

氏名（本籍） はこ だ しゅういちろう
箱 田 秀一郎（神奈川県）
学位の種類 博士（工学）
学位記番号 甲第 839 号
学位授与の日付 平成 26 年 3 月 20 日
学位授与の要件 学位規則第 4 条第 1 項該当
学位論文題目 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

論文審査委員 （主査）教授 阿部 正彦
教授 伊藤 滋 教授 酒井 秀樹
教授 春山 修身 嘱託教授 大矢 雅則
嘱託教授 平川 保博

論文内容の要旨

ナノ粒子は、電子材料、光学材料、医療、バイオ、色材などといった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、目的に叶うナノ粒子を自在に作る事ができる時代になってきている。ナノ粒子は、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。粗大粒子は、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”が支配的要因であり、ナノ粒子や超微粒子は、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。そのナノ粒子の材質も無機物質、炭素材料、高分子材料、金属と多様にあり、複数の材料の組み合わせにも明るい展望が開けている。特に、ナノ粒子調製における複合材料は、近年ナノ構造を持つ有機-無機複合材料への注目度、期待が高まってきており、多くのことがこのハイブリッドを応用して実用化されている。

また、原料から製造する方法として、Breaking-Down process は粒子径 50nm 以下のナノ粒子製造が困難であり、エネルギーコストもかかる、手法によっては不純物の混入の恐れがあるため、Building-Up process がよく用いられる。Building-Up process は、高純度な粒子を得られることや様々な形態調製が可能であるため本研究においても Building-Up

process を用いた。

そこで、本研究では、ビルドアップ法を用いて、有機-無機複合ナノ粒子から酸化チタン球状ナノ粒子と金ナノロッド状粒子の調製を検討し、その物性評価を行った。

I 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

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。デンドリマー表面には多数の末端基が存在し、その化学修飾によって親水性 / 疎水性や化学反応性をコントロールできる。一方、チタニアは光触媒活性や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。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 20 nm 以下のチタニア粒子は高い紫外線吸収率と可視光透過率を示す一方、光触媒活性に関連する活性酸素の発生量は低いことが計算から推定されている。しかし、そのようなサイズのチタニア微粒子の調製に関する研究例は少ない。そこで、本件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を目的とし、デンドリマー存在下でチタニア前駆体の加水分解を行い、生成したチタニアのサイズからデンドリマーとの複合化に関して考察した。

【実験】本件では、球状粒子を得るため第 5 世代ポリアミドアミンデンドリマー (PAMAM G5) を使用した。G5 は直径約 5nm の球状分子であり、末端に 128 個の一级アミン、内部に 126 個の三級アミンを有する。末端一级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。一方、チタニア前駆体として酸化硫酸チタン (TiOSO₄) を用いた。チタニア粒子の調製は、pH を調整した PAMAM 水溶液を激しく攪拌しながら、これに TiOSO₄ を添加して行った。反応は室温で行った。反応後の粒子サイズは目視観察、透過型電子顕微鏡 (TEM)、エネルギー分散型 X 線分析装置 (EDX) を用いて評価した。また、ナノサイズの粒子を生成した系については、焼成後 (450° C, 2h, 昇温速度 1° C / min) の試料についても TEM による分析を行った。

【結果及び考察】TiOSO₄ 水溶液は、pH および濃度によって溶液が不安定化しゾル-ゲル反応が進行する。種々の pH において反応させたところ、TiOSO₄ では強酸性下 (pH1) では反応がゆっくりと進行し、直径 5-20 nm のナノ粒子が生成することが分かった。同じ pH でも PAMAM 無添加系ではバルク粒子 (200-600nm) しか得られないことから、ナノ粒子の生成にはデンドリマーが関与していることが示唆される。得られたナノ粒子を TEM・EDX にて評価すると、Ti および O のピークが認められたことから、純粋な PAMAM ではなくチタン酸化物含有ナノ粒子の生成が確認出来た。また、得られたナノ粒子の電子線回折をとると、結晶性を認めることができた。高効率にナノ粒子を形成した条件において得られた複合粒子の焼

