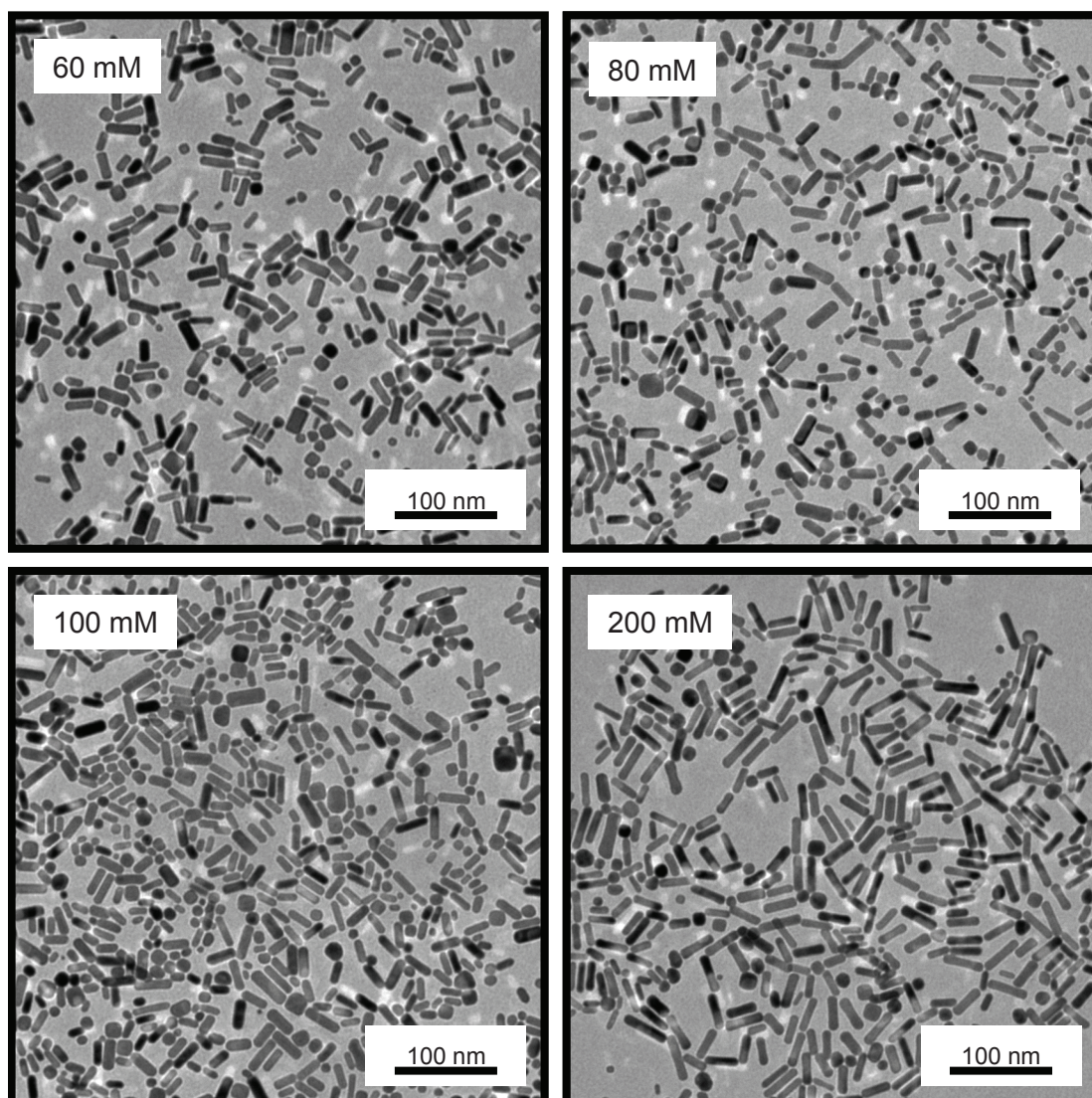


図 3-12 各濃度(200、100、80、60 mM)の CTAB で調製した金ナノロッドの TEM 像

図 3-12 TEM 像より 60 mM で調製した AuNRs は 80 mM で調製した AuNRs に比べて短い粒子が多く存在し、 $60 < 80$ 、 $100 < 200$ mM の順で長い金ナノロッドを形成していた。これは UV-vis スペクトル結果と一致する。そしてすべての濃度で AuNRs の長さにはばらつきが見られた。100 mM で調製した AuNRs については最もサイズ分布があった。また、TEM 像より 200 mM で調製した AuNRs においてサイズ分布があまりないような結果が得られたが、これは長いロッドとその半分以下の長さの AuNRs があり、UV-vis においては SPR の波長に大きな差が出るため、短い AuNRs が少なくてもブロードなスペクトルが得られたと考えられる。

3.2.2.2 金ナノロッドの精製

金ナノロッドダイマー調製の前に金ナノロッドの精製を行った(3.2.1.2.8 項)。分離結果を図 3-13 に示す。

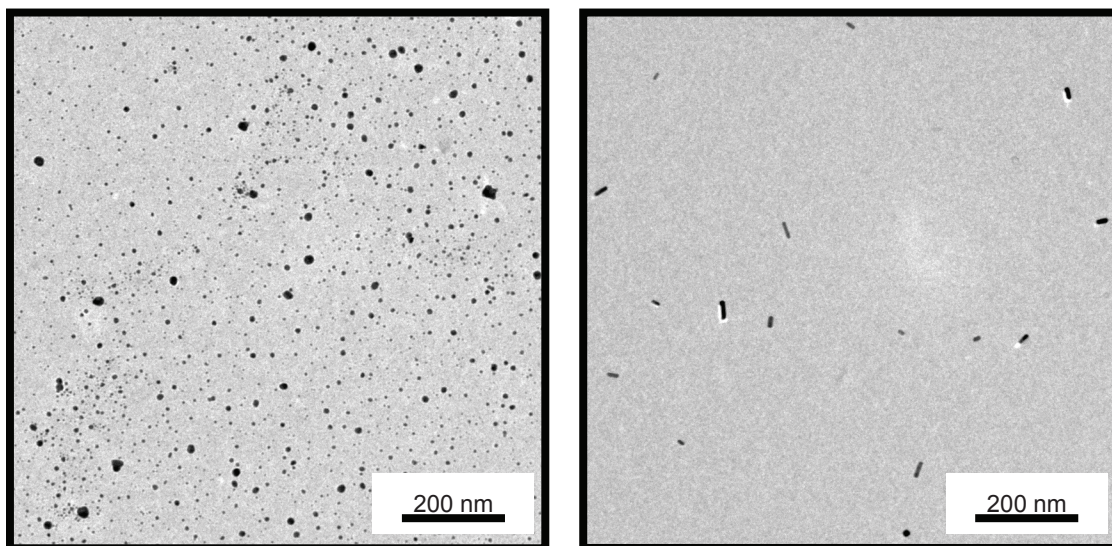


図 3-13 超遠心分離後の球状金ナノ粒子の TEM 像(左:上澄み 右:沈殿)

なお、超遠心分離(20,000 rpm:36355 G、20 分×3 回)後の上澄みを 30,000 rpm、20 分で沈殿させたものが図 3-13 左のものであり、濃縮されているため粒子が多いが、右図は沈殿を 3 倍希釈したものであるため粒子が少ない。しかし粒子の形状に着目すると 20,000 rpm、20 分の条件で球状粒子と AuNRs に分離に成功したことがわかる。以前(sakuma M150-IVD、ローター:50F8A-E24)は、2 段階の精製により 10,000 rpm(11984 G)では界面活性剤、硝酸銀を除去し、8,500 rpm(8658 G)では球状粒子の分離を目的に超遠心分離をしていたが、今回の超遠心分離機は遠心チューブの容量が大きく、よく分散している状態で超遠心分離できるようになったので、金ナノ粒子同士が密集したまま沈殿することがなくなった(図 3-14)。また、sakuma M150-IVD は 11984 G が最大遠心力であったが、BECKMAN optima L-70K ではより高い遠心力がかけられるようになったため 2 段階の精製をしなくてすむようになったと考えられる。

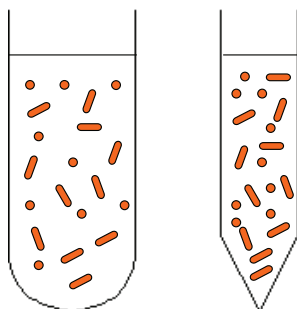
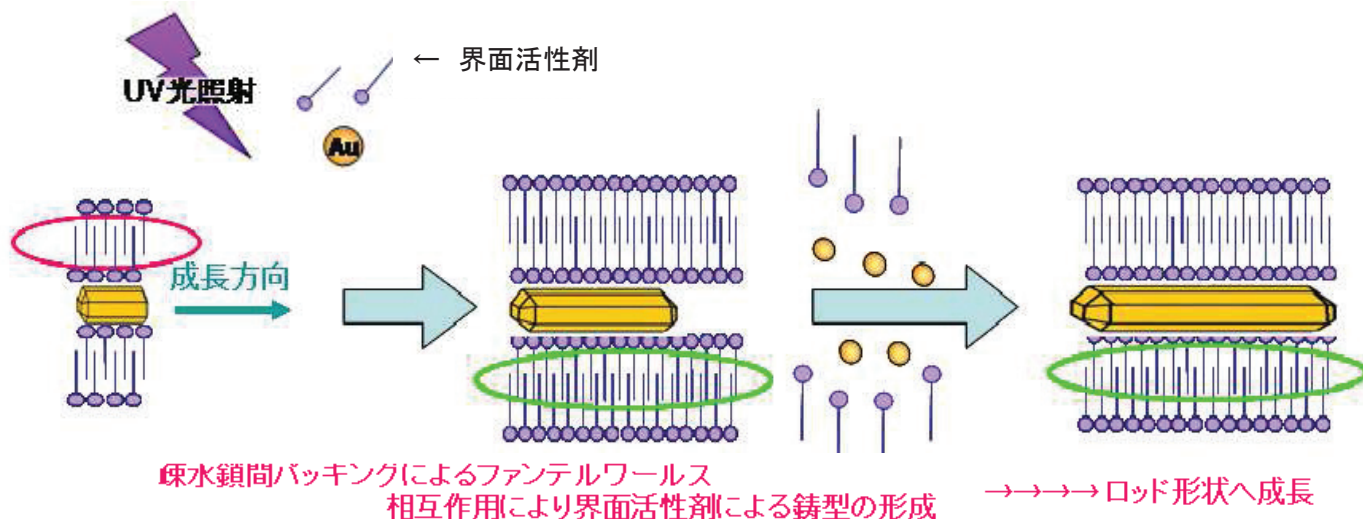


図 3-14 遠心チューブ内の密集した金ナノ粒子の模式図(左:BECKMAN、右:sakuma)

超遠心分離を水溶媒で繰り返すと、遠心力でとれてしまった金表面の CTAB が供給されず、金ナノロッドが分散しにくくなる。さらに、その状態で遠心力により遠心チューブの底で金ナノロッドが密集するので、凝集しやすくなってしまふ。それを改善するために本論文では金ナノロッドの分散剤として 1mM CTAB を用いた。そして次の段階の遠心分離ではダイマーの調製の際に CTAB が影響しないようにできるだけバルク中の CTAB を少なくし、かつ凝集しないために 0.5 mM CTAB を添加して遠心分離を行った。最後に金ナノ粒子を水に分散させて、金ナノロッドを精製した。

