

平成 30 年 6 月 12 日現在

機関番号：15301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14459

研究課題名(和文) ソフト界面への金属集積を指向する界面設計技術の構築

研究課題名(英文) Development of controlled interface design for metal assembly on soft interface

研究代表者

小野 努 (Ono, Tsutomu)

岡山大学・自然科学研究科・教授

研究者番号：30304752

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：材料表面の機能化は、国内外に向けて高付加価値材料を創出していくうえで極めて重要な課題であるが、材料の成形加工とともに表面に金属を配向させる手法はほとんどない。本研究では、金属錯体を連結部に有するメタロ超分子界面活性剤を用いて材料表面に金属錯体部を集積させることを試みた。本手法で一定の金属錯体を固体表面へ配向させることはできたが、更なる金属特性を固体表面に導入すべく、ナノ粒子の液液界面への配向とそれを触媒とした無電解めっき反応による界面における金属薄膜形成を実現した。

研究成果の概要(英文)：Surface functionalization is a promising technology to create worthy materials. So far, however, there was little effort to accumulate metal element at the interface. We have challenged to obtain the interfacial metal assembly using metallo-supermolecular surfactant. Besides such metal assembly, we have developed metal thin film formation at the liquid-liquid interface by interface assembly of palladium nanoparticles and electroless plating on the soft interface.

研究分野：化学工学，界面化学，マイクロ化学プロセス

キーワード：金属錯体 ブロック共重合体 金属薄膜 無電解めっき

1. 研究開始当初の背景

これまで微粒子・カプセル・ナノ繊維など液液界面を利用した様々な精密材料調製を行ってきた、そのレベルは世界でも有数の構造制御を実現している。そして、これら材料表面への機能付与によって様々な応用研究に有効な機能性材料として期待される。しかしながら、固体材料表面の機能化は通常、材料調製後に更なるプロセスを必要とし、表面へ導入できる機能素子も制限される。特に、触媒作用などの特異な機能を付与できる金属原子の固体材料表面への効率的な導入は容易ではなく、社会的需要の高い技術課題であるといえる。

2. 研究の目的

そこで、我々は流体を用いた材料調製時に用いる界面活性剤に機能付与導入部位を予め装備しておくことで、材料調製と同時に表面へ機能素子を担持させることを着想した。特に、金属配位結合で異種の性質を有するユニットを連結することで、様々な界面への適用が任意で可能になり、金属錯体を界面に配向させることができることに着目した (図 1)。このような非対称な金属連結型分子の報告例は数少なく、材料調製に用いた例は皆無であった。この技術を確立できれば、従来法よりも簡便に機能素子を材料表面に高密度で付与することが可能になり、高比表面積材料の調製技術と融合によって、機能性材料化の大きなブレークスルーが期待できる。

