

平成 30 年 6 月 14 日現在

機関番号：53203

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K17892

研究課題名(和文) 金属含有ガラスを原料とした環境にやさしい金属ナノ粒子合成系の粒径制御に関する検討

研究課題名(英文) Size control of metal nanoparticles by environmental friendly synthesis with metal-containing glass

研究代表者

森 康貴 (Mori, Yasutaka)

富山高等専門学校・物質化学工学科・准教授

研究者番号：90734294

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、環境負荷が少なくかつ簡便に金属ナノ粒子の粒径を制御する方法として金属含有ガラスを原料とした金属ナノ粒子合成系に着目し、本系におけるナノ粒子生成メカニズムとガラス組成の影響を検討した。銀ナノ粒子の原料となる銀イオンは反応系中に均一には拡散しておらず、銀含有ガラスの内部またはその表面近傍にて銀ナノ粒子の生成反応が進行していることが示唆された。また、ガラスの溶解速度は核生成速度には大きな影響を与えず、主に核成長速度に影響を与えることが示唆された。

研究成果の概要(英文)：In this study, I focused on an environmental friendly synthesis method of metal nanoparticles by using metal containing glass, by which particle size of nanoparticles can be well controlled, and investigated its generation mechanism of nanoparticles and an effect of glass composition. In a silver-containing glass system, silver ions, which are precursors of silver nanoparticles, did not be dispersed in reaction solution. It was suggested that silver nanoparticles were generated in or near surfaces of the glass. Also, it was suggested that solubility of silver-containing glass to water effect on a rate of nucleus growth of silver nanoparticles, rather than that of nucleus generation.

研究分野：金属ナノ粒子、抗菌性材料、高分子化学

キーワード：金属ナノ粒子 粒径制御 ガラス 表面反応

1. 研究開始当初の背景

銀ナノ粒子は、触媒、電子デバイス、バイオセンサー、抗菌剤などの広域な分野において有用であるが、近年では、煩雑な精製プロセスを経ずに生体材料、医療材料、環境材料等に適用できることから、有害物質の使用及び排出を伴わない「環境にやさしい」銀ナノ粒子の合成方法が着目されている。その一方で、銀ナノ粒子の粒径は、電磁気的性質、光学的性質、反応性、抗菌・抗ウイルス性能等に大きな影響を与えるため、特に重要なパラメータであるが、これまでの「環境にやさしい」系での粒径制御は困難であり、粒径分布も広くなりがちであった。重ねて、従来の銀イオンの還元による銀ナノ粒子の生成系においては、粒径は銀原子の過飽和状態からの核生成とそれに続く粒子の成長による La Mer モデルにより支配されるため、反応速度の増加に伴い粒径が小さくなるという大まかな傾向はあるものの、粒径制御の実際は経験則に頼る部分が多いのが実情である。

このような銀ナノ粒子合成の現状の下、申請者は以前、抗菌性材料の研究の途上において、水中で溶解しながら銀イオンを徐放する性質を有する銀含有ガラス粉末(二酸化ケイ素、酸化ホウ素、酸化ナトリウム及び酸化銀からなり、抗菌性材料として市販)とグルコース水溶液を混合し加圧滅菌装置(オートクレーブ装置)にて121 で加熱すると、銀ナノ粒子を容易に粒径制御して合成できることを見いだした⁽¹⁾。この銀含有ガラス粉末を用いる方法では、生成する銀ナノ粒子の粒径はグルコースの仕込み濃度の平方根に比例するため、極めて容易に粒径制御を行うことができる。

この銀含有ガラス粉末を用いた銀ナノ粒子の生成系は、粒径制御された銀ナノ粒子をより環境に配慮した方法で低コストに生産する新しい手法としての発展性を秘め、銀以外の金属ナノ粒子合成への拡張も期待できるが、そのメカニズムについては不明点が多かった。

2. 研究の目的

(1) 「なぜ粒径制御ができるのか」の探求

銀含有ガラス系における銀ナノ粒子生成反応の反応速度を、反応温度及び原料濃度をパラメータとして解析し、反応の数学モデル化を目指す。また、生成される銀ナノ粒子の粒径と反応速度の相関を経時的に分析し、粒子の生成及び成長プロセスの解明を目指す。

(2) 最適な合成原料の探求と他金属への拡張

様々な組成の銀含有ガラスを調製し、これを用いた銀ナノ粒子の合成を、反応速度と粒径制御の双方の観点から評価する。特に、銀含有ガラスの銀含有量及び銀イオン放出速度が、銀ナノ粒子の生成反応に与える影響を考察する。また、これらの知見を銀以外の金属含有ガラスを用いた金属ナノ粒子合成へ