3.2.2.3 金ナノロッドの形成機構

図 3-10 より界面活性剤 CTAB の炭素差長が 12、14、16 で金ナノロッドを調製するとアルキル鎖が長い方が金ナノロッドを形成しやすいことがわかった。つまり C16TAB では低濃度でもロッドを生成し、高濃度にする事で長いロッドが得られた。C12TAB、C14TAB では低濃度ではロッドを生成せず、高濃度にする事でロッドを生成した。つまり疎水鎖を長くすると疎水鎖間のかみ合う部分が大きくなり、ファンデルワールス相互作用が強まるためロッドを形成し、そのためアルキル鎖長が短いものと金ナノロッドを形成しない可能性がある。また界面活性剤濃度が高いと界面活性剤の吸着が増え、疎水鎖間のファンデルワールス相互作用が強まるので、高濃度にする事でアルキル鎖長の短い 12、14 でも金ナノロッドを形成したということになる(図 3-15)。



金ナノロッドを安定的に成長させるには、ファンデルワールス相互作用の増強

- 疎水鎖が長くなる ▶ 疎水鎖間のかみ合う部分が大きくなり、ファンデルワールス相互作用が強まる
 - 界面活性剤濃度が高い ▶ 界面活性剤の吸着が増え、疎水鎖間のファンデルワールス相互作用が強まる
- ▶ **金ナノロッド形成**

図 3-15 ロッド形成機構と界面活性剤が与える金ナノロッド形成への影響

また、超遠心分離での精製では、容量の大きいチューブを使うことで金ナノ粒子同士が密集したまま沈殿することがなく金ナノロッドと球状粒子を分離することに成功した。また遠心力を上げることでより高収率で金ナノロッドを分離できた。

3.3 金ナノロッドダイマーの調製

3.3.1 実験

3.3.1.1 試薬

カチオン性界面活性剤(分散剤)

セチルトリメチルアンモニウムブロミド [$C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$: CTAB, 東京化成工業(株)製]

リンカー

1-hexylamine [$C_6H_{13}NH_2$, 和光純薬工業(株)製]

(水溶解度: 14 g/L, 20 °C)

溶媒

超純水: H_2O (> 18.2 MΩ cm)

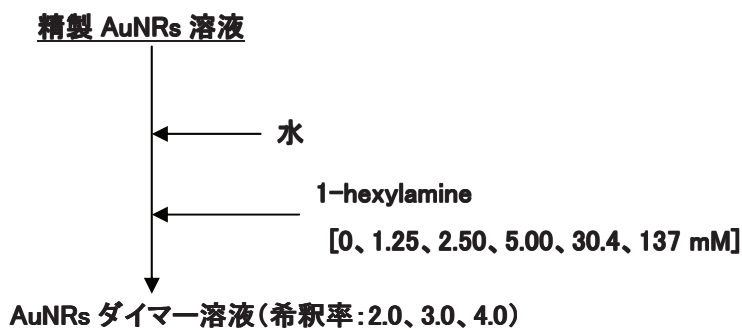
3.3.1.2 実験方法

[AuNRs ダイマーの調製]

超遠心分離で精製した AuNRs 溶液(精製 AuNRs 溶液)に水と種々の濃度の 1-hexylamine を添加して AuNRs ダイマーを調製した。精製直後の濃縮した AuNRs に 1-hexylamine を添加すると大きな凝集体ができてしまう可能性があるため、希釈率を変化させて AuNRs ダイマーの調製に及ぼす影響を調べた。なお、精製 AuNRs を 3 mL の水に分散したものを希釈率 1 とした。これは AuNRs 調製直後とほぼ同じ容量である。

評価方法に、UV-vis および TEM を用いた。

[AuNRs ダイマー調製のフローシート]



希釈率 2.0 の場合はダイマー溶液が 6.0 mL となるように 1-hexylamine および水の量を調整した。
なお 1.25~5.00 mM は 10 mM 1-hexylamine を用いて、30.4 および 137 mM では原液 1-hexylamine
を用いて濃度を調整した。

3.3.2 結果および考察

3.3.2.1 AuNRs ダイマー形成の確認

まず、超遠心分離後の濃縮 AuNRs 溶液を 1 mM CTAB 250 μ L に分散させ、1 mM CTAB と 5 mM 1-hexylamine の混合溶液 250 μ L を添加して AuNRs ダイマーを調製し、図 3-16 左図より AuNRs ダイマーの形成を確認した【最終濃度 2.5 mM 1-hexylamine】。1-hexylamine による多量体形成の進行を防ぐために AuNRs ダイマー形成後に遠心分離 (sakuma M150-IVD, 5000 rpm, 15 分) を用いて余剰な 1-hexylamine の除去の検討を行った。

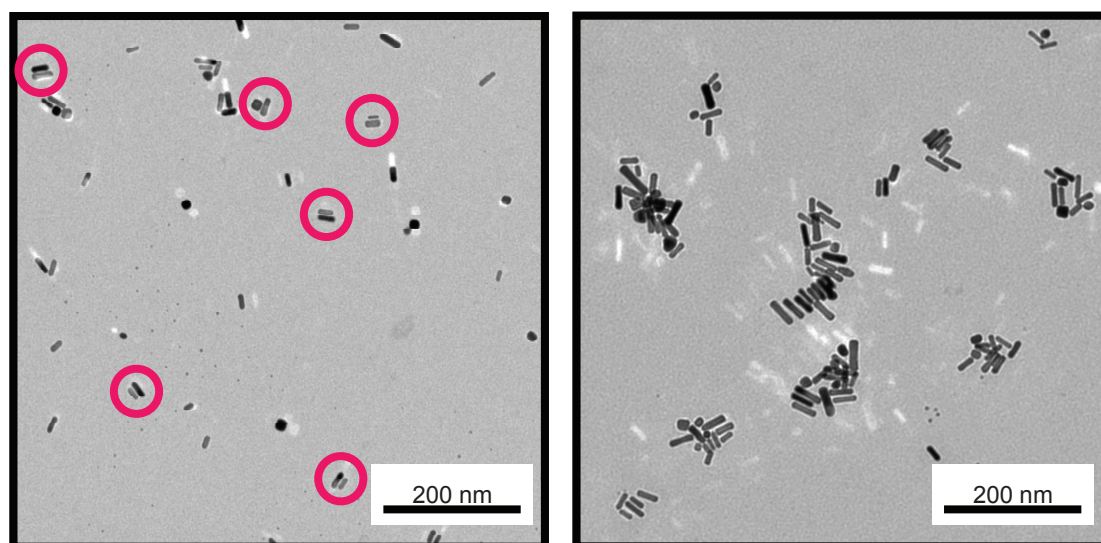


図 3-16 AuNRs ダイマー(左)、遠心分離後(右)の TEM 像

遠心分離後の沈殿を TEM により観察したところ凝集体が見られた(図 3-16 右図)。これは Au 表面に 1-hexylamine がついたままの AuNRs が、遠心力でチューブの底に密集することで多量体を形成したためと考えられる。つづいて AuNRs ダイマーの凝集を防ぐために分散剤として CTAB を添加して遠心分離を行った。水溶媒で AuNRs ダイマーを調製したのちに、CTAB を添加して遠心分離を行ったところ、凝集体は形成していなかった。しかしダイマーは少量になり、ほとんどシングル AuNRs となっていた。このことから、Au 表面への CTAB の吸着力は 1-hexylamine の Au への吸着力より強いと考えられる。そのため、精製過程では、AuNRs が凝集しないように注意しながら、できる限り CTAB を除去することが重要である。そして、水溶媒に分散させた精製 AuNRs に 1-hexylamine を添加して AuNRs ダイマーを調製することにした。

3.3.2.2 AuNRs ダイマーの物性評価

3.3.2.2.1 1-hexylamine の濃度効果

前項の結果より 1-hexylamine がリンカーとして作用してダイマーを形成したと考えた。この考察を

立証するために 1-hexylamine の濃度を変え、AuNRs ダイマーにどのような影響が出るか検討した。

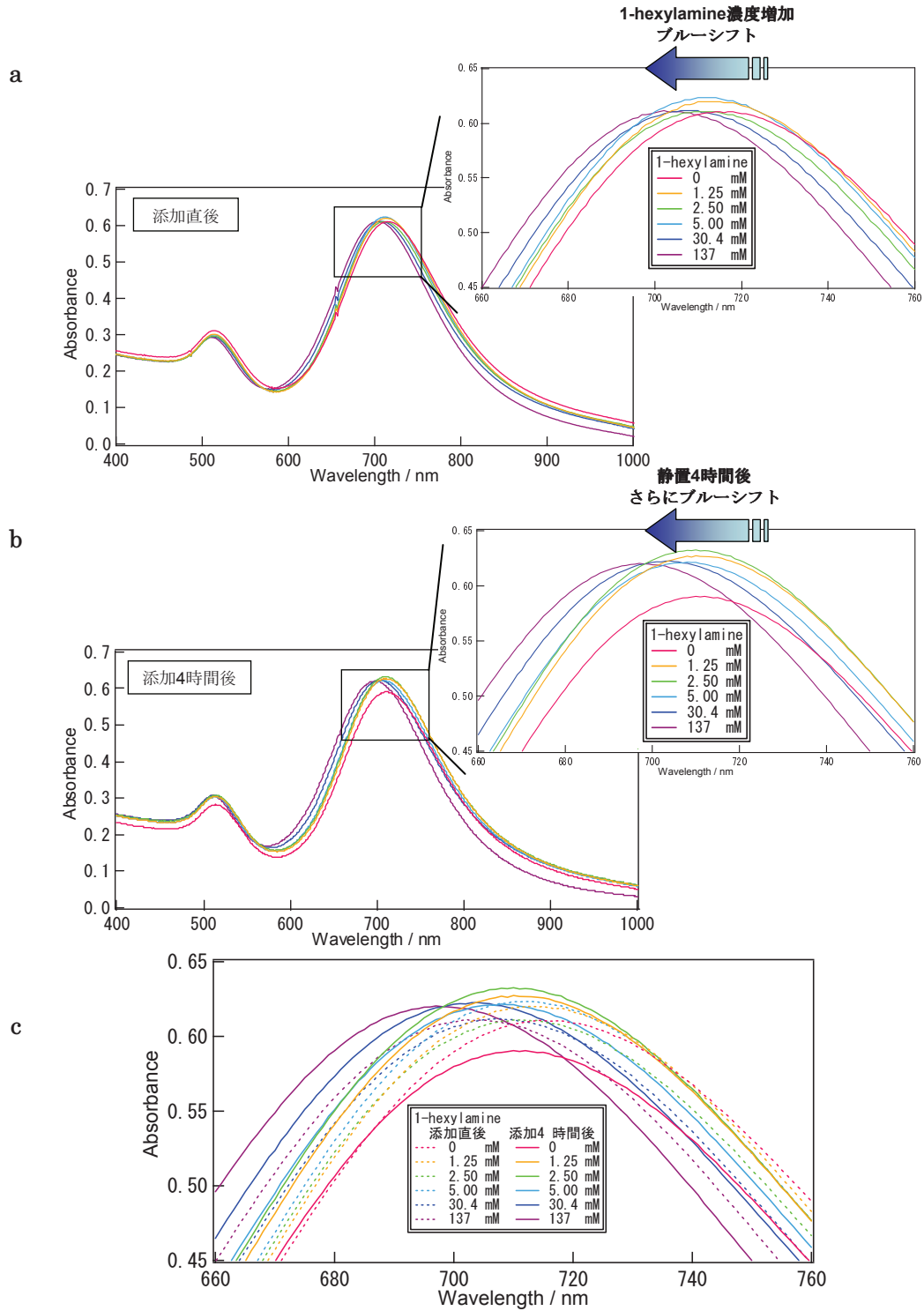


図 3-17 種々の濃度の 1-hexylamine を添加したときの AuNRs の UV-vis スペクトル
(a) 添加直後 (b) 添加 4 時間後 (c) a と b の比較