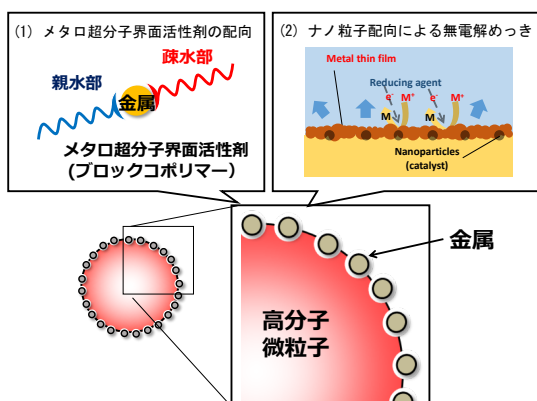


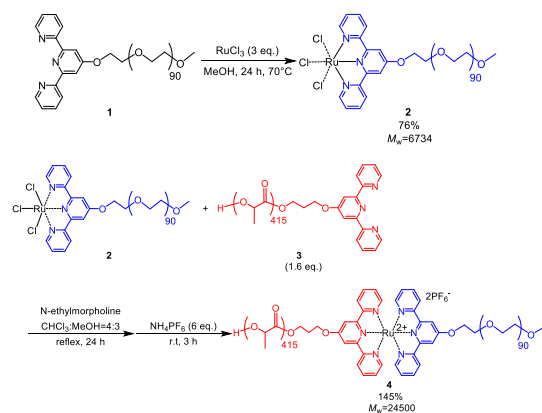
図 1 本研究の概念図

3. 研究の方法

(1) メタロ超分子界面活性剤の配向

親水性ユニットと疎水性ユニットを金属錯体で接続したブロックコポリマー (メタロ超分子界面活性剤) を合成し、液液界面に配向させたいので、溶媒拡散法による迅速固化で固体材料を創製する。

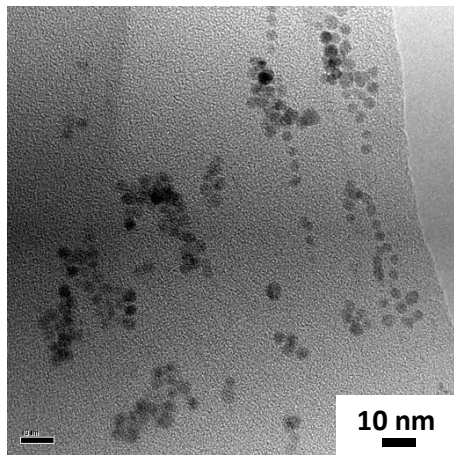
そのために、適切な各ユニットの合成とメタロ超分子界面活性剤の作製が重要である。代表的なメタロ超分子界面活性剤は、以下のような手順で合成した。



この金属錯体を含む界面活性剤を用いて、マイクロ湿式紡糸プロセスによる繊維表面への固定化について検討を行った。

(2) ナノ粒子配向による無電解めっき

新たに液液界面へのナノ粒子の集積を利用して、その後の無電解めっき反応の導入によって、界面により連続的な金属膜を形成させることを狙った。具体的には、触媒特性のあるパラジウムのナノ粒子を合成し、それらが集積しやすい水-有機溶媒二相系の確認を行った (図 2)。ソフト界面への金属集積を大幅に拡張することが実現できれば、それに伴う無電解めっき反応および溶媒拡散を利用した高分子材料の調製から金属薄膜形成まで研究を大きく発展させることが期待できた。



Diameter : < 10 nm

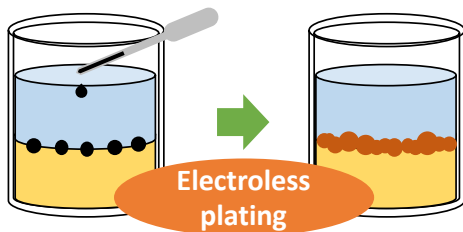


図2 Pd ナノ粒子を用いたソフト界面における無電解めっき反応

4. 研究成果

(1) メタロ超分子界面活性剤の配向

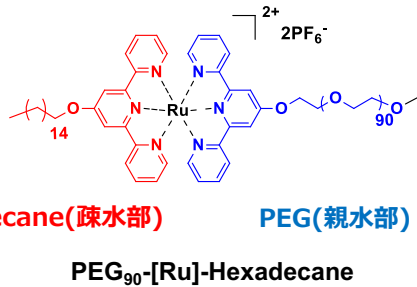


図3 代表的なメタロ超分子界面活性剤

図3に示した代表的な金属錯体結合型ブロック共重合体は、親水基ユニット、疎水基ユニットともに任意の分子構造および分子量に設計することが可能である。Mono 錯体から Bis 錯体が合成できたことは、可視領域の吸収スペクトルから明らかである (図4)。

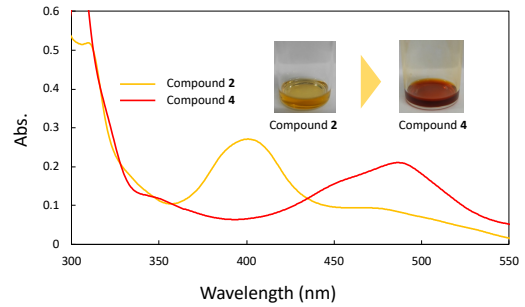


図4 生成物の吸収スペクトル: Mono 錯体 (Compound 2), Bis 錯体 (Compound 4)