適用することを試みる。

3. 研究の方法

(1) 銀ナノ粒子生成の経時変化測定による生成メカニズムの評価

これまでは、銀含有ガラス粉末とグルコース水溶液の混合物を、オートクレーブ装置を用いて加熱し銀ナノ粒子を得ていたが、この方法では反応途中の溶液を採取することができず、反応速度測定が困難であった。本研究においてはまず、これまでのオートクレーブ装置を用いた方法から、より安全で反応溶液の採取が容易な常圧、100 以下で反応を行う方法に移行すると同時に、反応速度の測定に適した反応装置の最適化を行った。本研究では、温度制御セルブロックを装着した紫外可視分光光度計(UV-vis)によるリアルタイム測定または、ブロックヒーターに挿入した試験管にて溶液を反応させ適宜分取する方法により行った。反応温度、仕込みグルコース濃度及び仕込み銀含有ガラス粉末濃度をパラメータとして、銀ナノ粒子の合成を行い、銀ナノ粒子濃度の経時変化を銀ナノ粒子の表面プラズモン共鳴による吸収波長である 410 nm 付近の吸光度より測定した。また、銀ナノ粒子の粒径は、反応溶液を反応時間ごとに適宜分取し、カーボン膜蒸着及び親水化処理を施した銅グリッドにキャスト、透過型電子顕微鏡(TEM)により観察を行うことにより測定した。これらの結果より、各条件における反応速度と生成される銀ナノ粒子の粒径の関係から生成メカニズムを考察した。

(2) 様々な組成を有する銀含有ガラスを用いた銀ナノ粒子生成反応

これまでに銀ナノ粒子の合成に使用している市販品の銀含有ガラスに代わり、組成の明確な銀含有ガラスを合成、使用して銀ナノ粒子の生成反応を評価した。ほう酸、ほう砂、炭酸ナトリウム、二酸化ケイ素及び硝酸銀を所定の割合で粉碎、混合した後、混合物を電気炉にて1000 で1h加熱、溶融し、融液を急冷させることで二酸化ケイ素、酸化ホウ素、酸化ナトリウム及び酸化銀からなる異なる組成の水溶性ガラスを得た。合成した銀含有ガラスはハンマーミル及び遊星ボールミルで粉碎して粉末とし、電動ふるいで分級して75 μ m以下の粒径の銀含有ガラス粉末を得た。これを用いて、前項と同様に反応速度と生成される銀ナノ粒子の粒径測定し、銀含有ガラスの組成が銀ナノ粒子の生成反応に与える影響を考察した。

(3) 銅含有ガラスを用いた銅系ナノ粒子の合成

前項と同様の方法で銅含有ガラス粉末を作製、使用することにより、銅系ナノ粒子の

合成を試みた。銅含有ガラスはほう酸、ほう砂、二酸化ケイ素及び硫酸銅五水和物を所定の割合で粉碎、混合した後、混合物を電気炉にて 1000 で 1h 加熱、熔融し、融液を急冷させることで二酸化ケイ素、酸化ほう素、酸化ナトリウム及び酸化銅からなる異なる組成の水溶性ガラスを得た。合成した銅含有ガラスはハンマーミル及び遊星ボールミルで粉碎して 75 μm 以下の粒径の粉末とし、グルコース水溶液中に分散させて加熱することより銅系ナノ粒子の合成を試みた。

4. 研究成果

(1) 銀ナノ粒子生成の経時変化測定による生成メカニズムの評価

反応温度を 80 ~ 95、仕込みグルコース濃度を 0.25 ~ 4wt%、仕込み銀含有ガラス粉末濃度を 0.1 ~ 2wt% の範囲で銀ナノ粒子の合成を行ったところ、オートクレーブ装置を用いて 121 で加熱を行ったときと同様、銀ナノ粒子の生成が確認された。このとき、銀ナノ粒子生成量を示す波長 410nm における吸光度は、反応初期 ~ 中期において時間とともに下に凸の曲線を描きつつ増加し、反応後期において飽和した。このことより、銀含有ガラス系の銀ナノ粒子の生成反応は、従来の硝酸銀水溶液の還元による生成反応と異なり、自己触

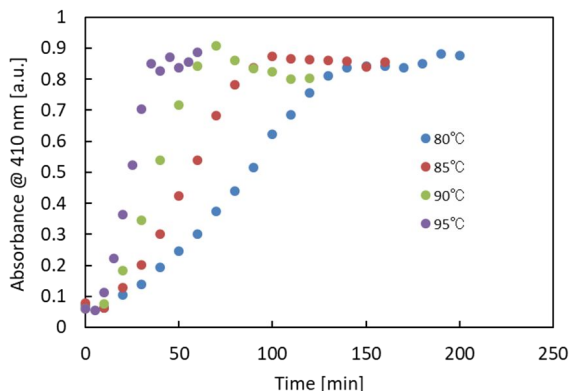


図1 異なる温度での銀ナノ粒子生成量の経時変化 (銀含有ガラス:1wt%, グルコース:1wt%)

