

## 論文内容の要旨

本論文は、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ および $(\text{COOH})_2$ 浴中でアノード酸化を行って得た、10 nm程度の細孔径を有する多孔質Alアノード酸化皮膜の細孔中でAu、Ag単独ナノロッド、AuAg合金ナノロッドおよびAu-Agハイブリッドナノロッドを電析させ、皮膜のマルチカラー化を検討するとともに、その皮膜を溶解して作製したナノロッドサスペンションの光学特性を調べた結果を、4章に分けてまとめたものである。

第1章では、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中、直流定電流電解でAlをアノード酸化し、厚さ10  $\mu\text{m}$ の多孔質Alアノード酸化皮膜を形成させたのち、 $\text{HAuBr}_4$ および $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ 水溶液中で交流定電圧電解を行い、AuおよびAg単独系のナノロッド電析皮膜の色彩特性を調べ、さらに、これらの水溶液中で交互に交流定電圧電解を $n$ 回繰り返して、これらを交互に電析させる方法について検討した結果をまとめている。

AuおよびAg単独ナノロッドが電析した皮膜のUV-vis吸収スペクトルを測定した結果から、電解時間を変化させても、Au、Agのプラズモン吸収のピーク位置は変化しないことを確認し、その理由として、電析貴金属ナノロッドはAlアノード酸化皮膜をテンプレートとして粒成長しているため、ナノロッドの短径が変化しないことをあげている。また、AuとAgを交互に電析させたものは、これらが交互に接合したAu-Agハイブリッドナノロッドとなっていることを見いだしている。このハイブリッドナノロッドが電析した皮膜のUV-vis吸収スペクトルの測定結果とTEM観察の結果とから、ナノロッドのアスペクト比が10以上であったため、長軸に起因するプラズモン吸収はみられないが、AuおよびAgの短軸に起因するプラズモン吸収と、アノード酸化皮膜の光の干渉に基づくスペクトルを観測している。単一金属系で電解着色した皮膜の色彩は、Au単独では赤色、Ag単独では黄色であったが、ハイブリッドナノロッドを電析させた皮膜は、これらの色彩範囲内でほぼ自由に色彩調整できることを明らかにしている。この皮膜の色彩制御は、 $n$ と電解時間の比率を変化させることによって可能であり、これは、これらが変化するとプラズモン吸収の強度比も変化することにあるとしている。

しかし、この方法で黄色ー橙色ー赤色の皮膜を得るためには、 $\text{HAuBr}_4$ 浴と $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ 浴の2つの電解浴を必要とし、かつ、それぞれの電解浴での電解条件を別々に制御する必要がある。

他方、AuAg合金ナノ粒子のプラズモン吸収は合金比率を変化させると、その最

氏名	やす い あき ひと 安 井 晃 仁
学位の種類	博 士 (工学)
学位記番号	工 第 1 6 2 号
学位授与の日付	平成 18 年 3 月 22 日
学位授与の要件	学位規程第 4 条第 1 項該当
学位論文題目	貴金属ナノロッドの電析による多孔質アルミニウムアノード酸化皮膜のマルチカラー化と異種貴金属接合型ハイブリッドナノロッドの作製
論文審査委員 (主 査)	教授 伊 藤 征 司 郎
(副主査)	教授 藤 原 尚
(副主査)	教授 多 田 弘 明

大吸収波長もAuとAgのそれぞれの最大吸収波長間でシフトすることが知られている。また、AuAg合金を電析させる場合、 $\text{Ag}^+$ イオンが金酸 ( $\text{HAuX}_4$ 、X:ハロゲン元素) の $\text{X}^-$ イオンと浴中で反応し、難溶性の $\text{AgX}$ が生成するため、めっきの分野では、一般に $\text{KAu}(\text{CN})_2$ - $\text{KAg}(\text{CN})_2$ 混合浴が用いられている。しかし、シアン化物は猛毒であるため、シアン化物を含まない電解浴を用いる必要がある。

以上の観点から、第2章では、1つの電解浴で第1章と同様の着色皮膜を得ることを目的として、 $\text{HAuBr}_4$ - $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ - $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 混合浴中で電析を行った結果をまとめている。

AuとAgはアノード酸化皮膜の細孔中に合金ナノロッドとして電析することを見だし、AuとAgの電析比率の制御は、電解浴中の $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ イオンと $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ イオンの濃度比を変化させることによって可能であることを確認している。また、AuAg合金が電析した皮膜の色彩は、AuとAgの合金比率が変化するとプラズモン吸収の吸収波長が変化するため、Au-Agハイブリッドナノロッドが電析した皮膜と同様の黄色-橙色-赤色となり、合金化することにより、目的を達成している。