また、疎水基ユニットによって図5に見られるような異なる界面活性を示すことも確認できた。

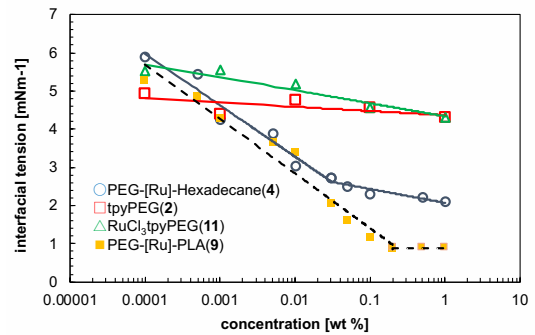


図5 酢酸エチル-水間の界面張力に対する化合物濃度依存性

このように PEG-[Ru]-PLA が十分な界面活性能力を示したことから、マイクロ湿式紡糸プロセスによってポリ乳酸のナノ繊維調製を行った。界面活性剤は、各ユニットの長さを調製することで、水相にも酢酸エチル相にも溶解させることが可能であった。しかしながら、外相 (水相) への添加は、多くの化合物重量を必要とするにも関わらず、繊維表面の修飾に関与する化合物量は少なく、効率の観点からも、酢酸エチル相に溶解するブロック共重合体を選択して紡糸実験に用いた (図6)。

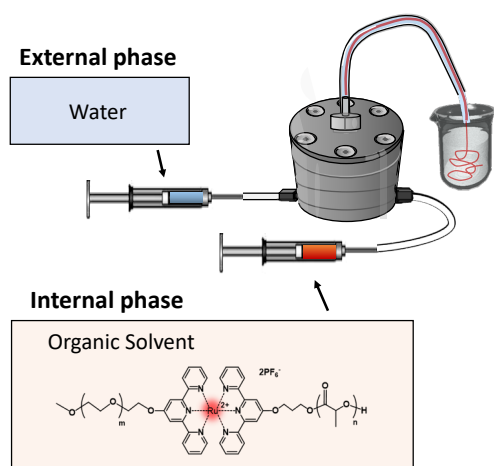


図6 マイクロ湿式紡糸プロセスによる金属配向したナノ繊維調製の模式図

本紡糸実験によって、金属錯体部位を含有するナノサイズの繊維径を有する繊維を得ることができた(図7)。しかしながら、SEM写真からも分かるように、得られた繊維の物理的強度は低くて脆く、短い断片化を起こしていることが分かる。この原因は、今回用いているブロック共重合体が、24,500程度の比較的短鎖の高分子であり、ナノ繊維紡糸においては不利な条件となる。さらに分子量の長いブロック共重合体とのブレンドなどでこれらの問題を解決していく必要がある。

このような界面配向が期待されるジブロック共重合体の材料表面への導入は、本研究において一定の成果をもたらしてきたが、合成物の液液界面への高濃度集積には至らないことも示唆されてきた。そこで、新たなソフト界面への金属集積を大幅に拡張することを目的として、ナノ粒子の界面集積とそれに伴う無電解めっき反応による金属薄膜形成まで研究を進展させた。