成を行い、チタニアの結晶化を図った。焼成後の試料をメタノールに分散させ、上澄みを採取した。TEM写真にて観察すると、 $[\text{TiOSO}_4]/[\text{PAMAM}]=1/1$ の系において、直径 4.9 ± 1.0 nm の中空ナノ粒子が確認できた。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、焼成後に中空になっていることから、この粒子が dendrimer 分子 1 個を鋳型として生成したことが示唆された。一方、電子線回折において結晶性を有しているチタニア粒子が生成していることも示唆された。

II 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。特に金ナノロッド (AuNRs) 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。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。そこで、本研究では金ナノロッドダイマーの調製とその物性評価を目的とした。

【実験】金前駆体としてテトラクロロ金酸四水和物 ($\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、保護剤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ミド (CTAB: $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Br}^-$) を用いて、硝酸銀の存在下でアスコルビン酸により Au(III) から Au(I) に化学還元した。その後、低圧水銀ランプ照射により Au(I) を Au(0) に還元し、AuNRs を調製した。得られた試料は紫外可視分光光度計 (UV-vis) および透過型電子顕微鏡 (TEM) で評価した。続いて、超遠心分離を用いて CTAB、硝酸銀、球状粒子を分離し、AuNRs の精製を行った。精製後の AuNRs 溶液に種々の濃度の 1-hexylamine を添加し、ダイマーを調製し、最適濃度を検討した。さらにダイマー形成の経時変化をとり、分散安定性を UV-vis 及び TEM で評価した。そしてその結果にもとづいてダイマーのラマン測定を行なった。

【結果及び考察】AuNRs の調製条件として、硝酸銀の添加量が AuNRs の長さへ及ぼす影響と CTAB の濃度が AuNRs の形成に及ぼす影響を検討した。硝酸銀を添加しない場合は UV-vis スペクトルにおいて 520 nm 付近に 1 つのピークが現れ、金球状粒子の生成が示唆された。一方、硝酸銀を添加すると AuNRs 特有の 2 つのピークが現れ、添加量が増えるごとに AuNRs の長軸に起因するピークが長波長シフトした。これはロッド長の増加に対応する。そして TEM 像により硝酸銀無添加系では球状粒子、その他の添加量では $30 < 60 < 200 \cdot 400 \mu\text{L}$ の順に AuNRs のロッド長の増大を確認した。また CTAB 濃度の増加によって、ロッド長が増加することを TEM 像及び UV-vis から確認した。TEM 像により $60 < 80 \cdot 100 < 200 \text{ nm}$ の順で

長い AuNRs を形成していた。さらに UV-vis スペクトルで 100、200 nm のピークがブロードであったため、ロッド長に分布があることが予想され、TEM 像からもそれを確認できた。次に、この AuNRs 溶液を超遠心分離を用いて精製した。これにより AuNRs 溶液中の球状粒子を分離した後、精製後の AuNRs 溶液に一定濃度の 1-hexylamine を添加したところダイマーを形成することがわかった。これは AuNRs の周りに吸着している CTAB が 1-hexylamine に置換されたことによる。CTAB は AuNRs 表面上で親水基を外側に向けて二分子層を形成していると考えられる。親水基の正電荷により AuNRs は分散状態を保っていて、そのモノマーにおけるロッド間隔は 5.8 ± 1.7 nm であった。それが電荷を持たない 1-hexylamine に置き換わると AuNRs を保護している静電反発が緩和されナノロッド同士の接近が容易になる。さらに、1-hexylamine の疎水鎖を外側に向けた AuNRs 同士が接近することで、1-hexylamine の疎水鎖が二分子層を形成しロッド間隔 1.4 ± 0.4 nm のダイマーが形成したと考えられる。この考察をもとに 1-hexylamine の最適濃度の検討およびダイマー形成の経時変化をとり、分散安定性を評価した。溶液中の濃度が 2.5 mM となるように 1-hexylamine を添加したときにダイマーが最も多く形成した。また、1-hexylamine 添加後 4 時間でダイマーを形成し、12 時間もダイマーを維持していたが、24 時間後にはほとんどが多量体になっていた。