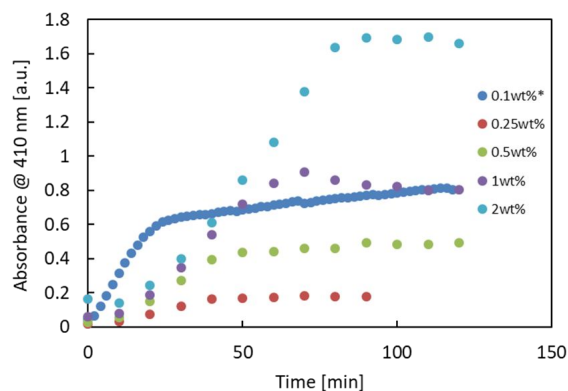


図2 異なる銀含有ガラス濃度での銀ナノ粒子生成量の経時変化(90, グルコース:1wt%)

*: 0.1wt%の吸光度は 10 倍値

媒的であることが示唆された(図1)。

この時の銀ナノ粒子の生成速度は反応温度及び仕込みグルコース濃度の増加とともに大きくなった一方で、仕込み銀含有ガラス粉末濃度の増加に対しては逆に小さくなる傾向を示した(図2)。このことより、銀ナノ粒子の原料となる銀イオンは反応系中に均一には拡散しておらず、銀含有ガラスの内部またはその近傍にて銀ナノ粒子の生成反応が進行していることが示唆された。

また、生成される銀ナノ粒子の TEM 像はいずれの反応条件においても球状であり、その粒径についてはグルコース濃度の増加とともに増大する傾向が観察された一方で、温度及び銀含有ガラスの濃度に関する相関はみられなかった。

(2) 様々な組成を有する銀含有ガラスを用いた銀ナノ粒子生成反応

ガラス組成の影響の検討は、酸化銀の組成(1wt%)に加え、酸化ナトリウム(15wt%)または二酸化ケイ素(25wt%)の組成を固定し、他の2成分の組成を変化させ、反応温度 95、グルコース濃度 2wt% の条件で銀ナノ粒子を合成することで行った。その結果、酸化ナトリウムの組成を固定し、酸化ほう素と二酸化ケイ素の組成を変化させた系では、酸化ほう素の組成が増加するにつれて反応速度が遅くなる傾向が観察されたが、生成される銀ナノ粒子の粒径はいずれの組成においても 9 nm 付近であり、ガラス組成の相関は観察されなかった。一方で二酸化ケイ素の組成を固定し、酸化ナトリウムと二酸化ケイ素の組成を変化させた系では、酸化ナトリウム組成が 5wt% から 30wt% まで増加するにつれて粒径が 5~20 nm の範囲で減少したが(図3)、反応速度との相関は認められなかった。以上の結果より、反応液中のグルコース濃度に加えて、銀含有ガラス中の酸化ナトリウムの組成が銀ナノ粒子の粒径制御に影響を与えることが示唆された。

この結果より、反応系の pH が生成する銀ナノ粒子の粒径に影響を与えようと考え、この効果について検討した。銀含有ガラス粉末を反応当初から低 pH の溶液に加えるとその時

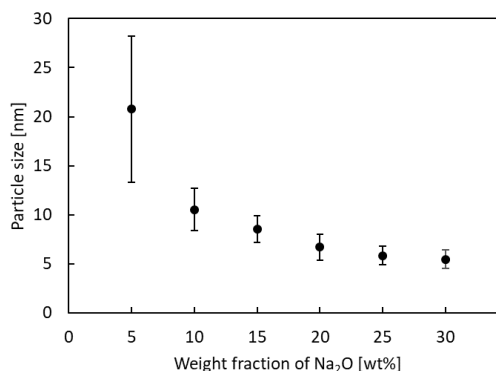


図3 精製する銀ナノ粒子の粒径と銀含有ガラス中の酸化ナトリウムの組成の関係 (銀含有ガラス:1wt%, グルコース:1wt%)

点で溶解するため、これまでの系と同様に銀含有ガラスの内部またはその近傍にて銀ナノ粒子の生成反応が進行する系を実現するためには、反応の進行とともに pH が減少する系により実験を行うことが必要である。今回は、還元剤として異なる種類の還元糖（グルコース、フルクトース、マルトース及びラクトース）を用いることにより反応系の pH 制御を実現した。1~6 wt%の還元糖水溶液に市販品の銀含有ガラス粉末を 1wt%加え 121 で 20 分間加熱し、銀ナノ粒子生成反応を進行させたところ、還元糖濃度が同一の場合反応終了後の pH はフルクトース < グルコース < マルトース・ラクトース、銀ナノ粒子の粒径はフルクトース > グルコース > マルトース・ラクトースであった。（図 4、5）本年度の結果と前項のグルコース系における反応速度解析を併せて考慮すると、La Mer の核生成・成長モデルにおいて反応温度は核の生成速度及び成長速度の双方に影響を与えるのに対し、ガラスの溶解速度は核生成速度には大きな影響を与えず、主に核成長速度に影響を与えることが示唆された。