UV-vis スペクトルで 1-hexylamine 添加直後から濃度増加に伴い、SPRピークのブルーシフトが見られた(図 3-17(a))。そして添加 4 時間後(図 3-17(b))ではさらにブルーシフトしていた(図 3-17(c))。このことから、1-hexylamine 添加直後から 4 時間かけて AuNRs 同士が短いロッド間隔で結合し、アスペクト比が AuNRs よりも小さくなったと考えられる。つまり AuNRs ダイマーの形成を示唆している。30.4、137 mM では多量体が大きく、アスペクト比が一番小さいため、0 mM の SPR に比べ、大きくシフトしたと考えられる。AuNRs ダイマー形成の経時変化については 3.3.2.2.3 項で詳しく述べる。

また、同じサンプルに濃度の異なる 1-hexylamine を添加し、AuNRs 溶液の目視観察を行った。

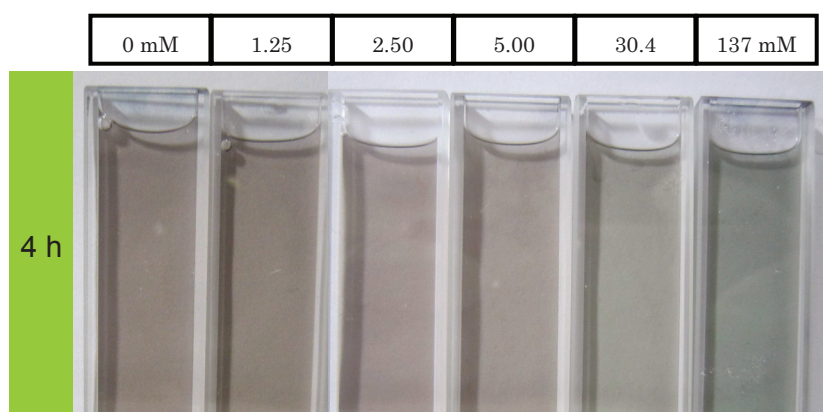


図 3-18 種々の濃度の 1-hexylamine 添加 4 時間後の AuNRs ダイマー溶液の目視観察

1-hexylamine の濃度が増大することで溶液の色が茶から青緑に変化していることがわかった(図 3-18)。これは Au ナノ粒子のサイズが変わったことを示している。つまり目視観察からも AuNRs がダイマーおよび多量体を形成していることが予想される。

続いて、図 3-19 に AuNRs 溶液の TEM 観察結果を示す。

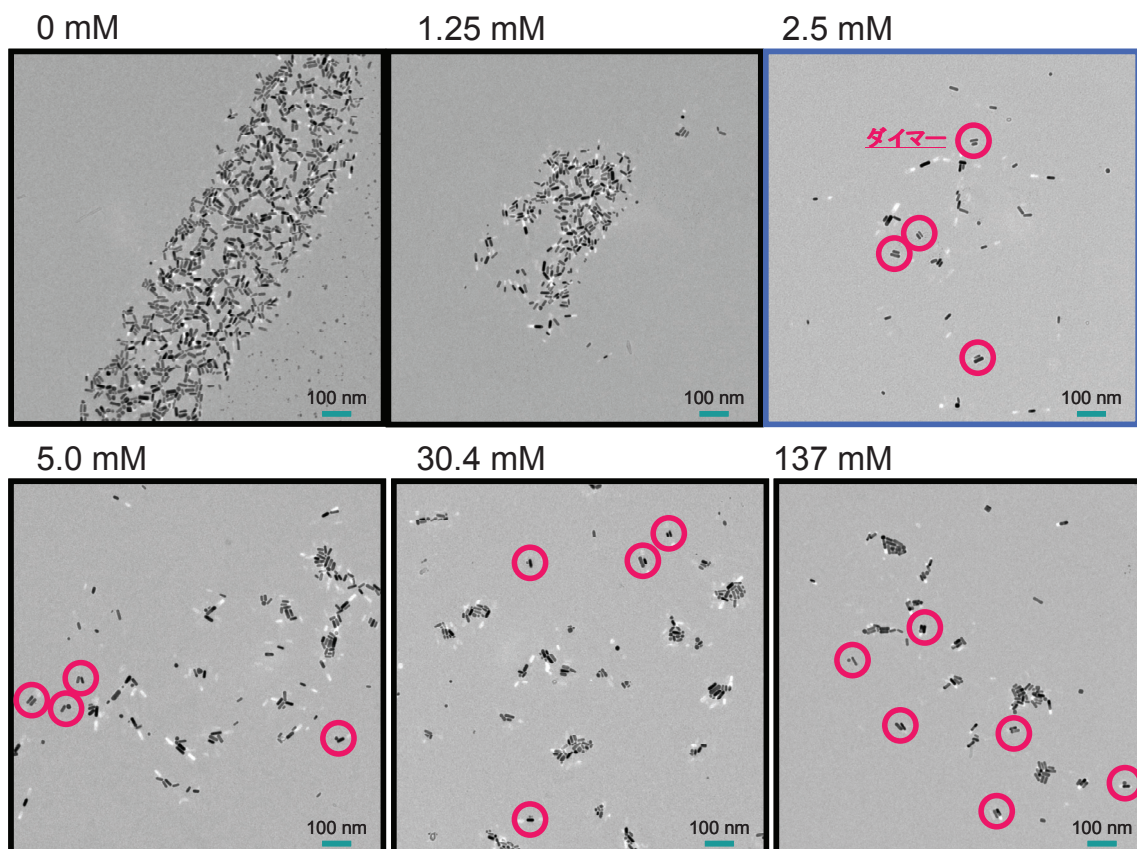


図 3-19 種々の濃度の 1-hexylamine 添加 4 時間後の AuNRs の TEM 像【AuNRs 希釈率 2.00】
(ダイマーを赤丸で囲み、最適濃度を青線で囲んだ。大きな多量体を形成しているものは最適条件から除外した。)

通常の AuNRs は TEM グリッド乾燥時に密集するので図 3-19 の 0 mM のようになる。1.25 mM 1-hexylamine 添加系では、Au 表面上に吸着した 1-hexylamine が少量であるためにダイマーを形成しなかったと考えられる。2.5 mM 1-hexylamine 添加系では、十分な量の 1-hexylamine が吸着しているためにダイマーを形成したと考えられる。5.0、30.4、137 mM 1-hexylamine 添加系では、Au 表面の吸着量がさらに増えて多量体を形成したと考えられる。またダイマーおよび多量体には、AuNRs の長軸面同士がつながって凝集する傾向があった。このことより、1-hexylamine は AuNRs 長軸面に優先的に吸着する傾向があると考えられる。これは、Au 表面上に吸着していた CTAB が遠心分離により脱離したために 1-hexylamine が代わりに表面に吸着することでエネルギーを安定化させ優先的に長軸面に吸着したのではないかと考えられる(3.3.2.2.4 項)。

3.3.2.2.2 様々な希釈率の精製 AuNRs を用いた AuNRs ダイマー調製

前項は希釈率 2.0 になるように精製 AuNRs と 1-hexylamine を混合して AuNRs ダイマーを調製した。この系では、5 mM 以上になると多量体が多く見られた。そのため、AuNRs の希釈率を変えることで多量体の形成を防ぎ、より単分散な AuNRs ダイマーを調製できないか検討した。希釈率 3.0 と 4.0 になるように精製 AuNRs と 1-hexylamine を混合して AuNRs ダイマー調製した(図 3-20、3-21)。

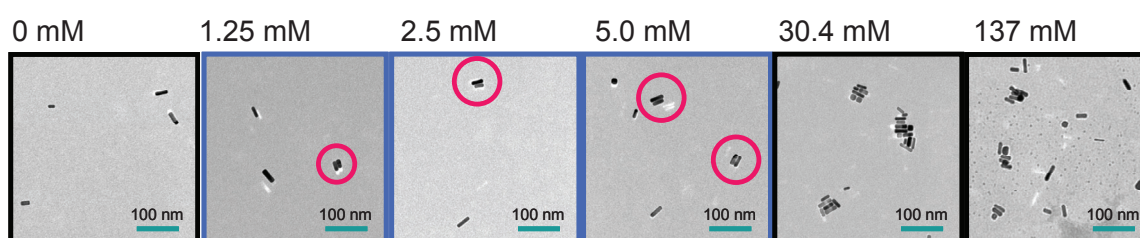


図 3-20 種々の濃度の 1-hexylamine 添加 4 時間後の AuNRs の TEM 像【AuNRs 希釈率 3.00】

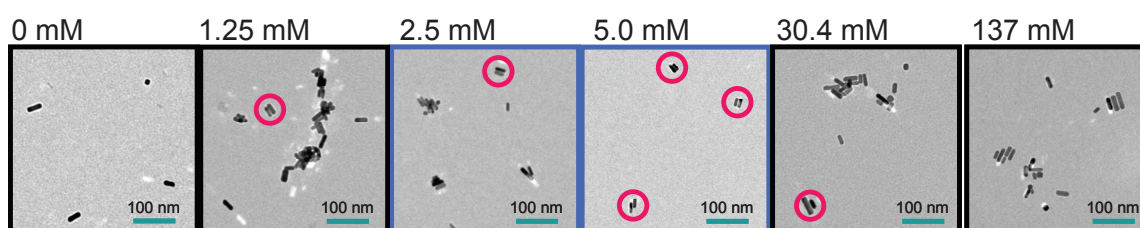


図 3-21 種々の濃度の 1-hexylamine 添加 4 時間後の AuNRs の TEM 像【AuNRs 希釈率 4.00】

図 3-20 及び 3-21 のどちらにおいても AuNRs ダイマーの形成を確認した。しかし、希釈率を変えても単分散の AuNRs ダイマー溶液は得られず、1-hexylamine の濃度増加に伴う多量体の形成が見られた。多量体は AuNRs の長軸同士が連なって多量体を形成していた。希釈率 3.00 は AuNRs が分散しており、最適濃度の 1-hexylamine で AuNRs ダイマーを調製したときに多量体が少ないという結果が得られた。しかし、希釈率が増加しているため溶媒に対する AuNRs ダイマーの個数は少なくなり、TEM での確認作業に長時間を要する。また数密度が低いので、顕微ラマン測定では希釈率 2.00 で調製した AuNRs ダイマー溶液よりラマン強度が低いと考えられる。希釈率 4.00 では 1.25 mM 1-hexylamine 添加系で凝集体を形成していた。これは希釈率の増加により親水的環境になったところに親水性が低下した AuNRs が存在しているからである。精製過程で遠心分離により Au 表面の CTAB がごく少量になっているので、AuNRs の親水性が低下している。それが多量の溶媒に分散させたので、分散安定性が悪くなったと考えられる。

