HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Direct Synthesis of Nanosized Liquid Metal Particles and Their Conversion into Noble Metal and Semiconductor Nanoparticles [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	須藤, 慎也
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第12782号
Issue Date	2017-03-23
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/65464
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Shinya_Sudo_abstract.pdf, 論文内容の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称　博士（理学）　氏名　須藤　慎也

学 位 論 文 題 名

Direct Synthesis of Nanosized Liquid Metal Particles and Their Conversion into Noble Metal and Semiconductor Nanoparticles

（液体金属ナノ粒子の直接合成と貴金属及び半導体ナノ粒子への変換）

金属および半導体ナノ粒子は、1〜100 nm 程度の大きさの結晶または非晶質の無機材料であり、多くの科学者が過去 20 年間にこの分野に参入し、目覚しい進歩を遂げた。1990 年代前半に、金属や半導体ナノ粒子の合成法のブレークスルーがあり、それを契機に、物性解明、集合体形成、触媒や生体への応用などの研究が世界中で急速に拡大した。近年になってナノメートル領域の粒子に特有の構造や物性、化学反応性が次々と発見されている。これまでに様々な金属および半導体ナノ粒子の合成方法が開発されており、それらは主にボトムアップ的な手法である。液相還元法を中心とするボトムアップ的な手法は、サイズ、形状および組成を制御したナノ粒子の合成を可能にした。しかしながら、核生成と核成長はボトムアップ的な手法の共通プロセスであり、これらの条件最適化は単純ではない。従って、従来の方法では容易に作製することが困難なナノ構造が数多く存在するのが現状である。今、単分散かつ安定な金属および半導体ナノ粒子の新規かつ再現可能な合成方法の開発が必要とされている。本学位論文では、核形成および核成長の両プロセスを経ない新規アプローチによる金属および半導体ナノ粒子の合成を目的とした。

本論文は第一章の緒言、及び第五章の結言を含む五つの章で構成される。第一章では、金属および半導体ナノ粒子の合成法と応用について議論し、本研究の位置付けを明らかにした。さらにナノエマルションと液体金属材料に視野を広げ、これらを組み合わせた新規な金属ナノ粒子の合成法の開発およびその応用展開について提案した。具体的には、(1) 超音波処理法による液体金属ナノ粒子の直接合成、さらには (2) 液体金属ナノ粒子を前駆体とした酸化還元反応による貴金属ナノ粒子の合成、(3) 焼成による液体金属ナノ粒子の半導体ナノ粒子への変換といった金属及び半導体ナノ粒子の新たな合成法の提案である。

第二章では、液体金属、溶媒および界面活性剤の三成分系に超音波を照射することにより、単分散なガリウムナノ粒子（**GaNPs**）の合成に成功した (図 1)。得られた粒子は、室温で液体状態を維持し、酸化皮膜および界面活性剤により安定であった。これらの粒子サイズの制御は、超音波処理条件および界面活性剤の種類を変えることによって可能であった。さらに、表面プラズモン共鳴に由来する特異な吸収ピーク

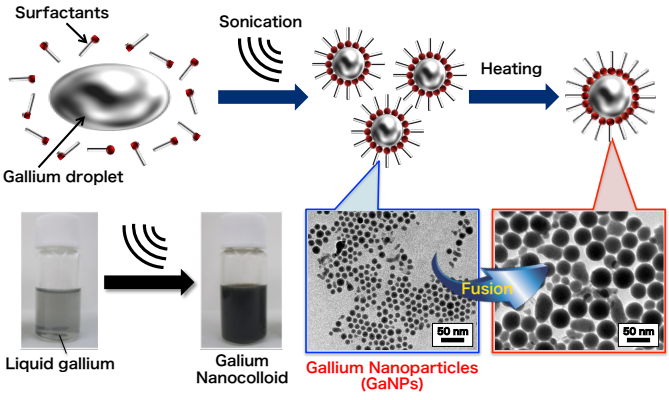

図 1. GaNPs の作製及び融合挙動の概念図と TEM 像.