(3) 銅含有ガラスを用いた銅系ナノ粒子の合成

原料となる銅含有ガラスは、酸化ほう素、酸化ナトリウム、二酸化ケイ素及び酸化銅(II)の重量組成比が 59:15:25:1 となるよう合成し、その後粉碎して粉体とした。この銅

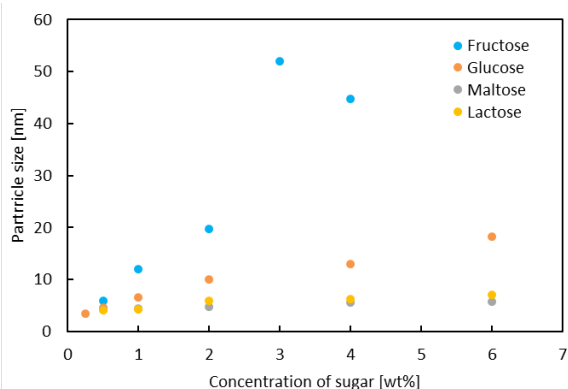


図4 還元糖濃度と生成する銀ナノ粒子の粒径の関係

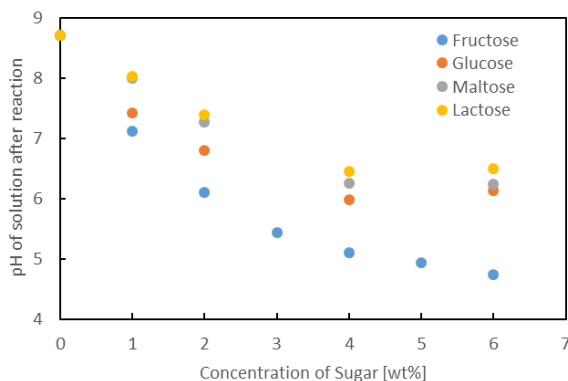


図5 還元糖濃度と反応後溶液の pH の関係

含有ガラス粉末を 2wt%グルコース水溶液に分散させ、オートクレーブ装置を用いて 121 で加熱を行い、ナノ粒子の合成を試みた。加熱後溶液を乾燥させて TEM 観察を行ったところ、球状のナノ粒子の他にワイヤー状のナノ構造が観察された（図 6）。また、これらの構造の電子線回折からは酸化銅(I)及び銅の回折像が観察された。これらのことから銅含有ガラスは、酸化銅(I)ナノ粒子及び銅ナノ粒子もしくはこれらのナノワイヤーを合成する手法として期待できることが示された。

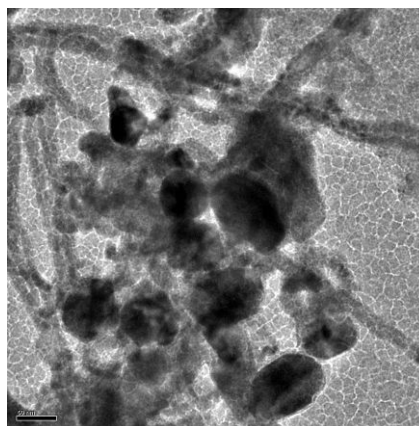


図 6 酸化銅(I)ナノ粒子及びナノワイヤーの TEM 像(scale bar = 50 nm)

< 引用文献 >

(1) Yasutaka Mori, Toshio Tagawa, Masanori Fujita, Toyohiko Kuno, Satoshi Suzuki, Takemi Matsui, Masayuki Ishihara. Simple and Environmentally Friendly Preparation and Size Control of Silver Nanoparticles Using an Inhomogeneous System with Silver-Containing Glass Powder. J Nanopart Res 13(7), pp.2799-2806, 2011.

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

Yasutaka Mori, Masashi Shirokawa, Shoya Sasaki. Antibacterial Activity of Epoxy Resins Mixed with Polyelectrolyte/Silver Nanoparticle Composite Filler. Biocontrol Sci, Vol. 23, No. 3, in press, 2018. (査読あり)

〔学会発表〕(計 1 件)

森 康貴

銀ナノ粒子の簡便な精密合成と高分子マトリックスへの固定化 ~ 抗菌・抗ウイルス性材料への応用 ~

Particle Fest Workshop 2017「第 2 回ゲルネットワーク」, 2017.

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

森 康貴 (MORI, Yasutaka)
富山高等専門学校・物質化学工学科・准教授
研究者番号： 90734294