3.3.2.2.3 AuNRs ダイマーの分散安定性

1-hexylamine が吸着した AuNRs は CTAB の静電反発が緩和されているので AuNRs 同士が接近しやすい。そのため、時間経過とともに多量体や凝集体を形成する。そこで溶液中の AuNRs ダイマーの分散安定性を調べた。

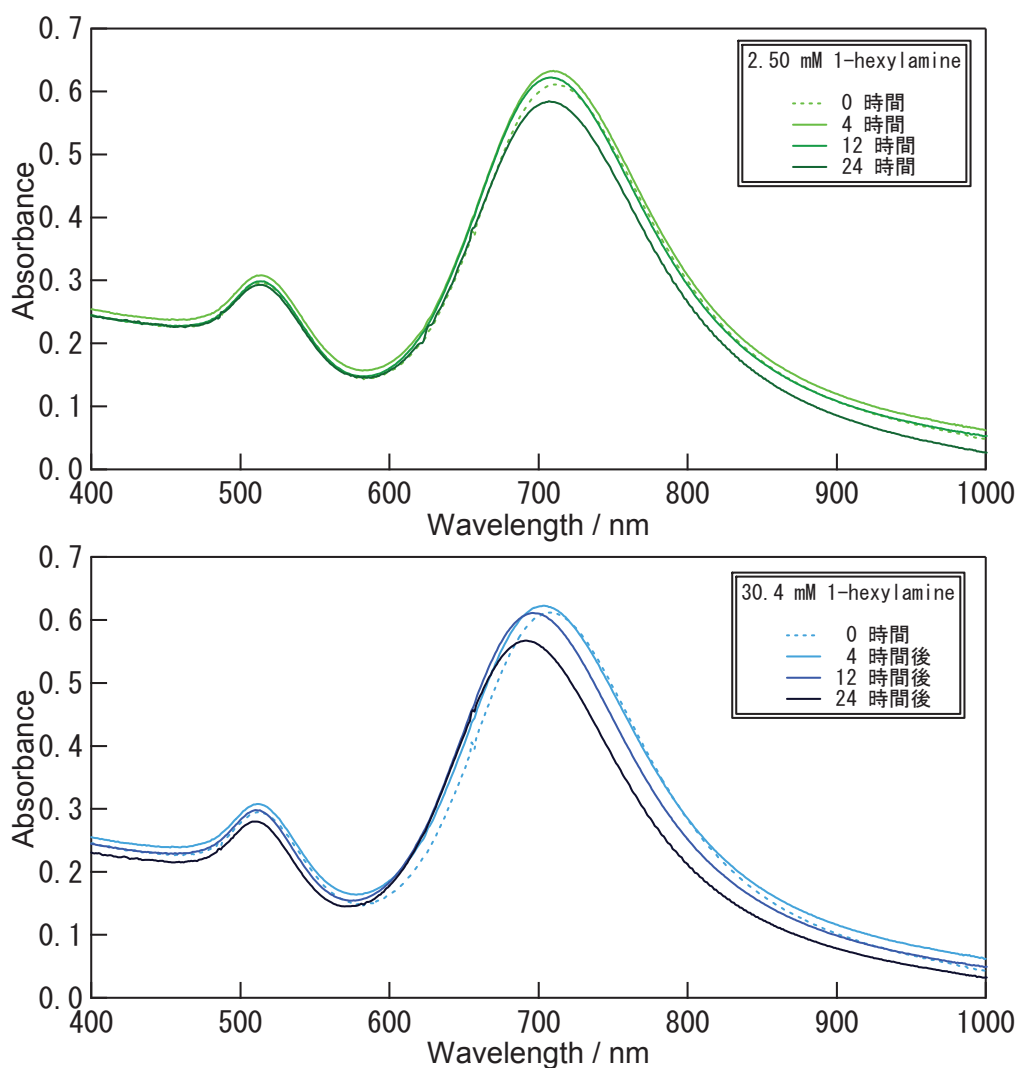


図 3-22 AuNRs ダイマー形成の経時変化(上)2.50 mM (下)30.4 mM 1-hexylamine

UV-vis スペクトル(図 3-22)で時間経過とともに SPR ピークがブルーシフトし、吸光度が減少していた。これは多量体を形成したことによりアスペクト比が小さくなったためブルーシフトしたと考えられる。このことより、時間経過とともに分散安定性が低下し、多量体の形成が示唆された。添加直後から 12 時間後までは吸光度にあまり変化がなく、ブルーシフトのみ進行していたことから、12 時間後まではダイマーを維持していたと考えられる。そして 24 時間後は吸光度が急激に減少し、

SPR が最も短波長になったことから多量体が増加したことが示唆された。

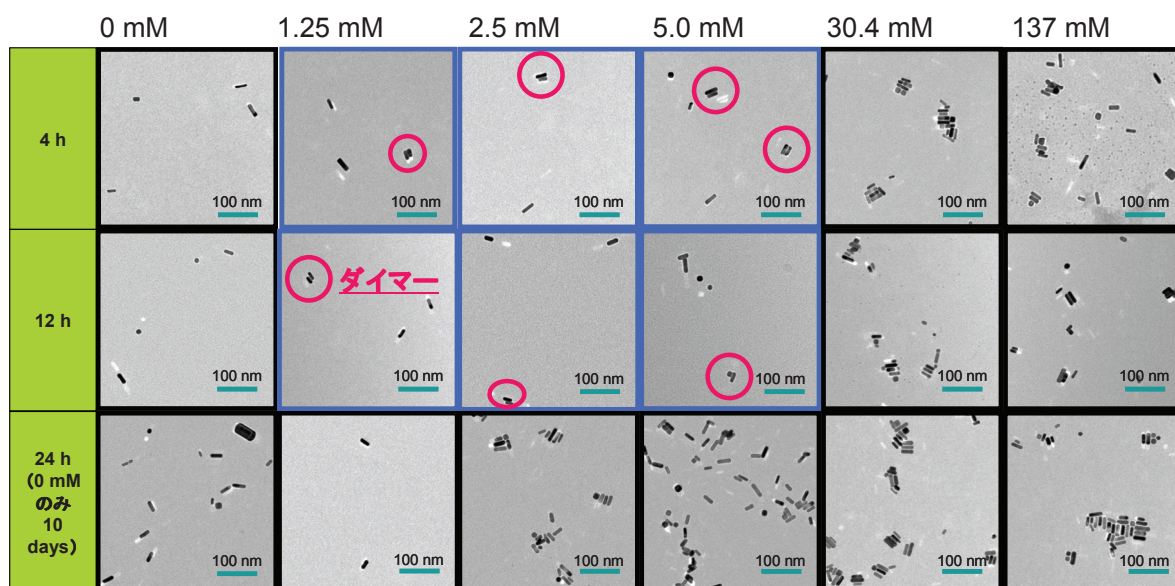


図 3-23 種々の 1-hexylamine 添加濃度における AuNRs ダイマー形成の経時変化

また TEM 像(図 3-23)より 1-hexylamine 無添加系では 10 日後まで AuNRs が分散状態を保っていた。一方、1-hexylamine 添加系では、1.25、2.50、5.00 mM の濃度では添加 12 時間後まで AuNRs ダイマー形状を保っていた。しかし、添加してから 24 時間が経過すると多量体を形成していた。また、30.4、137 mM では時間経過とともに多量体の大きさが大きくなっていった。この結果は UV-vis スペクトルと一致している。そして、その多量体は AuNRs の長軸に沿って結合していた。一方で 1.25 mM ではダイマーも多量体も形成していなかった。TEM 観察において粒子数が極端に少なかったため、これはうまくグリッド作成ができていなかったためと考えられる。

3.3.2.2.4 AuNRs ダイマーの形成機構

3.1.2.1 および 3.1.2.2 で述べたように CTAB はファンデルワールス相互作用により AuNRs 長軸面上で二分子層を形成している。そして溶液中では CTAB の親水基がもつ正電荷により AuNRs 同士が反発し合い凝集せずにいる。そこから遠心分離によりバルク中の CTAB をできるだけ取り除きます。このときバルク中にはほとんど CTAB がいないと考えられる。そこへ過剰の 1-hexylamine を加えることでリガント置換する。また、ロッドの長軸面は表面エネルギーが高いので遠心分離により Au に吸着した CTAB の一部が脱離しているとすると 1-hexylamine が吸着して表面エネルギーを安定化する作用もあるため優先的に長軸面に 1-hexylamine が吸着する。そして、1-hexylamine の疎水鎖を外側に向けたロッドが形成し 1-hexylamine は電荷がないので、ロッド

同士の静電反発が緩和され、ロッド同士の接近が容易になる。そして疎水鎖同士で2分子層を形成してダイマーを形成すると考えられる(図 3-24)。

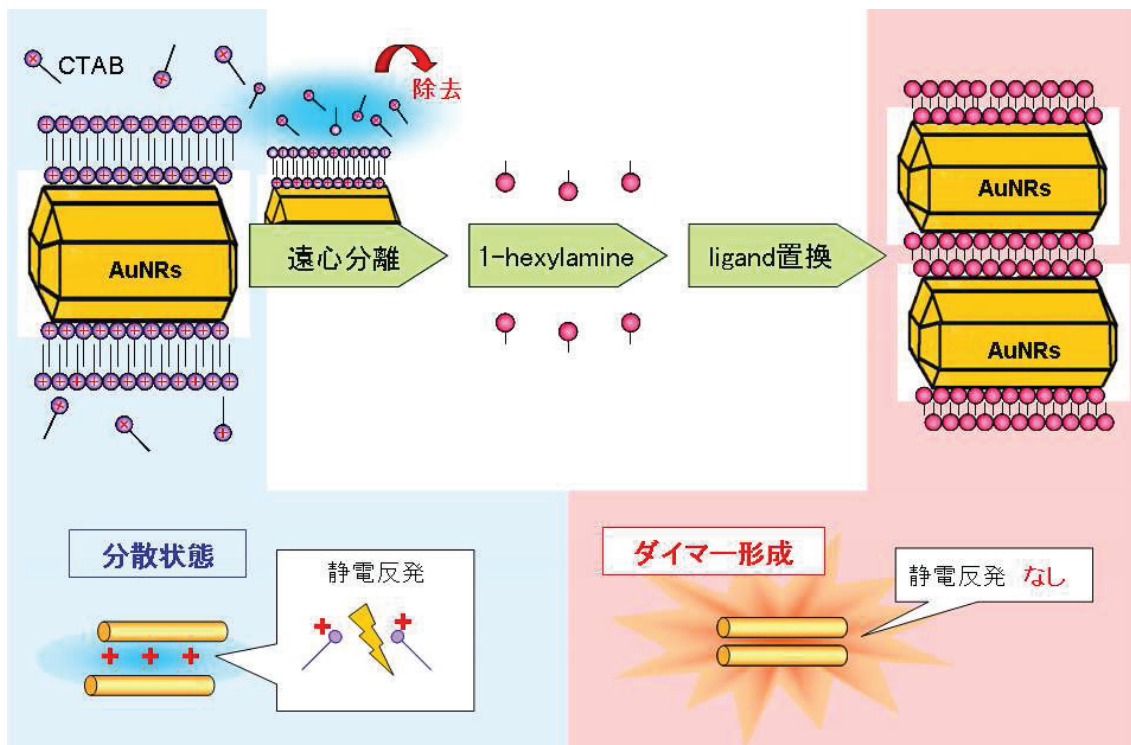


図 3-24 AuNRs ダイマーの形成機構

また、CTAB1分子の長さは 2.1nm なので二分子層の幅は疎水鎖のかみ合う程度で約 2.1~4.2 nmとなる。そして図 3-25 の TEM 像よりモノマーの平均ロッド間隔は 5.8 ± 1.7 nm だった。一方、

