

氏名（本籍）	家永 隆史（東京都）
学位の種類	博士（工学）
学位授与番号	甲第87号
学位授与日付	平成30年3月23日
専攻	システム工学専攻
学位論文題目	Studies on Adsorption of Protective Agents on the Surface of Silver Nanoparticle Synthesized by the Improved Vacuum Evaporation on Running Oil Substrate Method
学位論文審査委員	(主査) 教授 矢嶋 撰子 (副査) 教授 坂本 英文 准教授 中原 佳夫 木村 恵一 (学外委員)

## 論文内容の要旨

### 第一章 緒言

金属ナノ粒子はバルクとは異なる特徴をもつ材料として認識され、その合成法として様々な手法が報告されており、化学的および物理的な手法に大別される。利用される粒子のほとんどは安定化や分散性向上のため、その表面は有機物(保護剤)で保護されているが、保護剤の粒子表面への吸着過程については未だ不明な点が多い。化学的な合成法では粒子の大量合成が容易であるが、還元剤など複数の試薬を使用するため合成系が複雑となる。一方で、物理的な合成法では金属を物理的なエネルギーで分解してナノ粒子を得るため、比較的単純な合成系と言える。物理的な合成法の中でも改良型流動油面上真空蒸着(VEROS)法は、真空蒸着を用いて十分な量の金属原子を保護剤を含む捕集液中に直接供給できることから(Figure 1)、本研究ではこの手法を粒子表面への保護剤吸着過程の調査に用いた。

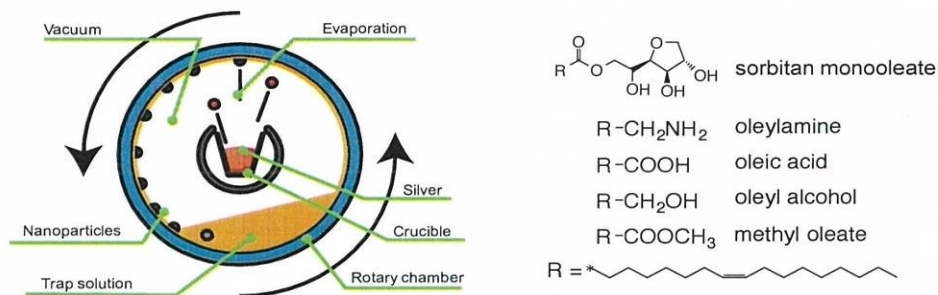


Figure 1. 改良型 VEROS 法と粒子合成時に用いられる代表的な保護剤

### 第二章 改良型 VEROS 法による銀ナノ粒子の合成における保護剤効果の検証

改良型 VEROS 法で使用する保護剤の吸着部位としてソルビトール基、アミノ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、エステル基をそれぞれ有し、共通の疎水性基(オレイル基)をもつ 5 種類の化合物を保護剤に選定し(Figure 1)、銀ナノ粒子を合成した。オレイン酸およびソルビタンモノオレートをを用いた場合には独立したナノ粒子を効率よく製造できた。一方で、オレイルアミンやオレイン酸メチルエステルおよびオレイルアルコールを用いた場合にはナノ粒子はほとんど合成できなかった。さらに、保護剤濃度に関する影響を調査した。保護剤濃度を増やすことによって粒子の凝集は抑えられたが、球形に近い粒子の大きさは変わらなかった。捕集液中の保護剤濃度は粒子の凝集性には影響を与えるが、粒子径を決める要因ではないことがわかった。

### 第三章 物理法と化学法で合成された銀ナノ粒子の比較

改良型 VEROS 法(物理法)および熱分解法(化学法)によって銀ナノ粒子を合成し、比較検討した。それぞれの手法で有効な保護剤が異なっていたが、オレイン酸はどちらの手法でも有効であった。それぞれの手法で合成された銀ナノ粒子について、オレイン酸の吸着状態をFT-IRを用いて分析したところ、明確な違いは観察されなかった。このことは、オレイン酸がナノ粒子に吸着する前にイオン化しているか否かにかかわらず、銀ナノ粒子表面上でのオレイン酸の吸着状態はほぼ同一であることを示している。