光の干渉作用に基づくスペクトルの振幅の周期(間隔)は、皮膜の膜厚によって変化し、膜厚を厚くすると短くなり、薄くすると長くなることが知られている。また、光の入射角が変化すると、光学膜厚が変化するため、この場合も周期が変化する。このことは、アノード酸化皮膜の膜厚を可視光領域に1個-3個程度の吸収ピークをもつと考えられる500 nm以下の薄膜にすると、見る角度によって色彩が変化するフリップフロップ現象の発現が期待できることを示唆している。

そこで、第3章では、0.3M  $(\text{COOH})_2$ 水溶液中でアノード酸化を行って作製した300 nmの厚さの多孔質アノード酸化皮膜に対して、 $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ 浴あるいは $\text{HAuBr}_4$ 浴中で交流電解を行い、見る角度によって色彩が異なる皮膜の作製を試みた結果をまとめている。

多孔質薄膜にAgおよびAuの単独ナノロッドを電析させると、両者とも期待通り明確なフリップフロップ現象が発現することを見だししている。これらのナノロ

ッドの短軸径は、アノード酸化皮膜を基板としているため、細孔径と同じ約10 nmであったが、長軸は電解時間により10~70 nmの範囲で変化した。このフリップフロップ現象は、ナノロッドが電析することによる光の干渉に基づくスペクトルの振幅の顕著な増大と、ナノロッドのアスペクト比によるプラズモン吸収の変化に起因することを見だししている。皮膜の色彩は、ナノロッドのアスペクト比を変化させることによって制御でき、光の入射角によって、Agナノロッドが電析した皮膜では黄色-緑色の、Auナノロッドが電析した皮膜では赤色-青緑色の範囲で変化する。

第1章および2章で作製したナノロッドは、アスペクト比が10以上であったため、可視光領域に長軸に起因するプラズモン吸収は観測されなかった。また、第3章で作製した皮膜の細孔中に電析したナノロッドのアスペクト比は7以下ではあったが、皮膜の干渉に基づくスペクトルによって長軸に起因するプラズモン吸収を明確に確認することができなかった。

そこで、これを明確にするため、第4章では、第3章と同一のアノード酸化皮膜をテンプレートとして、Au、Ag単独ナノロッドおよびAu-Agハイブリッドナノロッドを電析させ、これらの電析粒子の形状におよぼす電解条件の影響を調べたのち、テンプレートを溶解してナノロッドサスペンションを作製し、このものの光学特性を調べた成果をまとめている。

浴電圧が高くなると電析粒子のアスペクト比は小さくなる傾向がみられた。また、浴電圧を6.0 Vとして作製した各ナノロッドについて、サスペンション状態での光学特性を調べたところ、単独系では、ロッドのアスペクト比が大きくなると、短軸に起因するプラズモン吸収はわずかではあるがブルーシフトし、長軸に起因するプラズモン吸収は大きくレッドシフトすることを確認している。しかし、ハイブリッド系では、短軸に起因するプラズモン吸収のシフトの傾向は各単独系のものと同じであったが、AuとAgの長軸に起因するプラズモン吸収は、これらが別々に現れるのではなく、1つのブロードなピークとなって現れることを見だししている。

## 論文審査結果の要旨

Alを $\text{H}_2\text{SO}_4$ や $(\text{COOH})_2$ などの酸性水溶液中でアノード酸化すると、電解条件により10 nm程度の細孔径を有する多孔質酸化皮膜が形成される。この多孔質Alアノード酸化皮膜の着色法の1つに皮膜の細孔中にNi、Co、Snなどの金属を電析させる方法があり、主にアルミサッシなどの建材分野で多用されている。しかし、この電解着色法で得られる皮膜の色彩は、金色ー褐色ー黒色系に限られ、鮮やかで多彩な皮膜は得られない。

他方、AuやAgなどは、粒子サイズがナノメートルオーダーになると、バルクのものとは異なる光学特性や触媒特性などを示すようになることが知られている。光学特性においては、これらの元素のナノ粒子は、特定の波長の光が当たると表面プラズモン共鳴によって可視光領域に吸収ピークをもつことが知られ、このプラズモン吸収はMie-Gans理論によって説明されている。また、貴金属合金ナノ粒子の表面プラズモン共鳴による吸収ピークは、合金成分のピークが別々に現れるのではなく、合金比率に応じてそれぞれの単独金属固有のプラズモン吸収の最大吸収波長間でシフトすることが知られている。これらの貴金属もしくは合金ナノ粒子が形状異方性のナノロッドになると、光学的には短軸および長軸に基づく2つのモードの表面プラズモン共鳴による吸収ピークが観測されるようになる。ナノロッドのアスペクト比が4以下のものでは可視光領域に短軸モードと長軸モードによる吸収が現れるが、それ以上では長軸に起因するプラズモン吸収は近赤外域に現れることが実証されている。このように、AuやAgの貴金属ナノロッドは、球状のナノ粒子ではみられない光学特性を示すことから、アスペクト比の異なるナノロッドサスペンションを簡単に合成することができれば、色材分野などでの利用が期待できる。