1-hexylamine 1 分子の長さは 0.78 nm なので二分子層の幅は約 0.78~1.6 nm となり、TEM によるダイマーの平均ロッド間隔 1.4 ± 0.4 nm と合致した。以上より、1-hexylamine で調製した AuNRs ダイマーは AuNRs 長軸面上に 1-hexylamine が吸着し、AuNRs 同士の 1-hexylamine の疎水鎖が二分子層を形成することでダイマーを形成したと考えられる。

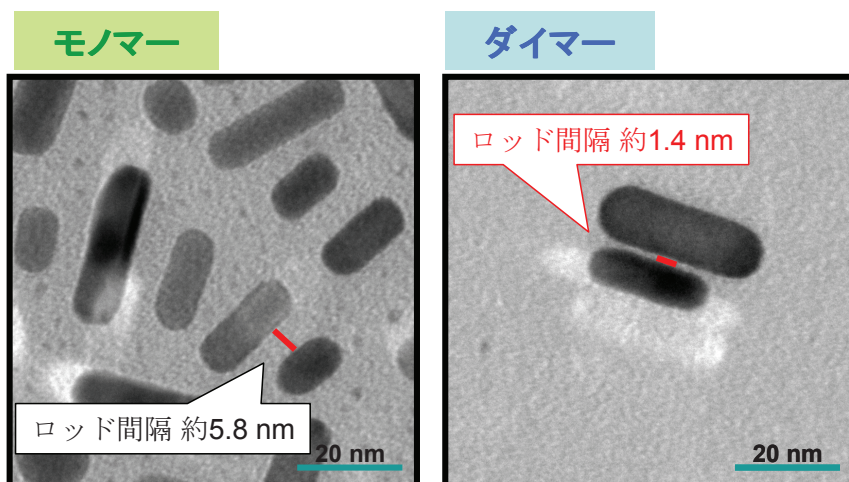


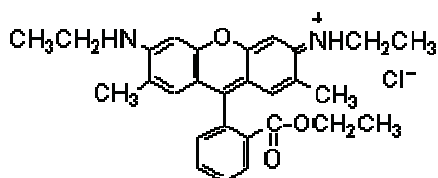
図 3-25 TEM 像による AuNRs と AuNRs ダイマーの間隔の比較

3.4 表面増強ラマン散乱測定

3.4.1 実験

3.4.1.1 試薬

ラマン測定物質ローダミン 6G [$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$:R6G, 東京化成工業(株)製]



溶媒

超純水: H_2O ($> 18.2 M\Omega cm$)

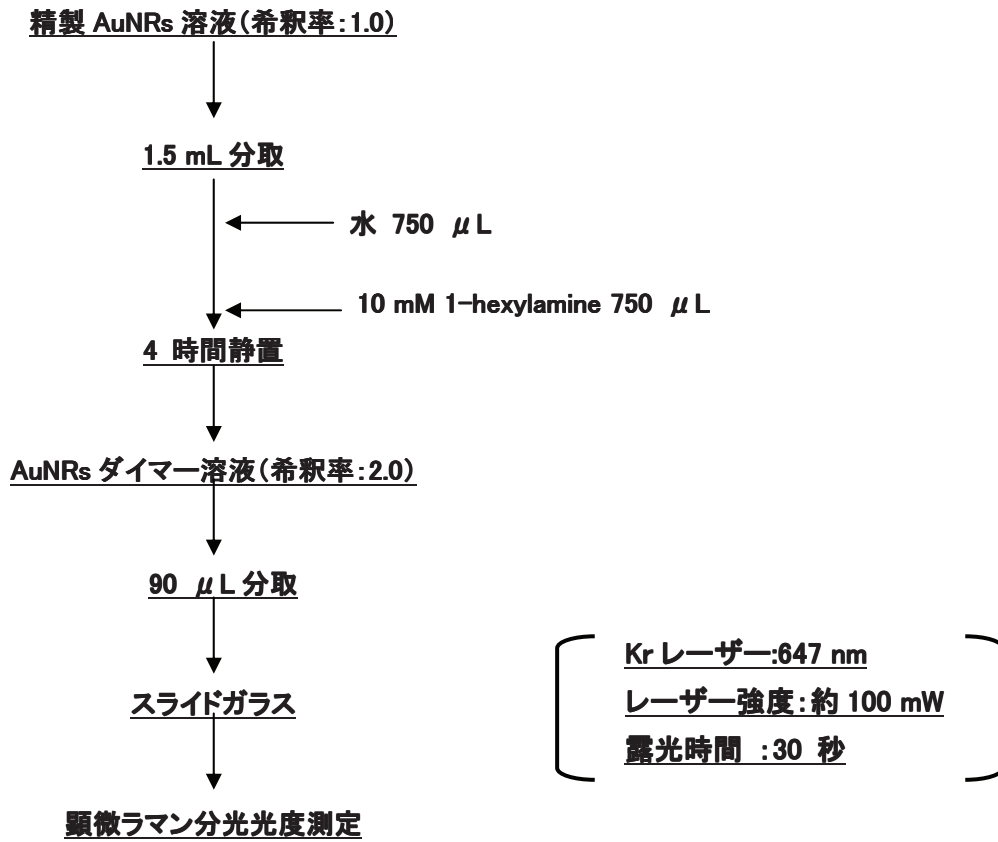
3.4.1.2 実験方法

[ラマン測定サンプルの調製]

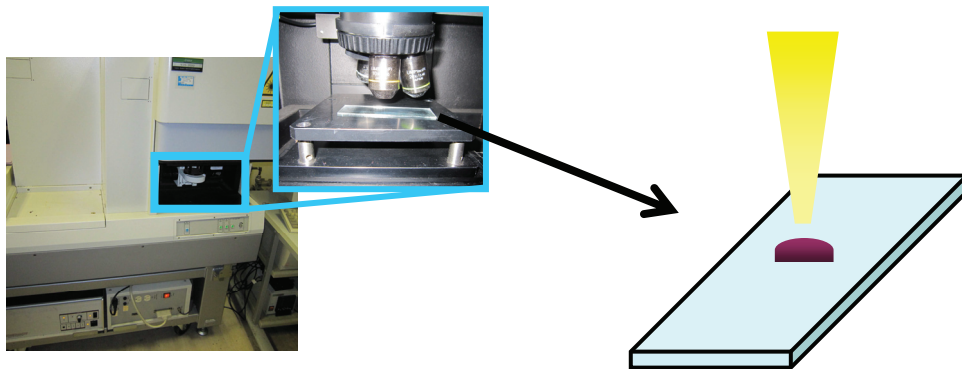
前章の調製方法を用いて、希釈率 1.0 の AuNRs 溶液 3.0 mL から 1.5 mL を分取し、水 750 μL と 10 mM 1-hexylamine 750 μL を添加して 4 時間静置して AuNRs ダイマー (3 mL、希釈率 2.0) を調製した。その後 25.5 mM R6G 水溶液 60 μL を加え、1 時間静置させた。そこから 90 μL をとり、スライドガラスに滴下して液滴をつくり、顕微ラマン測定をして、電場増強度の比較をした。また水 3 mL に 25.5 mM R6G 水溶液 60 μL を加えたものを blank、残りの AuNRs 溶液 1.5 mL に 25.5 mM R6G 水溶液 60 μL を加えたものを control として対象実験を行った。

評価方法は、UV-vis、TEM および顕微ラマン分光光度計 (Jasco、NRS-2000、Kr レーザー: 647 nm、レーザー強度: 約 100 mW、露光時間: 30 秒) を用いた。

[ラマン測定サンプル調製のフローシート]



[顕微ラマン装置図]



3.4.2 結果および考察

3.4.2.1 表面増強ラマン散乱

AuNRs と AuNRs ダイマーの電場増強度の違いを顕微ラマン分光光度計を用いて R6G のラマン散乱強度を比較することにより評価した。

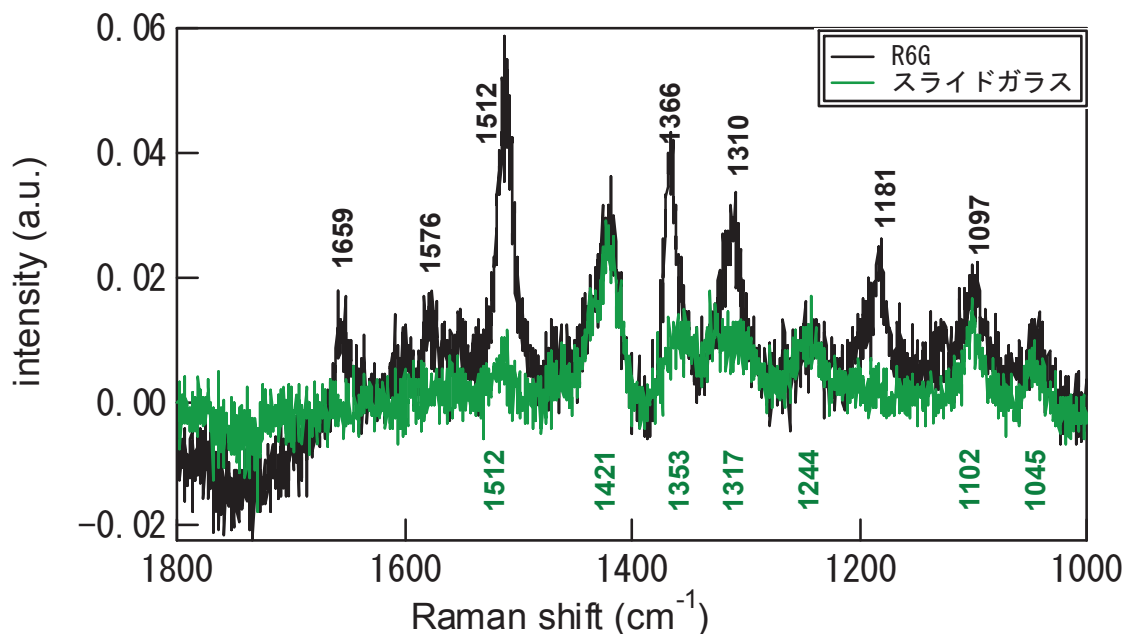


図 3-26 スライドガラス(緑)と R6G(黒)のラマンスペクトル

ラマンスペクトル結果より R6G の特徴的なピークが 1097、1181、1310、1366、1512、1576、1659 cm^{-1} に見られた¹⁰¹⁻¹⁰³。またラマン強度は最大で約 0.06 であった。ラマン測定では CCD カメラで見ながらフォーカスが合ったところの測定を行うが、溶液のためフォーカスが合っているかわかりづらい。そのためスライドガラスにフォーカスを合わせラマン測定した。そこでスライドガラスの情報がどれくらい R6G のラマン測定に影響を与えるか調べた(図 3-26(緑))。スライドガラスのピークは強度が低く、最大で約 0.03 だった。R6G のピークよりも強度が低いため、このあとの AuNRs モノマー+R6G、AuNRs ダイマー+R6G の測定に影響は出ないと考えられる。

