

ナカシマ ユウキ

氏 名 中島 侑樹

学位の種類 博士（工学）

学位記番号 博第1133号

学位授与の日付 平成30年3月26日

学位授与の条件 学位規則第4条第1項該当 課程博士

学位論文題目 中空シリカナノ粒子の合成及び複合機能化
(Synthesis of hollow silica nanoparticles and the composite for functionalization)

論文審査委員 主査 教授 藤 正督
准教授 白井 孝
准教授 岩田 修一

論文内容の要旨

本論文は、中空シリカ粒子のナノ空間を利用した機能性粒子との複合化手法の確立を主軸に、微細なテンプレートの安定化手法、および機能性粒子の合成手法についてまとめたものである。各章は、次のように要約される。

第一章は序論であり、中空シリカ粒子の特性、既往の合成技術や応用研究について紹介した。本研究で着目した炭酸カルシウムテンプレート法、およびポリアクリル酸(PAA)/アンモニア(NH₄OH)エマルジョンテンプレート法の優位性を示し、本研究の目的を示した。

第二章では、非晶質炭酸カルシウム(ACC)粒子の安定化、および粒子上へのシリカシェル形成メカニズムを明らかとした。ACC をメタノール混合溶媒中で合成することにより、ACC がメタノールにより被覆され、ACC が安定化された。その後、シリカ源(TEOS)を添加することで、ワンポットで 20nm の中空シリカ粒子の合成に成功した。これは、塩基性の強いケイ酸イオンが ACC 表面のメタノールと交換吸着することで、シリカシェル形成中も粒子成長を抑制できるためだと明らかとした。

第三章では、高分子量の PAA を用いて PAA テンプレートを作製することで、均一な微細中空シリカ粒子を作製した。SAXS 分析により、高分子量の PAA を用いることで、PAA テンプレートが安定化していることが示された。安定化した PAA テンプレートを用いることで、20nm の均一な中空シリカ粒子が得られた。また、PAA テンプレートを中空粒子内に残存させ、炭化させることで炭素・中空シリカ複合粒子の作製を可能し、炭素の体積割合

を上昇させることでさらなる特性向上が可能であることを明らかとした。

第四章では、PAA テンプレートの PAA 濃度を調整し、中空シリカ粒子形成メカニズムを明らかとした。また、低濃度の PAA テンプレートを用いることで、20nm の均一な中空シリカ粒子の作製に成功した。 NH_4OH と相互作用した PAA はエタノールへ不溶となるため、PAA と NH_4OH の相互作用が増大することで、PAA テンプレートのエタノールに対する不溶性が向上し、安定化されたと考えられる。高濃度の PAA テンプレートでは、エタノールへの溶解性が向上することで、PAA テンプレートのエタノールへの溶解が示された。以上のことから、PAA テンプレートの安定化には、PAA と NH_4OH の相互作用が重要であり、PAA と NH_4OH の相互作用はエタノールへの不溶性に寄与していることを明らかとした。

第五章では、 NH_4OH の代わりにアミンを用いることで、強固な PAA テンプレートを形成させ、迅速な中空シリカ粒子の合成手法を確立した。分子内のアミン基が多い分子を用いることで、PAA がアミンにより架橋され、PAA テンプレートが安定化することで、迅速にシリカシェルが形成されることを明らかとした。また、疎水性の高いアミンを用いることで、テンプレート表面のアミン量が増大し、触媒性能が向上することを明らかとした。

第六章では、金イオンと相互作用した PAA をテンプレートとして用いることで、金ナノ粒子・中空シリカ複合粒子の簡便な作製手法を確立した。中空粒子の制限されたナノ空間で金イオンを反応させることで、良好な光学特性を示す金ナノ粒子を内包した中空シリカ粒子の形成を可能とした。また、金イオンの存在により PAA テンプレートが肥大化することを明らかとした。金イオンは NH_4OH よりも水和半径が大きいことから、金イオンと相互作用した PAA は緩い凝集を形成するためだと考えられる。以上のことから、対イオンの水和半径やイオンの価数により、PAA テンプレートサイズ制御が可能であると考えられる。