以上のことは、AuやAgの貴金属を多孔質Alアノード酸化皮膜の細孔中に電析させると、皮膜がナノメートルオーダーの細孔を有しているため、それぞれの貴金属のプラズモン吸収に対応した色彩の皮膜が得られることを示唆している。さらに、アノード酸化皮膜の細孔は、電解条件によってほぼ一定の細孔径を有し、Al基板から皮膜表面に向かって真っすぐに伸びているため、アノード酸化皮膜の細孔をテンプレートとするナノロッド合成法としても有効であると考えられる。

本論文は、以上のような現状に鑑み、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ および $(\text{COOH})_2$ 浴中でアノード酸化を行って得た10 nm程度の細孔径を有する多孔質Alアノード酸化皮膜の細孔中に、Au、Ag単独ナノロッド、AuAg合金ナノロッドおよびAu-Agハイブリッドナノロッドを電析させ、皮膜のマルチカラー化を検討するとともに、その皮膜を溶解して作製したナノロッドサスペンションの光学特性を調べた結果を、4章に分けてまとめたものである。

第1章では、厚さが10  $\mu\text{m}$ の多孔質Alアノード酸化皮膜に対して $\text{HAuBr}_4$ 浴中での電解と $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ 浴中での電解を交互に繰り返し、皮膜の細孔中にAu-Agハイブリッドナノロッドを電析させ、単一金属系では得られない黄色ー橙色ー赤色の色彩を有する皮膜を得ることに成功した結果についてまとめている。しかし、この方法で黄

色ー橙色ー赤色の皮膜を得るためには、 $\text{HAuBr}_4$ 浴と $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ 浴の2つの電解浴を必要とし、さらに、それぞれの電解浴での電解条件を別々に制御する必要がある。

そこで、第2章では、アノード酸化皮膜の細孔中にAuAg合金ナノロッドを電析させる方法について検討し、一つの電解浴で第1章と同様の色彩を有する皮膜を得ることに成功した結果についてまとめている。

第3章では、多孔質アノード酸化皮膜の細孔中にAuあるいはAgの単独ナノロッドを電析させ、皮膜による光の干渉波と、ナノロッドの短軸と長軸に起因するプラズモン吸収の吸収波長とを調整し、見る角度によって色彩が変化するフリップフロップ現象を発現させることによる、アノード酸化皮膜のマルチカラー化に成功した結果についてまとめている。

第1章および第2章で作製したナノロッドは、アスペクト比が約10以上であったため、可視光領域に長軸に起因するプラズモン吸収は観測されなかった。また、第3章で作製した皮膜の細孔中に電析したナノロッドのアスペクト比は7以下ではあったが、皮膜の干渉に基づくスペクトルによって長軸に起因するプラズモン吸収を明確に確認することができなかった。

そこで、第4章では、これを明確にするため、第3章と同一のアノード酸化皮膜をテンプレートとしてAu、Ag単独ナノロッドおよびAu-Agハイブリッドナノロッドを電析させ、これらの電析粒子の形状におよぼす電解条件の影響を調べたのち、テンプレートを溶解してナノロッドサスペンションを作製し、このものの光学特性を調べた成果についてまとめている。

以上のように、本論文は、AuやAgのプラズモン吸収を利用することにより、Alアノード酸化皮膜のカラーバリエーションを黄色ー橙色ー赤色にまで拡大することができ、その着色原因が短軸に基づくプラズモン吸収に起因していることを明らかにしている。また、短軸と長軸に基づくプラズモン吸収に加えて、皮膜を薄膜化して干渉波を調整することによって、見る角度によって色彩が変化するフリップフロップ現象を発現させることにも成功している。さらに、多孔質Alアノード酸化皮膜をテンプレートとして利用することによって、AuやAgの単独型あるいは交差型、さらには合金型のナノロッドやナノワイヤを作製することが可能であることも実証している。

このように、本研究の成果は、多孔質Alアノード酸化皮膜のマルチカラー化のみならず、多孔質皮膜セルの理想化を簡単な方法で実現することができれば、貴金属ナノロッドやナノワイヤの工業的作製法としても非常に有用な手段となり得ることを示唆するもので、本法は、今後の発展が大いに期待される方法であるとともに、関連分野に有益な知見を与えるものといえる。

因って、本論文は、学術的にも工業的にも価値があり、博士(工学)論文として値するものと認めた。