

氏名	橋口 和弘
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	博甲第 8484 号
学位授与年月日	平成 30年 3月 23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	数理物質科学研究科
学位論文題目	形態制御金属ナノ粒子創生に向けた可視光照射クエン酸銀水溶液中の六角板銀ナノ粒子形成過程の解明

主査	筑波大学教授	工学博士	松石 清人
副査	筑波大学准教授	博士(農学)	辻村 清也
副査	筑波大学准教授	博士(工学)	近藤 剛弘
副査	筑波大学准教授	工学博士	谷本 久典

## 論 文 の 要 旨

通常バルクサイズの金属では可視光を反射し、特有の金属光沢を示す。しかし、そのサイズがナノメートルオーダーとなる金属ナノ粒子では、可視光域のあるエネルギー(波長)の光照射で自由電子の集団的運動による局在表面プラズモン共鳴が励起される。この局在表面プラズモン共鳴に起因して著しく強い光吸収や周辺での電場増強効果が生じることから、バイオマーカーや非線形光応答素子などへの応用が期待されている。球形の金属ナノ粒子では局在表面プラズモン励起の光エネルギーはほぼ自由電子密度で決まり、例えば直径数 $\sim$ 30nmの球形銀ナノ粒子では約3eVと粒径によらずほぼ一定で、紫光を強く吸収するためにそのコロイド水溶液は補色の黄色を呈する。ところが、その形状を板やロッド状と非球形とすることで、その光吸収エネルギーをほぼ可視光域に渡って制御することが可能となる。またエッジ部分での電場集中も球形の場合に比べて強くなるため、非球形金属ナノ粒子の作製及び応用に関する研究が盛んである。従来は、予め作製した球形金属ナノ粒子コロイド溶液に可視光を照射することで三角や六角の板状金属ナノ粒子の作製が多く報告されている。これに対して、著者が所属する研究室では世界に先駆けて、予め球形ナノ粒子を作製することなく含銀イオン水溶液に単色可視光照射を行うだけで、厚さ約8nm、辺長が25 $\sim$ 50nmの六角板銀ナノ粒子が形成されることを見出した。ここで、照射する光エネルギーにより辺長が決定されサイズ選択的に六角板が形成されること及び六角板形成のためにはある値以上の光照射量が必要なことは分かっているが、その形成機構の詳細については不明のままである。本研究は、形態制御した非球形金属ナノ粒子の形成技術確立に貢献するべく、種々の実験から可視光照射によるサイズ選択的な六角板銀ナノ粒子の形成機構の解明を目指したものである。

従来の研究から、六角板金属ナノ粒子の辺長サイズが照射光エネルギーに依存することが報告されて

いること、またその厚さはほぼ 8nm と同じであり辺長のみが異なってくること、さらには照射光エネルギーで局在表面プラズモン共鳴が励起されるようなサイズのナノ粒子が形成されることが報告されている。そこでこれらに着目し、局在表面プラズモン共鳴が励起されるサイズまでになると 2 次元的なナノ粒子成長が抑制されているとの仮説を立証するため、六角板銀ナノ粒子が形成され始めた直後にわずかにエネルギーの大きな単色光に切り替えて光照射を行うことで、辺長サイズの収縮・停滞を見出している。逆にわずかにエネルギー大きな光に切り替える実験からは、不連続な辺長の増大も観測している。これらの結果から、局在表面プラズモン共鳴が励起されるようになることで六角板の側面方向の成長が抑制され始めていることを明らかにしている。また、六角板銀ナノ粒子形成に光照射量にしきい値が存在することは、しきい値未満で何らかの前駆状態となっていることを示すが、吸光度分析や電子顕微鏡観察からは銀ナノ粒子の形成は確認されていない。そこで著者は水溶液状態でナノ粒子の数密度や形態が評価可能な X 線小角散乱測定から、光照射による水溶液状態変化及び銀ナノ粒子の形成状況について検証している。その結果、しきい値を超えた光照射により六角板銀ナノ粒子が形成され始め、ほぼ形態は変わらずその数密度が光照射量とともに増大していくことを明らかにしている。しきい値未満の光照射で球形銀ナノ粒子などの前駆体形成は見られなかったが、溶液組成を変化させたときの形成されるナノ粒子の形態及び量の調査から、ジアンミン銀とクエン酸との複合体形成が生じており、可視光による銀イオンの還元や銀ナノ粒子の板状成長に重要な役割を果たしていることを明らかにしている。また、バイオマーカーなどへの応用を鑑み、その継時安定性や生体中での安定性についても言及している。用いた水溶液系では未反応クエン酸銀の濃度が高く、そのままでは数日後にナノ粒子の形態や数密度に変化が見られるが、遠沈処理により未反応クエン酸銀を取り除くことで室内光下に1か月以上放置後も粒子形状や数密度に変化が見られないことを報告している。この遠沈処理溶液では、1.5mM 以下の食塩添加直後にはほとんど変化が見られないが、それ以上では六角頂点からの銀溶出による円板化やサイズ収縮することが示されている。遠沈処理溶液に六角板側面保護作用がある界面活性材の PVP を加えることで、さらに食塩添加に対する安定性が向上することも示されている。

これらの結果から、アンモニア添加した高濃度クエン酸銀水溶液中ではジアンミン銀とクエン酸の複合体が形成されることで可視光でも銀イオンの光還元が進行すること、さらにはクエン酸による(111)結晶面保護作用で二次元的に六角板成長する核の形成にも貢献していることを結論している。また、その六角板成長核が照射光エネルギーで局在表面プラズモン共鳴が励起される辺長サイズまでに成長すると、プラズモン共鳴により引き起こされる六角板周辺での電場集中で 2 次元成長が抑制され、サイズ選択的な六角板形成が実現されていると結論している。

## 審 査 の 要 旨

〔批評〕

バイオマーカーや非線形光学応答素子への応用が期待されている非球形金属ナノ粒子の形成過程について、従来とは異なる形成過程についてその機構解明を目指した研究である。そこで、審査委員会では非球形金属ナノ粒子の作製及びその形成過程に関する従来の研究と、本研究における六角板銀ナノ粒子作製技術の長所や相違点について説明を求めた。従来では球形ナノ粒子を出発物質として板状ナノ粒子形成が行われていたのに対して、本研究の作製技術ではイオン状態から直接的に六角板銀ナノ

粒子が形成できている点が異なり、その核形成成長過程の究明が研究課題であることが分かった。溶液濃度としきい値未満の光照射したクエン酸銀水溶液に対する X 線小角散乱測定解析と吸光度分析及び電子顕微鏡観察との実験との比較結果及び議論内容の妥当性について説明を求め、ジアミン銀とクエン酸の複合体が形成されることで可視光による銀イオン還元や六角板二次元成長が可能になることを提唱する独創的な成果であると判断した。さらに照射光切り替え実験結果では、エネルギーにより六角板の板方向へのサイズ成長あるいは収縮が明瞭に示され、局在表面プラズモン共鳴による光エッチング効果という新しい概念も提案されている。加えて、遠沈処理によりきわめて高い水中での安定性やある程度の塩素イオン耐性も示され、クエン酸保護六角板銀ナノ粒子応用への可能性を示すものと判断される。以上の質疑応答を通じて、本研究では非球形金属ナノ粒子の形成過程の核形成・成長及びサイズ決定機構を明らかにするとともに応用にも有用な成果が示されていることから、著者が博士(工学)として十分な資質を有すると結論した。

#### 〔最終試験結果〕

平成 30 年 2 月 9 日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

#### 〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。