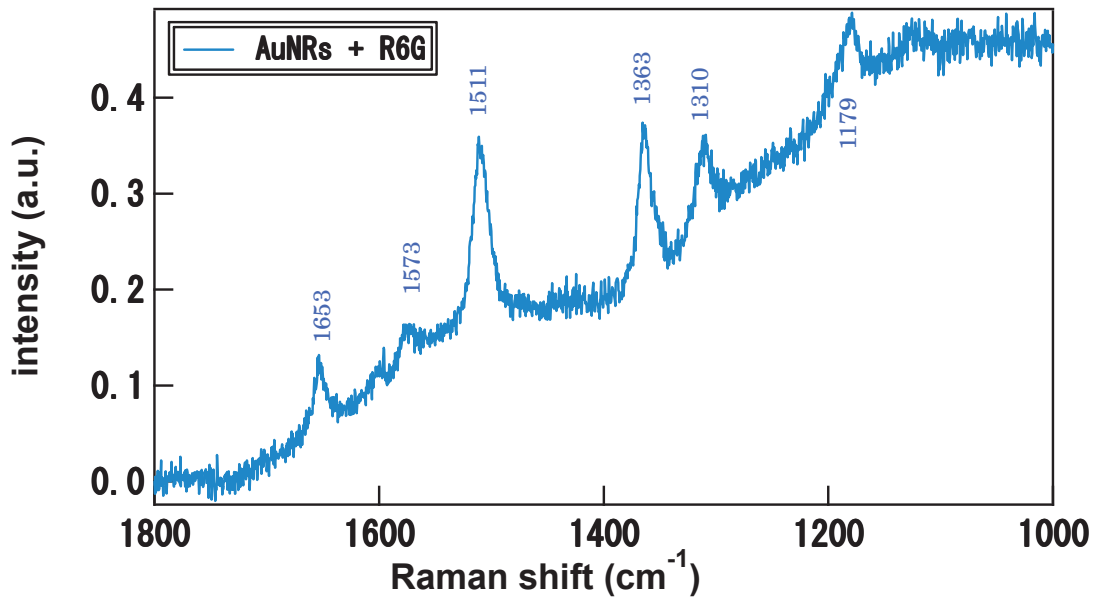
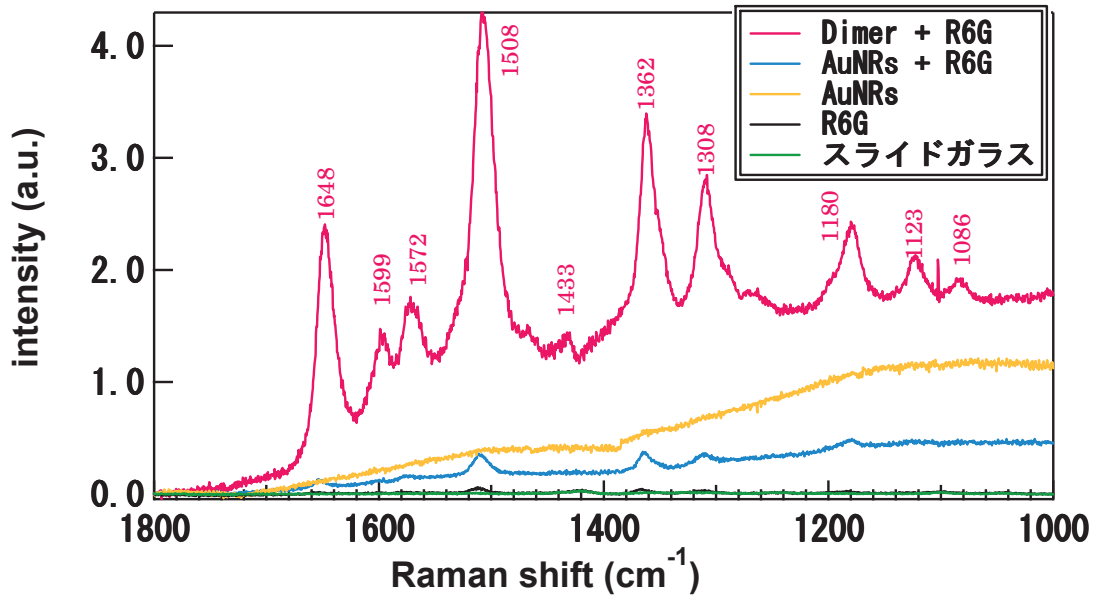


図 3-27 AuNRs ダイマー+R6G(上)AuNRs+R6G(下)のラマンスペクトル

図 3-27 上図の黒線(R6G)および緑線(スライドガラス)が図 3-26 に対応し、赤線が AuNRs ダイマー添加系、青線が AuNRs モノマー添加系、黄線が AuNRs モノマーのみで R6G なしのラマンスペクトルである。図 3-27 上図よりダイマーが添加されることでラマン強度が劇的に増強したことがわかる。

ここで表 3-4 に最もラマン強度が大きかった 1508cm^{-1} について、R6G 単独系、ダイマー添加系、

モノマー添加系のピークのラマン強度を示す。

表 3-4 各系の 1508cm⁻¹におけるラマン強度(a.u.)

R6G	ダイマー	モノマー
0.06	3.0	0.2

ダイマー添加系はモノマー添加系よりも 15 倍強度が増強し、R6G 単独系のときよりも 50 倍も強度が増強する結果が得られた。またモノマーが R6G に加わるだけでもラマン強度が R6G 単独系のときよりも 3.3 倍増強した。さらにモノマー添加系では強度が弱かったピーク(1086、1123、1433、1572、1599 cm⁻¹ 付近)がダイマー添加系では、はっきりと観測できるようになった。以上の結果からダイマーはモノマーよりも電場増強効果が大きいということがわかった。また、図 3-27 下図はスペクトルのベースラインがななめであるが、これは AuNRs 溶液由来のものである(図 3-27(上図—黄))。そのためダイマー添加系のスペクトルもベースラインが若干傾いていた。

また、文献からの 1-hexylamine のラマンスペクトルを図 3-28 に示す。

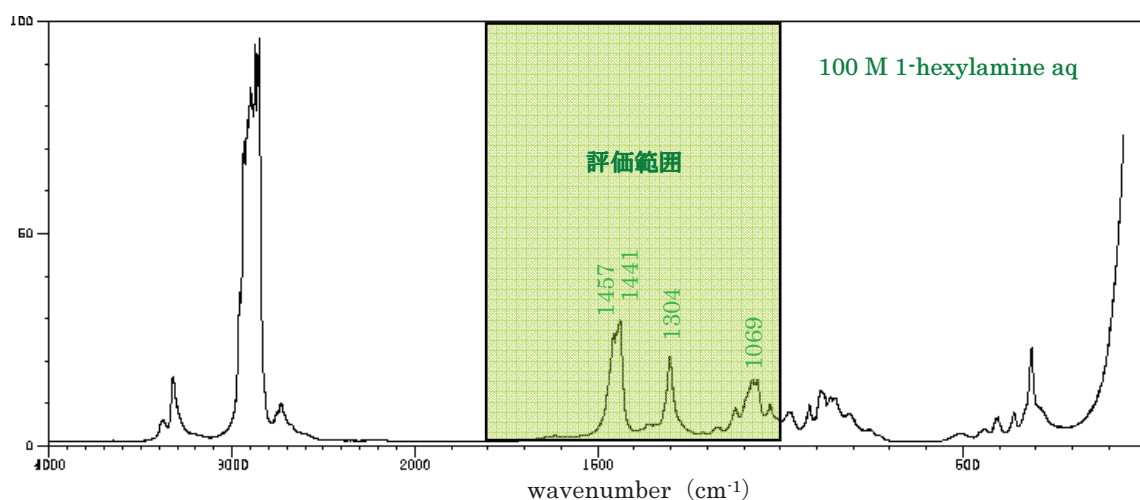


図 3-28 100 M 1-hexylamine aq のラマンスペクトル¹⁰⁴⁾

1-hexylamine のラマンスペクトルのうち、AuNRs ダイマーのラマン強度の増強評価で行った測定範囲は 1000~1800 cm⁻¹(評価範囲とする)である。この評価範囲内で最もピーク強度が大きかった 1457、1441 cm⁻¹ は図 3-27 では検出されなかった。これはラマン散乱測定では S—S、C—C のような対称性の良い振動モードは強く観測されるが、1-hexylamine のような分極がある振動モードでは観測強度が弱いという特性があるためである。さらに、文献で測定した濃度は 100 M であるのに対して、今回の測定は 2.5 mM と低濃度であったので検出されなかったと考えられる。また、

1-hexylamine は $1500\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ にピークがなく、図 3-27 では $1500\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ の範囲で増強が見られた。このことから、図 3-27 のラマン強度の増強に 1-hexylamine の影響はなく、評価物質 R6G のみのラマン強度が増強したと考えられる。

3.4.2.2 ラマン測定前後の AuNRs ダイマー

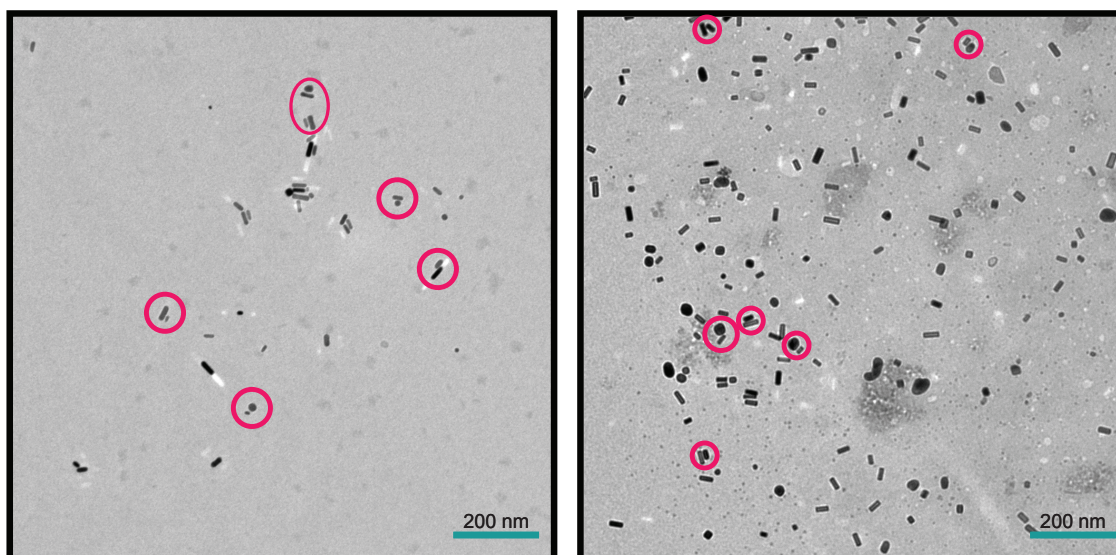


図 3-28 ラマン測定前(左)ラマン測定後(右)の AuNRs ダイマーの TEM 像

図 3-28 の TEM 像よりラマン測定前後で AuNRs はダイマーのままであることがわかった。そして、ラマン測定後は AuNRs の両端(短軸)が平らに変形していることもわかった。これはラマン測定のレーザー光のエネルギーが強いため AuNRs を変形させたと考えられる。またラマン測定後は、Au 粒子同士が集まってきているため、R6G が吸着することで凝集傾向になることもわかった。