この結果より 1-hexylamine 添加 4 時間後以降のダイマーが形成されているときにラマン測定を行なった。測定物質として $500 \mu\text{M}$ ローダミン 6G を用いて、強度の増強度を比較することで電場増強効果を評価した。ローダミン 6G 単独系では最大で 1508cm^{-1} の 0.06 程度の非常に低い強度であった。 1508cm^{-1} のピーク強度は AuNRs を添加した系では 0.2 まで強度が増強した。AuNRs ダイマーを添加した系では最大で 3.0 まで強度が増強した。結果、AuNRs ダイマー添加系の強度はローダミン 6G 単独系と比べて 50 倍、AuNRs 添加系と比べて 15 倍の増強があった。

以上のことから、有機-無機複合材からナノ粒子を調製する方法についての新たな可能性を広げることができ、多岐にわたる今後のナノ粒子の応用展開に貢献できるものと期待している。

論文審査の結果の要旨

ナノ粒子は、電子材料、光学材料、医療、バイオ、色材などといった多種多様な機能材料として期待されている。また、ナノ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とされている。粗大粒子は概して粒径の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”が支配的要因であるとされているが、ナノ粒子や超微粒子は粒径の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”を受けるとされている。そのナノ粒子の材質は無機物質、炭素材料、高分子材料、金属などと多様であり、特に、ナノ粒子調製における複合材料は、近年ナノ構造を持つ有機物質と無機物質との複合材料としての注目が高まってきた。

一方、製造方法に目を向けると、以下に示す2つの方法に大別される。まず、その一つの方法である Breaking-Down process は粒子径 50nm 以下のナノ粒子の製造が困難であり、エネルギーコストも高くなり、場合によっては不純物の混入の恐れすらある。もう一つの方法である Building-Up process は、分子オーダーからの構築であるために、高純度な粒子を得られることや様々な形態の調製が可能である。

そこで、本研究では、ビルドアップ法を用いて、光学特性に優れる有機-無機複合ナノ粒子であり、かつ形態の異なる2種類(球状および棒状)の酸化チタン球状ナノ粒子と金ナノロッド状粒子の調製を古学的見地から検討し、その物性評価の理学的見地から行い、その成果を全4章に渡って論述している。

第1章「緒論」では、研究の背景と目的、無機ナノ粒子や金属ナノ粒子の種類、 dendrimer や複合粒子の調製等について述べ、本研究を行う必然性について論述している。

第2章「 dendrimer を用いた有機-無機複合微粒子から無機ナノ粒子を調製」では、 dendrimer が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し、その表面には多数の末端基が存在するためにその化学修飾によって親水性 / 疎水性や化学反応性をコントロールできることが知られている。一方、光触媒活性や紫外線吸収など様々な光学特性を発現するチタニアの機能はその粒子サイズに強く依存するが、微小サイズのチタニア微粒子の調製に関する研究例は極めて少ない。そこで、この章では dendrimer 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 dendrimer / チタニアナノ複合粒子の調製を目的とし、 dendrimer 存在下でチタニア前駆体の加水分解を行い、生成したチタニアのサイズから dendrimer との複合化を検討した。その結果、有機鋳型としてポリアミドアミン dendrimer (PAMAM) を用いると、10nm 以下の有機-無機単分散ナノ複合粒子を得ることを見出した。さらに、その複合ナノ粒子を焼成することにより、中空無機ナノ粒子を調製できることも見出している。

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」では、金ナノロッド (AuNRs) が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。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極めて強くなり、表面増強ラマン散乱を用いた有機物の高感度分析へ

も応用できる。そこで、本章では金ナノロッドダイマーの調製とその物性評価を検討した。その結果、鑄型となるカチオン界面活性剤である CTAB の濃度を増大させることで長い金ナノロッドを調製でき、また硝酸銀濃度を増加させることで、金ナノロッドの長さも増大させることも見出した。さらに、2つの金ナノロッドを連結させるリンカーとして 1-hexylamine を用いたところ、side-by-side の AuNRs ダイマーを調整できることが分かった。このダイマーは蛍光物質 R6G のラマン強度を約 50 倍増強させることを見出した。

第4章「結論」では、第2章と第3章で得られた成果を理路整然と論述している。

以上、本論文で得られた成果は、光特性を有するナノ粒子の製造の指針を与えるものであり、工学的な貢献度が極めて高いものであると確信する。

よって本論文は博士（工学）の学位論文として十分に価値あるものと認める。