

学 位 論 文 題 名

# Studies on Hybrid Colloidal Particles with Eccentric Structures: Synthesis, Characterization and Application to Fabrication of Functional Materials

(偏心構造をもつハイブリッドコロイド粒子の調製, 構造・特性解析および機能材料への応用に関する研究)

## 学位論文内容の要旨

粒径がおよそ1 nmから1  $\mu$ mの微粒子 (コロイド粒子) は、材料化学、応用光学、流体力学などの分野でさかんに研究が行われており、触媒、バイオセンシング、塗料、データ記憶など様々な分野で工業的に利用されている。例えば、微粒子表面を反応場として用いる固体触媒は、反応後の分離・回収・再利用が容易であることから、「グリーンケミストリー」を指向した化学反応系設計のための材料として注目されている。

微粒子を用いた様々なアプリケーションにおける新規な機能を獲得するため、個々の微粒子の構造・表面組成を制御する研究が盛んである。なかでも、等方的である球状粒子の一部分のみに化学的に異方性を与える手法の開発は、最も基本的な課題でありながら、これまで報告されているものはその二次元的手法や容易ではない調製条件から、機能材料を作製できるほど十分な量を得られるものがほとんどなかった。

本論文は、以上述べた背景に基づいて行った「シリカ表面への異方的金ナノ粒子の担持を利用するヘテロダイマー粒子調製法の開発」ならびに「偏心構造をもつ金属-ポリマーハイブリッドコロイド粒子調製法の開発と機能材料への応用」に関する研究成果を第2章から第4章にまとめたものであり、緒言を述べた第1章と結論を述べた第5章を加えた構成となっている。

第1章では、研究の背景と概要について述べている。

第2章では、シリカ粒子表面に異方的に金粒子を結合させ、その金粒子を粒子間相互作用サイトとして用いることにより、シリカ粒子同士が方向選択的に結合したヘテロダイマー粒子を調製した。調製方法は、まず「アミノ基により表面修飾されたシリカ大粒子」を「カルボキシアニオンにより安定化された金粒子」により被覆し、これと「チオール基により表面修飾されたシリカ小粒子」とを結合させ、「大小のシリカ粒子による集合体」を作製した。この集合体を水酸化ナトリウム水溶液で処理することにより、大粒子-小粒子間の静電氣的結合のみを選択的に切断し「異方性シリカ粒子」を作製、こ

の粒子と「アミノ基により表面修飾されたシリカ中粒子」とを結合させ「ヘテロダイマー粒子」を得た。このヘテロダイマー粒子は、二種類のシリカ粒子が金粒子により連結された構造をもち、これまでに報告されているようなSnowman型粒子やダンベル型粒子とは異なるものである。本調製法は、溶液中での攪拌により三次元的に行われるため、大量合成への展開が可能であり、また、用いるシリカ粒子の混合比および粒径比を変化させることにより、意図した複数方向への異方性を導入することができる。さらに、表面修飾が可能な微粒子であれば、どのようなものに対しても原理的に適用できると考えられる。ハイブリッド材料などの新たな特性を有する機能材料の作製につながると期待される。

第3章では、金属コロイドの存在下におけるスチレンの沈殿重合により、偏心構造をもつ金属-ポリマーハイブリッドコロイド粒子を調製した。金属粒子（無機物質）とポリマー粒子（有機物質）は通常の方法では結合させることができないが、重合開始から数分後に金属コロイド溶液を導入することにより、これを実現できることを見出した。重合の初期段階において「ポリスチレンのオリゴマー」と「金属粒子の安定剤」とが置換され、金属粒子上にポリスチレンが成長すると考えられる。得られたハイブリッド粒子は大きさの揃った球状粒子であり、それぞれの表面に一個の金属粒子が接合していた。本調製法は溶液中での攪拌により三次元的に行われ、また高収率かつ容易な方法であり大量合成が可能であるし、小分子により安定化された金属コロイドであれば様々な種類・サイズに適用できる。さらに、架橋剤の濃度を変えればハイブリッド粒子内部における金属粒子の位置を変化させることも可能である。異方性粒子並びにハイブリッド粒子の調製に関するこれまでにない新しい知見が数多く得られた。

第4章では、第3章において調製した偏心構造をもつ金-ポリスチレンハイブリッドコロイド粒子を用いてフォトニック結晶を作製し、その特性を評価した。作製したフォトニック結晶から得られた透過スペクトルには「金粒子の局在表面プラズモン共鳴に由来するピーク」および「金-ポリスチレンハイブリッドコロイド粒子による面心立方格子構造からのフォトニックバンドギャップに由来するピーク」が現れた。これらのピークは、ハイブリッド粒子から得られた吸収スペクトルおよびフォトニック結晶から得られた反射スペクトルのピークと対応した。また、フォトニック結晶中における各ハイブリッド粒子の金粒子の配向はランダムであり、得られたフォトニック結晶はその内部すべての方向に対して非対称性を有した。コロイド粒子による3次元フォトニック結晶へ非対称性を導入できることを示唆した。

第5章では、研究のまとめと結論について述べている。これまで、異方性粒子の調製法には、その二次元的手法などのため、機能材料の合成に利用できるほど十分な収量を得られるものがほとんどなかったのに対し、本論文における調製法では、溶液中での攪拌により、三次元的に一度に多数の粒子に異方性を導入可能である。さらに、実際に調製した異方性粒子を用いて新たな特性を有する機能材料の開発をできることを示した。本論文の研究成果は、異方性粒子の研究分野のみならず、ナノメートルあるいはサブマイクロメートルのスケールにおいて新規構造を作製するために応用できるものであり、