3.5 結言

3.2「金ナノロッドの調製」において金ナノロッドは硝酸銀濃度が増加することで、金ナノロッドの長さも増大することがわかった。また、鑄型となる CTAB 濃度を増大させることでも長いロッドを調製することが可能であるが、サイズ分布が大きくなることがわかった。金ナノロッドの形成メカニズムでは、ファンデルワールス相互作用が重要である。界面活性剤のアルキル鎖長を長くすることや、界面活性剤濃度を高くすることでファンデルワールス相互作用が強まり、金ナノロッドが形成するが、界面活性剤のアルキル鎖長が短いものや、界面活性剤濃度が低いものでは、球状粒子が生成した。また、金ナノロッドの精製方法では、超遠心分離で沈殿させる前に金ナノロッドがよく分散していることが重要である。容量の大きい遠心チューブを用いて金ナノロッドの分散性を上げることで、金ナノ粒子同士が密集したまま沈殿することを防ぎ、金ナノロッドと球状粒子を分離することに成功した。

3.3「金ナノロッドダイマーの調製」では、有機材料である 1-hexylamine をリンカーに用いた金ナノロッドダイマーの調製方法、1-hexylamine の濃度が金ナノロッドに与える影響、希釈率による金ナノロッドダイマーの形成への影響、金ナノロッドダイマーの分散安定性、金ナノロッドダイマーの形成メカニズムについて述べた。

1-hexylamine の濃度増加に伴い、金ナノロッドがダイマーから多量体を形成していた。さらにその多量体は金ナノロッドの長軸同士で結合していたため、1-hexylamine は金ナノロッドの長軸面に優先的に吸着する傾向があることを見出した。これは超遠心分離により CTAB が脱離したために 1-hexylamine が吸着して表面エネルギーを安定化させるために優先的に吸着していると考えられる。また、CTAB は吸脱着をしているために 1-hexylamine に置き換わるとされる。そのため、金ナノロッドの精製はできる限り CTAB を除去することが重要であり、分散剤が限りなく少ないため、金ナノロッドの希釈率が大きいと凝集体を形成してしまった。また、金ナノロッドの分散安定性について金ナノロッドダイマーの形成の経時変化を TEM 像および UV-vis スペクトルで確認したところ、12 時間までは金ナノロッドダイマーの形状を保持していた。金ナノロッドダイマーを TEM 像で観察すると、AuNRs ダイマーのピッチ(約 1.4nm)は CTAB 1 分子よりも小さく、1-hexylamine で二分子層を形成した大きさと合致した。このことより、1-hexylamine が疎水鎖同士をかみ合わせる形で二分子層を形成してダイマーを形成していることがわかった。

3.4「表面増強ラマン散乱測定」では、評価物質に R6G を用いて R6G 水溶液、金ナノロッドを用いた R6G、金ナノロッドダイマー用いた R6G のラマン散乱を測定し、電場増強効果を評価した。そして R6G を用いたラマン散乱測定のサンプル調製、ラマン散乱測定後の金ナノロッドダイマーの

状態について述べた。

電場増強評価では、金ナノロッドダイマー添加系の活性が一番高く、R6G 単独系と比べて 50 倍、金ナノロッド添加系と比べて 15 倍のラマン散乱が増強した (1508 cm^{-1} の強度比)。また強度が増強したことにより、金ナノロッド添加系では弱かったピークが増強し、より高感度な分析が可能となっていた。また、ラマン散乱測定後の金ナノロッドダイマーの TEM 像では、金ナノロッドダイマーの形状は保持されていたが、金ナノロッドの端が平らになっており、直方体に変形していた。これはラマンのレーザー光が強いために変形したと考えられ、長時間のラマン散乱測定には不向きであることを示している。

第4章 結論

【第2章 デンドリマーを用いた有機-無機複合微粒子から無機ナノ粒子の調製と物性】

TiOSO₄の加水分解をコントロールすることでデンドリマーを鋳型として用いたチタニアナノ複合粒子の形成が確認できた。焼成前に5.3±0.9 nmの単分散のチタニアナノ粒子が得られた。それを焼成する事で単分散な直径4.9±0.6 nmのチタニアナノ粒子の調製に成功した。得られた粒子がPAMAM G5の粒子サイズに近いこと、単分散性が良いこと、焼成後に中空になっていることから、デンドリマー1分子を鋳型としてチタニア粒子が生成されていることが分かった。

このような手法を用いることで、様々なデンドリマー/チタニア複合粒子の調製が容易にできるものと考えられ、単一物質では得られない特異的な物性をもった粒子の生成できるものと期待している。

【第3章 界面活性剤を用いた有機-無機複合微粒子から金属ナノ粒子の調製と物性】

金ナノロッドの調製においては、鋳型の役割をするCTAB濃度増大もロッド長の増大に効果は認められたが、粒子サイズ分布も大きくなることから、硝酸銀濃度増加のほうが金ナノロッド長さ増大には有効であった。また、金ナノロッド形成メカニズムにおいて、ファンデルワールス相互作用が重要であることもわかった。生成したロッドの精製には、容量の大きな遠心チューブを用いて金ナノロッドの分散性を上げることで効率よく金ナノロッドと球状粒子を分離することに成功した。

また、金ナノロッドダイマーの調製では、1-hexylamineをリンカーとして調製すると、そのダイマーピッチ間隔(1.4nm)はCTAB1分子よりも小さく、1-hexylamineで二分子層を形成した大きさと合致したことから、1-hexylamineが疎水鎖同士をかみ合わせる形で二分子膜を形成してダイマーを形成していることが分かった。ただし、ダイマー調製後の分散安定性は12時間までであった。

最後に調製した金ナノロッドダイマーを用いて測定した電場増強評価においては、金ナノロッドダイマー添加系が、無添加系と比較し50倍、金ナノロッドの15倍のラマン散乱増強を確認した。強度が増強したことにより、金ナノロッド添加系では弱かったピークが増強し、より高感度な分析が可能となった。今後金ナノロッドダイマーのみを単離できるような方法が見つければ、更なる増強につながるかと期待できる。また、電場増強効果はダイマーであれば十分であるのか、多量体の方がより強い効果が出るのかといった解明にもつながると考えられ、より高感度なセンシング材料を作るために重要な知見が得られると期待される。

以上のことから、有機-無機複合系によるナノ粒子の調製において新たな可能性見出され、有機物を鋳型やリンカーにする手法でより簡便にナノ粒子の調製を行えることを見出した。

[参考文献]

- 1) 川口春馬 監修、“微粒子・粉体の作製と応用”、シーエムシー出版(2006)、1,32,65,91-92
- 2) 小石眞純、“微粒子設計”、工業調査会(1987)、2,22-25
- 3) 川口春馬 監修、“ナノ粒子・マイクロ粒子の調整と応用技術”、シーエムシー出版(2010) 序文,25-26
- 4) 米沢徹監修、“金属ナノ粒子の合成・調整、コントロール技術と応用展開”、技術情報協会(2004)
- 5) G. Schmid, *Clusters and Colloids*, VCH, Weinheim (1994)
- 6) 春田正毅, *現代化学*, 5月号、p.42 (1998).
- 7) 米澤徹, 戸嶋直樹, *表面*, **34**, 426 (1996).
- 8) 小田正明, *表面技術*, **47**, 910 (1996)
- 9) S. Ogawa, Y. Hayashi, N. Kobayashi, T. Tokizawa, A. Nakamura., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, Pt.2, No.3A, L331 (1994).
- 10) 長山智男, 前田智弘, 横山正明, *M&BE最前線*, **8**, 189 (1997).
- 11) Wieser J., A. Wokaun, H. Hoffmann, *Progr. Colloid Polym. Sci.*, **76**, 271(1998).
- 12) Y. Nakao, K. Kaeriyama, *J. Appl. Polym. Sci.*, **36**, 269 (1988).
- 13) 中尾幸道, *高分子*, **43**, 852 (1994).
- 14) 小林敏勝, 加茂比呂毅, *化学と工業*, **53**, 909 (2000)
- 15) 黒川洋一, 細谷洋介, *表面*, **34**, 100 (1996).
- 16) L. E. T. Stearne, R. M. Schiffelers, E. Smouter, I. A. J. M. Bakker-Woudenberg, I. C. Gyssens, *Biochim.Biophys.Acta*,**1561**, 91(2002).
- 17) M. C. Daniel, D. Autruc,*Chem. Rev.*,**104**,293 (2004).
- 18) C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *Chem. Rev.*,**105**,1025 (2005)
- 19) 菅原克昭他、“金属ナノ粒子ペーストのインクジェット微細配線”、シーエムシー出版(2006)
- 20) 小泉光恵他、“ナノマテリアルの最新技術”、シーエムシー出版(2001)
- 21) J. M. J. Fréchet, D. A. Tomalia, *Dendrimers and other dendritic polymers*, Wiley (2001)
- 22) 橋本和仁、藤嶋昭監修、“図解 光触媒のすべて”、工業研究会(2003)
- 23) A. S. Barnard, *Nature Nanotech.* **5** (2010) 271-274
- 24) 小泉光恵, 奥山喜久夫, 目 義雄, “ナノ粒子の製造・評価・応用・機器の最新技術”, (2002)
- 25) 張祐銅, 相田卓三, 寄稿論文 生体関連機能を有するデンドリマー
www.tokyokasei.co.jp/tcimail/backnumber/article/112dr.pdf
- 26) 岡田鉦彦, “デンドリマーの科学と機能”, (2000)

- 27) 野坂芳雄, 野坂篤子, “入門 光触媒”, 東京図書 (2004)
- 28) Y. Nakanishi, T. Imae, *J. Colloid Interface Sci.*, 285, (2005), 158–162
- 29) M. R Choudhury, *J. Sol–Gel Sci. Tech.* 31, (2004), 37–45
- 30) D. A Tomalia, A. M. Naylor, W. A. Goddard III, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29, (1990), 138
- 31) 窪川裕, 本多健一, 斉藤泰和, “光触媒”, 朝倉書店 (1988).
- 32) 藤嶋昭, 本多健一, 菊池真一, “工業化学雑誌”, 72, (1969), 108
- 33) 日本表面科学会編, “環境触媒”, 共立出版(1997)
- 34) 佐藤しんり, “図解雑学光触媒”, ナツメ社 (2004)
- 35) 石橋賢一, 窪田吉信, “身近なナノテク 酸化チタン・酸化亜鉛を知る”, 日経 BP 出版センター(2007)
- 36) 清野学, “酸化チタン”, 技報堂出版 (2003).
- 37) A. S. Barnard, *Nature Nanotech.* 5, (2010), 271–274.
- 38) 清野学, 技報堂出版, 酸化チタン, (1991)
- 39) H. Shibata, T. Ogura, T. Mukai, T. Ohkubo, H. Sakai, M. Abel. *J. Am. Chem. Soc.*, 12 16396, (2005)
- 40) T. Ogihara, N. Mizutani, *Inorg. Mater.*, 3, 177 (1996).
- 41) T. Ogihara, N. Nakajima, T. Yanagawa, N. Ogata, K. Yoshida, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, 2263 (1991).
- 42) 池田将基, 李 碩根, 篠崎和夫, 水谷惟恭, セラミックス論文誌, 100, 680 (1991).
- 43) 荻原隆, 柳川昭明, 小形信男, 吉田幸吉, 井口真仁, 永田憲史, 小川賢治, 粉体工学会誌, 31, 795 (1994).
- 44) T. Kojima, T. Sugimoto, *J. Phys. Chem. C.*, 112, 18445 (2008)
- 45) 久保淳一, 沢邊恭一, 分子科学討論会要旨
<http://www.molsci.jp/2008/bk2008/session/4/4P101-110.pdf> , 4P109, (2008)
- 46) J. Hong, S. Kang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49, 9124, (2010)
- 47) A. Kulczynska, T. Frost, T. Lawrence, D. Margerum, *Macromolecules*, 39, 7372, (2006)
- 48) *Res. Chem. Intermed.*, No.3–5, pp.449–464 (2007)
- 49) R. Muller, *Macromolecules*, 40, 5599–5605 (2007)
- 50) 池本正, 植松敬三, 水谷惟恭, 加藤誠軌, 窯業協会誌, 93, 1261 (1985)
- 51) 山田 淳 監修, *プラズモンナノ材料の設計と応用技術 第1・2・4・6・13-15 章*, CMC (2006).
- 52) (a) M. Suzuki, N. Terasaki, K. Inoue, Y. Kuwahara, S. Yamada, *Jpn. J. Appl. Phys.* 2, **43**, L554 (2004). (b) M. Suzuki, Y. Niidome, Y. Kuwahara, N. Terasaki, K. Inoue, S. Yamada, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 11660 (2004).