第七章では、中空シリカ粒子のナノ空間を利用した選択的な反応により、酸化亜鉛ナノ粒子・中空シリカ複合粒子の作製手法を確立した。中空シリカ粒子のナノ空間に反応溶媒を仕込み、外部溶液と反応させることで、シリカシェル細孔内での選択的な反応が可能であることを明らかとした。また、得られた酸化亜鉛粒子は高分散かつナノサイズであったことから、良好な光学特性を示した。ナノ粒子は歪んだ結晶構造を有しているため、良好な光学特性を示したと考え、高圧力を印加し酸化亜鉛の結晶を歪ませることで光学特性の向上を試みた。その結果、可視光領域で触媒性能を発現する酸化亜鉛の作製に成功し、特性向上には結晶の歪みが重要であることを明らかとした。

以上のように、本論文は、表面被覆による ACC ナノ粒子の安定化、およびゲル構造の制御によるナノ PAA ゲルの安定化を可能とした。さらに、金属イオンと PAA との相互作用の利用や、中空粒子ナノ空間を利用した選択的な反応手法を提案することで、複合機能粒子の簡便な合成手法を確立した。本研究は、金ナノ粒子や酸化亜鉛ナノ粒子に留まらず、他の金属や酸化物との複合粒子の作製も可能な手法であると考えられ、新たな複合粒子の作製手法として期待できると考えている。

論文審査結果の要旨

中空粒子は、粒子内部に空洞を有する固体/気体コンポジット粒子であり、特異的な優れた特性を発現する。さらに、空洞内に機能性粒子を保持することで、中空粒子の複合機能化が可能である。本研究では、中空シリカ粒子のナノ空間を利用した機能性粒子との複合化手法、およびナノ空間を機能性粒子の反応場として利用するため、微細なテンプレートの安定化手法について提案されていた。

第一章では、中空シリカ粒子の特性、既往の合成技術や応用研究について紹介され、中空シリカ粒子と機能性粒子との複合機能化の有用性が強く示されている。

第二章では、非晶質炭酸カルシウム粒子の安定化、およびそれらを用いた微細中空シリカ粒子の作製を行っている。炭酸カルシウムをメタノール混合溶媒中で合成することにより、非晶質炭酸カルシウムがメタノールにより被覆され、安定化されることが示されている。また、シリカシェル構築が表面の吸着メタノールとの高官吸着により進行することで、安定して中空シリカ粒子が形成可能であると示されている。

第三章では、高分子量のポリアクリル酸(PAA)を用いてPAAテンプレートを作製することで、均一な微細中空シリカ粒子を作製している。高分子量のPAAにより作製されたPAAテンプレートを用いることで、20nmの均一な中空シリカ粒子が得られている。また、PAAテンプレートを中空粒子内に残存させ、炭化させることで炭素-中空シリカ複合粒子の作製を可能し、炭素の体積割合を上昇させることでさらなる特性向上が可能であることを明らかとされている。

第四章では、PAAテンプレートのPAA濃度を調整し、中空シリカ粒子形成メカニズムが明らかとされている。実験結果から、PAAテンプレートの安定化には、PAAとアンモニアの相互作用が重要であり、PAAとアンモニアの相互作用はエタノールへの不溶性に寄与していることを明らかとしている。

第五章では、テンプレート安定化のためアミンを用いている。分子内のアミン基が多い分子を用いることで、PAAがアミンにより架橋され、PAAテンプレートが安定化することで、迅速にシリカシェルが形成されることを明らかとしている。また、疎水性の高いアミンを用いることで、テンプレート表面のアミン量が増大し、触媒性能が向上することを明らかとしている。

第六章では、金イオンと相互作用したPAAをテンプレートとして用いることで、金ナノ粒子-中空シリカ複合粒子の簡便な作製手法を確立している。中空粒子の制限されたナノ空間で金イオンを反応させることで、良好な光学特性を示す金ナノ粒子を内包した中空シリカ粒子の形成を可能としている。

第七章では、中空シリカ粒子のナノ空間を利用した選択的な反応により、酸化亜鉛ナノ粒子-中空シリカ複合粒子の作製手法を確立している。さらに、得られた複合粒子は良好な光学特性を示している。得られた知見を基に、高圧力を印加し酸化亜鉛の結晶を歪ませることで光学特性の向上を試みている。その結果、可視光領域で触媒性能を発現する酸化亜鉛の作製に成功している。

現在、貴金属などの希少元素使用を低減する働きが大きくなっている。本研究は、希少元素を用いず、構造制御をするだけで高機能を付与できる本手法の意義は大きい。以上より、本論文は、博士(工学)の学位授与に相当する内容であると認められる。