### 第四章 配位子交換による改良型 VEROS 法で合成された銀ナノ粒子への保護剤吸着力の比較

ナノ粒子表面に吸着した保護剤は、より強い吸着力をもつ保護剤に置き換わることが知られている。したがって、この配位子交換の進行を観察することで保護剤の吸着力を比較することが可能である。保護剤の物理的な吸着力を比較するために、粒子および保護剤の帯電やイオン化が極力起きないように実験系を構成した(Figure 2)。カルボキシ基をもつ保護剤同士(オレイン酸とオクタン酸)では相互に交換反応が進行することがわかった。一方で、オレイン酸からオレイルアミンへの交換反応はほとんど進まなかった。第三章の結果と照らし合わせると、改良型 VEROS 法において安定して銀ナノ粒子を製造するためには、アミノ基よりも粒子表面に対して物理的な吸着力が大きいカルボキシ基を有する保護剤の方が適していると言える。

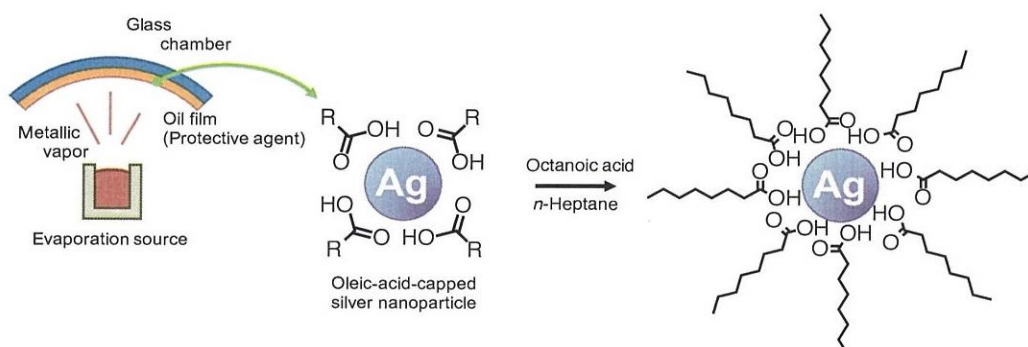


Figure 2. 改良型 VEROS 法で合成されたオレイン酸保護銀ナノ粒子のオクタン酸への配位子交換

### 結論

この研究では、改良型 VEROS 法を保護剤や金属原料をイオン化させずにナノ粒子を得る手法として採用した。この手法により極めて単純に、銀ナノ粒子表面への保護剤分子の物理吸着を調査できることがわかった。他の合成方法で有効な保護剤の結果と照らし合わせることで、保護剤吸着において物理吸着が支配的か議論でき、本手法は物理的な合成法における保護剤の選定に役立つ情報を与えるだろう。本研究で用いた手法は、銀に限らず多くの金属種とその保護剤に対しても応用できる可能性があることから、今後さらなる展開が期待される。

## 論文審査の結果の要旨

審査委員会を2月1日の公聴会後に開き、提出された学位論文について議論した。本論文は、プリント基板などの作製に使用される金属ナノ粒子インクの開発のために、改良型流動油面上真空蒸着法における保護剤の銀ナノ粒子表面への吸着に関して知見を得ることを目的として、銀ナノ粒子の合成法の改良、保護剤の濃度や構造が吸着に与える影響の検討、配位子交換による保護剤の吸着力の検討を行ったものをまとめたものである。内容に関しては既に掲載されている3報のジャーナル論文に基づいており、問題がなく、得られた結果に対して適切な議論がなされていると判断した。ただ、英文の書き方やタイプミスが指摘されたので、それに関して修正する必要がある。以上より、この研究は、金属ナノ粒子の合成の分野の発展に寄与するものであり、学位論文に値するものと結論づけた。

## 最終試験の結果の要旨

1月18日に審査委員全員による口頭試問(発表 30分, 質疑応答 60分)を行った。研究の目的, 意義, 結果, 考察について多くの質問がなされたが, 申請者は, 適切な回答および議論を行った。さらに, 2月1日に公聴会(講演 30分, 質疑応答 45分)を実施した。論文の内容および関連の事項に関する質問がなされ, 適切な回答および議論を行った。以上のことから, 審査委員会は, 最終試験合格に値すると結論した。

論文審査および最終試験の結果を総合し, 博士学位授与に値すると判断した。