光触媒・太陽電池・燃料電池などをはじめとする環境・エネルギー材料の発展へとつながるものである。

# 学位論文審査の要旨

|    |     |    |    |
|----|-----|----|----|
| 主査 | 教授  | 大谷 | 文章 |
| 副査 | 教授  | 島津 | 克明 |
| 副査 | 教授  | 田中 | 俊逸 |
| 副査 | 准教授 | 阿部 | 竜  |

## 学位論文題名

### Studies on Hybrid Colloidal Particles with Eccentric Structures: Synthesis, Characterization and Application to Fabrication of Functional Materials

(偏心構造をもつハイブリッドコロイド粒子の調製、構造・特性解析および機能材料への応用に関する研究)

粒径がおよそ1 nmから1  $\mu$ mの微粒子(コロイド粒子)は、材料化学、応用光学、流体力学などの分野でさかんに研究が行われており、触媒、バイオセンシング、塗料、データ記憶など様々な分野で工業的に利用されている。例えば、微粒子表面を反応場として用いる固体触媒は、反応後の分離・回収・再利用が容易であることから、「グリーンケミストリー」を指向した化学反応系設計のための材料として注目されている。微粒子を用いた様々なアプリケーションにおける新規な機能を獲得するため、個々の微粒子の構造・表面組成を制御する研究が盛んである。なかでも、等方的である球状粒子の一部分のみに化学的に異方性を与える手法の開発は、最も基本的な課題でありながら、これまで報告されているものはその二次元的手法や容易ではない調製条件から、機能材料を作製できるほど十分な量を得られるものがほとんどなかった。本研究では、以上述べた背景にもとづいて、「シリカ表面への異方的金ナノ粒子の担持を利用するヘテロダイマー粒子調製法の開発」ならびに「偏心構造をもつ金属-ポリマーハイブリッドコロイド粒子調製法の開発と機能材料への応用」に関する研究を行った。

まず、シリカ粒子表面に異方的に金粒子を結合させ、その金粒子を粒子間相互作用サイトとして用いることにより、シリカ粒子同士が方向選択的に結合したヘテロダイマー粒子を調製した。本調製法は、溶液中での攪拌により三次元的に行われるため、大量合成への展開が可能であり、また、用いるシリカ粒子の混合比および粒径比を変化させることにより、意図した複数方向への異方性を導入することができる。さらに、表面修飾が可能な微粒子であれば、どのようなものに対しても原理的に適用できると

考えられる。ハイブリッド材料などの新たな特性を有する機能材料の作製につながると期待される。

つぎに、金属コロイドの存在下におけるスチレンの重合により、偏心構造をもつ金属-ポリマーハイブリッドコロイド粒子を調製した。金属粒子（無機物質）とポリマー粒子（有機物質）は通常の方法では結合させることができないが、重合開始から数分後に金属コロイド溶液を導入することにより、これを実現できることを見出した。重合の初期段階において「ポリスチレンのオリゴマー」と「金属粒子表面の安定剤」とが置換され、金属粒子上にポリスチレンが成長すると考えられる。得られたハイブリッド粒子は大きさの揃った球状粒子であり、それぞれに一個ずつの金属粒子が偏心した状態で内包されていた。本調製法は溶液中での攪拌により三次元的に行われ、また高収率かつ容易な方法であり大量合成が可能であるうえ、小分子により安定化された金属コロイドであれば様々な種類・サイズに適用できる。さらに、架橋剤の濃度を変えればハイブリッド粒子内部における金属粒子の位置を変化させることも可能である。異方性粒子ならびにハイブリッド粒子の調製に関するこれまでにない新しい知見が数多く得られた。

さらに、調製した偏心構造をもつ金-ポリスチレンハイブリッドコロイド粒子を用いてフォトニック結晶を作製し、その特性を評価した。作製したフォトニック結晶から得られた透過スペクトルには「金粒子の局在表面プラズモン共鳴に由来するピーク」および「金-ポリスチレンハイブリッドコロイド粒子による面心立方格子構造からのフォトニックバンドギャップに由来するピーク」が現れた。これらのピークは、ハイブリッド粒子から得られた吸収スペクトルおよびフォトニック結晶から得られた反射スペクトルのピークと対応した。また、フォトニック結晶中における各ハイブリッド粒子の金粒子の配向はランダムであり、金粒子のみについて見ればアモルファス状態にあった。異方性粒子を用いた特異構造粒子集合体の作製を実現した。

以上のとおり、これまで、異方性粒子の調製法には、その二次元的手法などのため、機能材料の合成に利用できるほど十分な収量を得られるものがほとんどなかったのに対し、本研究における調製法では、溶液中での攪拌により、三次元的に一度に多数の粒子に異方性を導入可能である。さらに、実際に調製した異方性粒子を用いて新たな特性を有する機能材料を開発できることを示した。本研究成果は、異方性粒子の研究分野のみならず、ナノメートルあるいはサブマイクロメートルのスケールにおいて新規構造を作製するために応用できるものであり、光触媒・太陽電池などの環境・エネルギー材料の発展へとつながるものである。

審査委員一同は、これらの成果を高く評価し、また研究者として誠実かつ熱心であり、大学院博士課程における研鑽や修得単位などもあわせ、申請者が博士（環境科学）の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。