が深紫外（DUV）領域に出現することが明らかとなった。また、低分子界面活性剤で安定化された **GaNPs** 分散液を加熱すると、粒子間の凝集および融合が生じ、**GaNPs** の粒径が増大するといった現象を見出した。一般的な金属ナノ構造体は一旦粒子が形成されると、その形状及びサイズを維持することから、融合挙動は液体ガリウムに特有であると言える。従って、**GaNPs** 分散溶液が金属ナノコロイド及びエマルションの両方の特性を有することは非常に興味深いものであった。DUV 領域での吸収および融合挙動を示す金属ナノ構造は非常に珍しく、UV 光吸収材料、新規プラズモニック材料、およびソフトかつフレキシブルなナノ材料への応用が期待される。

第三章では、貴金属塩溶液を **GaNPs** 分散液に添加することで、酸化還元プロセスを介したガルバニック置換反応により Au、Ag、Pd 等の貴金属ナノ粒子（**MNPs**）を合成した（図 2）。得られた **MNPs** の粒径は元の **GaNPs** の粒径を反映しており、**GaNPs** の粒径の制御は、様々なサイズの **MNPs** の合成を可能とした。また **MNPs** は従来手法によって調製されたものと同様に、各金属の表面プラズモン共鳴に由来する吸収を示した。従来のガルバニック置換反応は金属ナノ粒子の表面を制御するためにのみ用いられてきたが、液体金属の特性により金属ナノ粒子の構造全体を制御するといったガルバニック置換反応の応用範囲を大幅に拡大した。本手法は、様々な金属ナノ構造体を構築するための強力な手法となりうると考えられる。

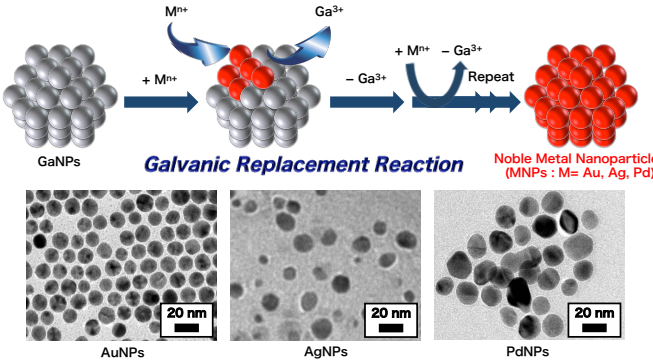

図 2. ガルバニック置換反応による **MNPs** の作製概念図と TEM 像.

第四章では、**GaNPs** の焼成により球状かつ単結晶の β-Ga_2O_3 ナノ粒子（**GONPs**）の合成を達成した（図 3）。単結晶の β-Ga_2O_3 ナノ構造体の作製は結晶成長の制御が必要となるため、球状の β-Ga_2O_3 ナノ構造体を作製することは困難であった。今回、球状およびサイズが制御された **GaNPs** を前駆体として利用することで **GONPs** の作製を可能にした。また、シリカ被覆により **GONPs** の凝集や形状変化を引き起こすことなく、球形を維持できることが明らかとなった。作製した **GONPs** は青色発光し、量子サイズ効果に由来するバンドギャップのシフトを示した。さらに MCM-41 に担持した **GONPs** は、Friedel-Crafts 型ベンジル化反応の触媒として機能することが明らかとなった。本章は β-Ga_2O_3 の量子サイズ効果を明らかにした最初の例であり、**GONPs** の LED 蛍光体、光電子デバイス、担持型触媒等への応用が期待される。

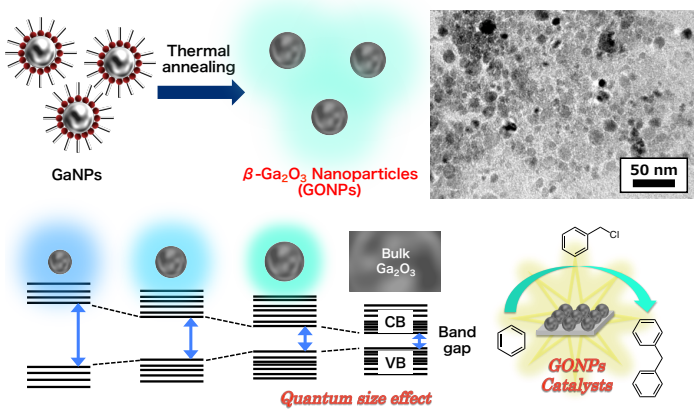

図 3. GONPs の作製、量子サイズ効果及び触媒反応の概念図と TEM 像.

第五章では、第二章から第四章で合成した金属及び半導体ナノ粒子とそれらの合成法についてまとめた。本論文で提案した合成法は、従来の核生成および核成長のプロセスを必要とせず、合成が困難であった金属ナノ粒子の合成を可能にする新たなアプローチである。本手法は、新規ナノマテリアルの開発だけでなく、幅広い分野での様々な応用を可能にすることが期待される。