



Title	Use of Coated Electrode in Microwave-Induced Plasma-in-Liquid Process to Synthesize Metal Nanoparticles [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	Cempel, David
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第13202号
Issue Date	2018-03-22
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/69934
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	David_Cempel_review.pdf, 審査の要旨



学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士 (工学) 氏名 David Cempel

審査担当者 主 査 教 授 米澤 徹
 副 査 教 授 橋本 直幸
 副 査 准教授 池田 賢一

学位論文題名

Use of Coated Electrode in Microwave-Induced Plasma-in-Liquid Process to Synthesize Metal Nanoparticles

(金属ナノ粒子を合成するために用いられるマイクロ波液中プラズマ法におけるコート電極の利用に関する研究)

金属ナノ粒子は、バルクとも原子とも異なる興味深い特性を示す材料として知られ、ユニークな光学的、電気的、触媒的特性を示すものとして期待されている。また、電子部品材料、光動力的反応の材料、ドラッグデリバリー、センサー・プローブ、バイオ材料など幅広い分野に応用されており、こうした金属ナノ粒子のグリーン合成は非常に強い興味を持たれている。

マイクロ波液中プラズマ法は、こうした金属ナノ粒子や合金ナノ粒子のグリーン合成に有効な手段であると考えられている。マイクロ波をエネルギー源とすることでプラズマ発生用電極を反応液中に露出することなく、ステンレスなどの金属をイットリア (Y_2O_3) でコートした状態の電極を用いることが可能であると考えられる。このため、反応溶液にコンタミネーションを含ませることなく、また、還元剤としてアルコールや水素化ホウ素ナトリウム、ヒドラジンやポリオールなどを含ませなくともナノ粒子の合成が可能となっており、環境により適した金属ナノ粒子合成手法となりうる。マイクロ波をエネルギー源とする非平衡プラズマは減圧状態でうまく点火することができ、水分子を分解して反応性の高い分解生成物を発生させる。それは水和電子や水素ラジカルであり、容易に金属イオンを金属原子に還元してくれる。ナノ粒子の大きさやその分布、組成などは、合成条件の制御、例えば、pH や原料、保護剤の制御によって可能となる。

本論文は5章から構成される。

第1章では、本研究で取り扱う、金属ナノ粒子の詳細や、マイクロ波液中プラズマ法やその反応装置系、コート電極、プラズマによる還元メカニズムなどの一般的な序論を述べたのち、本研究の着手に至った背景や研究の目的、本研究の位置づけを明らかにした。

第2章では、L-アルギニンを生分解性リガンドとして用い、 Y_2O_3 コート電極を用いたマイクロ波液中プラズマ法による金ナノ粒子の合成法について検証し、合成時の反応溶液の pH が金ナノ粒子の生成に与える影響について議論した。金属ナノ粒子合成における Y_2O_3 コート電極のメリットについて論述した。また、本手法により高い純度を持つ金ナノ粒子が得られたが、pH が 3.5 から 12.0 の間において大きな粒子と小さな粒子のバイモーダルな粒径分布を示した。pH=6.0 と 12.0 では、小さな粒子の存在が非常に大きかったが、pH=3.5 においては大きな粒子が目立った。これは pH の違いによる金イオンの還元速度の違いによるものであると結論付けた。

第3章では、マイクロ波液中プラズマ法による銀ナノ粒子の合成について検討・議論した。銀ナ

ノ粒子は、プラズモン吸収による高い光学特性、抗菌性などが有効なナノ粒子である。小さな銀ナノ粒子が高い抗菌性を示しうるが、均一粒径をもつ銀ナノ粒子のグリーン合成は強い興味を持たれている。一般にこうした小さな金属ナノ粒子は高い表面エネルギーから凝集することが知られている。本研究では、L-アルギニンを保護剤として、硝酸銀・アンモニア銀錯体からのマイクロ波液中プラズマ法による銀ナノ粒子の合成を行った。L-アルギニンは金同様、生体関連分子の一つとして選んだ。L-アルギニンの存在がナノ粒子の粒子径に大きな影響を与えることが分かった。また、銀アンモニア錯体を用いれば粒子径の揃ったナノ粒子が得られている。そして、FT-IR の検証結果から、L-アルギニンが銀ナノ粒子に効率よく配位していることを明らかとした。また、三角形、六角形の単結晶銀粒子が得られたが、こうした構造が得られる機構について論述した。

第4章では、バイオセンシング材料として有効と思われる金・銀合金ナノ粒子をマイクロ波液中プラズマ法によって合成し、その可視光消光特性について検討した。金属源として、塩化金酸と銀アンモニウム錯体を用いて反応条件としてアルカリ性 pH=11 を選択した。これによって反応時においては、塩化銀が発生せず、還元はスムーズに進行し、金・銀合金ナノ粒子をマイクロ波液中プラズマ法によって得ることができた。反応時間は2時間20分程度であった。金属源の混合比の制御でナノ粒子の元素比をコントロールできることが分かった。合金化については、STEM に付属する EDX で検証した。反応途中では先に金が還元され、銀がそののち還元されていることが分かった。そして、反応開始後1時間ぐらいから合金化と銀ナノ粒子の発生となっていることが分かった。驚くべきことに合金ナノ粒子は保護剤を添加しなくとも安定に分散していることが明らかとなった。

最後に第5章では、第1章から第4章までで得られた主な知見をまとめて論文の総括とした。

これを要するに、本学位論文では、これまで実現されなかったイットリア (Y_2O_3) でコートされた電極を用い、マイクロ波液中プラズマ法による金、銀、金・銀合金ナノ粒子の合成を可能とした。こうした金属酸化物コート電極での液中でのプラズマ生成はマイクロ波を用いた場合のみ可能である。また、その際に、小さなアミノ酸分子である L-アルギニンが有効な保護剤であること、pH 制御がナノ粒子の構造制御に役立つこと、さらには、金・銀合金ナノ粒子も金属酸化物コート電極を使用したマイクロ波液中プラズマ法で合成でき、合金ナノ粒子は保護剤なくとも安定に分散することを見出した。これにより貴金属ナノ粒子分野を中心とする材料工学分野への貢献するところ大きいと考えられる。よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格があると認める。