- 53) (a) T. Akiyama, M. Nakada, N. Terasaki, S. Yamada, *Chem. Commun.*, 395 (2006) .(b) N. Terasaki, S. Nitahara, T. Akiyama, S. Yamada, *Jpn. J. Appl. Phys. 1*, **44**, 2795 (2005).(c) Y. Kuwahara, T. Akiyama, S. Yamada, *Langmuir*, **17**, 5714 (2001).
- 54) D. A. Handley, “History of Colloidal Gold as a Microscopic Probe”, in M. A. Hayat ed., “Colloidal Gold”, vol. 1, Academic Press, N.Y., p.3(1989).
- 55) 黒川洋一, 鈴木敬一郎, *化学工業*, **49**, 249 (1998)
- 56) 特開 2004-124237.
- 57) 特開 2004-99991.
- 58) N. E. Christensen, *J. Phys. F: Metal Phys.*, Vol. 8, No. 3, (1978).
- 59) 新留康郎, *プラズモンナノ材料の設計と応用技術 15 章*, CMC (2006).
- 60) 平田寛樹, *プラズモンナノ材料の設計と応用技術 4 章*, CMC (2006).
- 61) 米澤徹監修, *金属ナノ粒子の合成・調製、コントロール技術と応用展開*, 技術情報協会, 9-10, 332-340 (2004).
- 62) 山田淳, *新規クロミック材料の設計・機能・応用 20 章*, CMC (2005).
- 63) K. Esumi, K. Matsuhisa, K. Torigoe, *Langmuir*, **11**, 3285 (1995).
- 64) Y.-Y. Yu, S.-S. Chang, C.-L. Lee, C. R. C. Wang, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 6661 (1997).
- 65) B. D. Busbee, S. C. Obare, C. J. Murphy, *Adv. Mater.*, **15**, 414 (2003).
- 66) T. K. Sau, C. J. Murphy, *Langmuir*, **20**, 6414 (2004).
- 67) B. Nikoobakht, M. A. El-Sayed, *Chem. Mater.*, **15**, 1957 (2003).
- 68) F. Kim, J. H. Song, P. Yong, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 14316 (2002).
- 69) Y. Niidome, K. Nishioka, H. Kawasaki, S. Yamada, *Chem. Commun.*, 2376 (2003).
- 70) S-S. Chang, C-W. Shih, C-D. Chen, W-C. Lai, C. R. C. Wang, *Langmuir*, **15**, 701 (1999).
- 71) N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 4065 (2001)
- 72) S. Link, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 8410 (1999).
- 73) S. Link, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 10531 (2005).
- 74) K.-S. Lee, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 20331 (2005).
- 75) J. Gao, C. M. Bender, C. J. Murphy, *Langmuir*, **19**, 9065(2003).
- 76) H. A. Keul, M. Möller, M. R. Bockstaller, *Langmuir*, **23**, 10307(2007).
- 77) T. S. Sreepasad, A. K. Samal, T. Pradeep, *Langmuir*, **23**, 9463(2007).
- 78) *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 9397-9400 (2010)
- 79) K. Nishioka, Y. Niidome, S. Yamada, *Langmuir*, **23**, 10353(2007).
- 80) K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp, L. T. Perelman, I. Itzkan, R. R. Dasari, M. S. Feld, *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 1667(1997).
- 81) S. Nie, S. R. Emory, *Science*, **275**, 1102(1997).
- 82) 山田 淳 監修, *プラズモンナノ材料の最新技術*, CMC, 24-25(2009)
- 83) K. Kneipp, M. moskovits, H. Kneipp, *Surface-Enhanced Raman Scattering, Topics in Applied*

- Physics*, **103**, Springer(2006).
- 84) A. McLintock, N. Hunt, A. W. Wark, *Chem. Commun.*, **47**, 3757(2011).
 - 85) 山田 淳 監修, プラズモンナノ材料の最新技術, CMC, 16–22(2009).
 - 86) M. Kerker, *Surface Enhanced Raman Scattering*, SPIE, Vol. MS10(1990).
 - 87) A. Otto, I. Mrozek, H. Grabhorn, W. Akemann, *J. Phys.: Condens. Matter*, **4**, 1143(1992).
 - 88) H. Raether, *Surface Plasmons*, Springer – Verlag(1986).
 - 89) (a) K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp, L. T. Perelman, I. Itzkan, R. R. Dasari, M. S. Feld, *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 1667(1997). (b) K. Kneipp, H. Kneipp, I. Itzkan, R. R. Dasari, M. S. Feld, *Chem. Rev.* **99**, 2957(1999). (c) K. Kneipp, H. Kneipp, V. B. Kartha, R. Manoharan, G. Deinum, I. Itzkan, R. R. Dasari, M. S. Feld, *Phys. Rev.*, **E57**, R6281–R6284(1998).
 - 90) (a) J. T. Krug, G. D. Wang, S. R. Emory, S. Nie, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 9208(1999). (b) S. Nie, S. R. Emory, *Science*, **275**, 1102(1997). (c) S. R. Emory, S. Nie, *Anal. Chem.*, **69**, 2631(1997).
 - 91) (a) H. Xu, J. Aizpurua, M. Kall, P. Apell, *Phys. Rev.*, **E62**, 4318(2000). (b) H. Xu, J. Aizpurua, M. Kall, P. Apell, *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 246802(2002).
 - 92) A. M. Michaels, J. Jiang, L. Brus, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 11965(2000).
 - 93) (a) M. Futamata, Y. Maruyama, M. Ishikawa, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 13119(2004). (b) M. Futamata, *Faraday Discuss*, **132**, 45–61(2006).
 - 94) J. P. Kottmann, Olivier J.F. Martin, D. R. Smith, S. Schultz, *Chem. Phys. Lett.*, **341**, 1(2001).
 - 95) (a) E. C. Le Ru, M. Meyer, P. G. Etchegoin, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 1944(2006). (b) E. C. Le Ru, P. G. Etchegoin, *Faraday Discuss*, **132**, 63–75(2006).
 - 96) P. J. G. Goulet, N. P. W. Pieczonka, R. F. Aroca, *J. Raman Spectrosc.*, **36**, 574(2005).
 - 97) M. Lust, A. Pucci, A. Otto, *J. Raman Spectrosc.*, **37**, 166–174(2006).
 - 98) (a) R. C. Maher, P. G. Etchegoin, E. C. Le Ru, L. F. Cohen,
<http://arxiv.org/abs/physics/0511097v1> (b) R. C. Maher, L. F. Cohen, J. C. Gallop, E. C. Le Ru,
P. G. Etchegoin, <http://arxiv.org/abs/physics/0511074v1>
 - 99) A. Kudelski, B. Pettinger, *Chem. Phys. Lett.*, **321**, 356(2000).
 - 100) (a) J. Zheng, R. M. Dickson, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 13982(2002).
(b) L. Peyser Capadona, J. Zheng, J. I. González, Tae-Hee Lee, Sandeep A. Patel, Robert M. Dickson, *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 058301(2005).
 - 101) (a) A. Weiss, , *J. Phys. Chem. B*, **105**, 12348(2002). (b) G. Haran, *Israel J. Chem.*, **44**, 385(2004).
(c) 4.T. O. Shegai, G. Haran, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 2459 (2006)
 - 102) 堀本 訓子, 分子構造総合討論会要旨, 3Cp07(2003)
 - 103) 三木則尚, 重点研究室ナノフォトバイオグループ 研究概要集, 15(2009).
 - 104) P. Hildebrandt, M. Stockburger, *J. Phys. Chem.*, **88**, 5935–5944(1984).
 - 105) <http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/IMG.cgi?imgdir=rm&fname=RM108&sdbno=664>

[本論文を構成する論文]

主論文を構成する論文

1. Preparation of Hollow Titania Nanoparticles of Single-nanometer Size Using a PAMMAM Dendrimer Template.
(PAMMAM デンドリマーを鋳型としたナノサイズの酸化チタン多孔質超微粒子の調製)
Nao Sorida, Shinichiro Hakoda, Kanjiro Torigoe, Takeshi Endo, Kenichi Sakai, Hideki Sakai, Masahiko Abe,
Journal of Oleo Science, **62** (8), 637-641 (2013).
2. Formation of Gold Nanorod Dimers and Their Activity for Surface-enhanced Raman Scattering.
(金ナノロッド二量体の形成とその表面増強ラマン散乱活性)
Shinichiro Hakoda, Mikiko Kisu, Kanjiro Torigoe, Takeshi Endo, Kenichi Sakai, Hideki Sakai, Masahiko Abe,
Journal of the Japan Society of Colour Material, Vol.86, No.10, pp.365-370 (2013)

参考論文

1. 油／水界面において形成する多孔質シリカ中空粒子.
阿部正彦, 箱田秀一郎, 稲田 直, 酒井秀樹, 柿原敏明, 西山勝廣,
色材, **68** (9), 542-550 (1995).
2. 界面ゲル化反応法による多孔質無機酸化物カプセルの調製.
箱田秀一郎, 酒井秀樹, 柿原敏明, 川 拓也, 西山勝廣、阿部正彦,
色材, **70** (2), 84-91 (1997).

謝辞 舌辛

本研究を遂行するにあたり大変興味深いテーマを与えてくださり、本研究の推進に際して随時有意義なご指導、ご意見を賜りました東京理科大学工学部工業化学科 阿部正彦教授に心から感謝の意を表します。

有益なるご助言を賜り、本論文を審査してくださいました東京理科大学工学部工業化学科 伊藤滋教授 酒井秀樹教授、物理学科 春山修身教授、情報工学科 大矢雅則教授、経営工学科 平川保博教授に深く感謝の意を表します。

本研究を遂行するにあたり、有意義なご指導を賜り支えてくださった東京理科大学工学部工業化学科 鳥越幹二郎先生に心から感謝の意を表します。

また、この他にもお世話になりました東京理科大学工学部工業化学科阿部・酒井研究室の皆様、秘書室 関佳子さん、柴田真奈実さんに深く感謝申し上げます。

最後に、このような研究の機会を与えてくださいました株式会社 細川洋行 山田積貞代表取締役社長ならび小林幸雄顧問、そして種々のご協力をいただきました研究開発センターメンバーの皆様、関連部署の方々に深く感謝いたします。

2014年1月22日

箱田 秀一郎