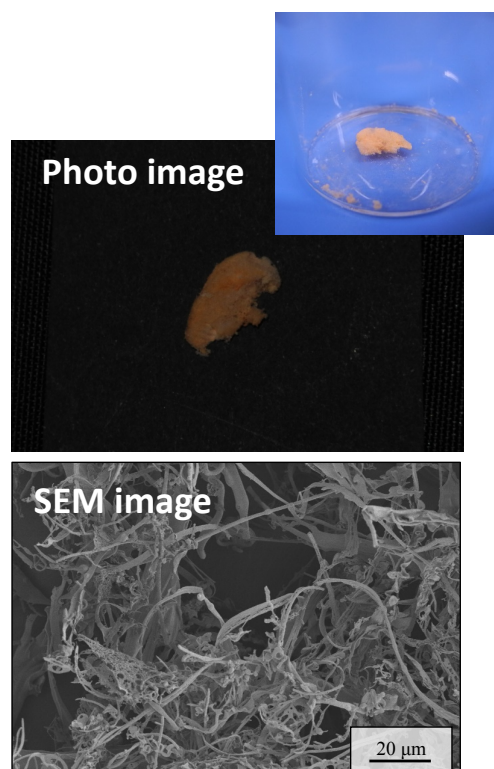


図7 得られた金属錯体配向ナノ繊維

(2) ナノ粒子配向による無電解めっき

無電解めっきに必要な触媒としてパラジウムナノ粒子をPluonic P-123を分散剤として調製した。図2に見られるように10 nm以下の単分散なナノ粒子を調製でき、様々な液液界面への配向性について検討してきた。その結果、このPdナノ粒子は水-ジクロロエタン界面に効果的に集積することが分かった。

そこで、水相を銅めっき浴溶液に変更して還元反応を促進すると、水-ジクロロエタン界面に集積したPdナノ粒子を触媒として液液界面において銅薄膜が形成することが見出された(図8)。

様々な金属のめっき浴を用いて同様の実験を行ったが、銅が最も自立した連続膜を生成し、その厚みは数百nmになることが分かった。得られた薄膜表面をXPS分析装置にて計測すると、めっき浴側表面は銅のみが観察されたが、ジクロロエタン側表面にはパラジウムの存在も確認できた。

液液界面への触媒ナノ粒子集積と無電解めっきを組み合わせることで、上述のような

溶媒拡散による微粒子調製やナノ繊維調製にも応用することが可能になった。今後はこのような液液界面への金属膜集積を伴う連続的な材料調製プロセスへの応用が重要である。

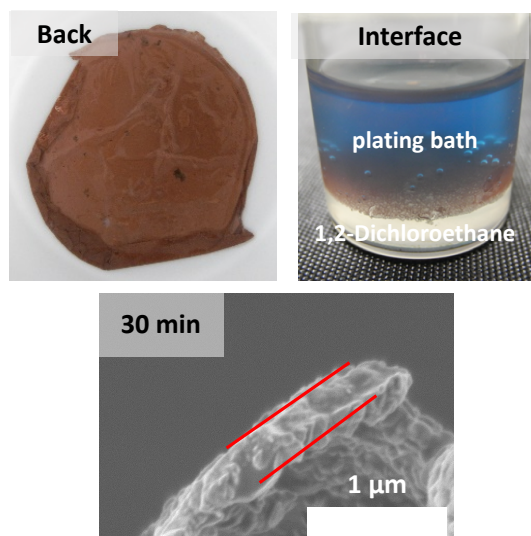


図8 水-ジクロロエタンの液液界面で作製された銅薄膜とその断面のSEM写真

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0件)

[学会発表] (計 5件)

- (1) Yu Yohaze, Toshihiko Tsuneyoshi, Takaichi Watanabe, Tsutomu Ono “Metal thin film formation at liquid-liquid interface using electroless plating”, 10th World Congress of Chemical Engineering (WCCE 10), 2017年10月3日, Barcelona (Spain)
- (2) 恒吉俊彦, 「界面現象を利用したミクロスフェア材料の調製」, 材料科学システム工学討論会 2017, 2017年8月30日, 宮島コーラルホテル (広島県・廿日市市)
- (3) Yu Yohaze, Takaichi Watanabe, Tsutomu Ono, “Preparation of metal thin film by electroless plating using liquid-liquid interface”, The 12th Japan-Korea Symposium on Materials & Interfaces, 2016年11月3日, 御殿場高原リゾート時之栖 (静岡県・御殿場市)
- (4) Yoshihiko Imai, Takaichi Watanabe, Tsutomu Ono, “Preparation of nanofibers

by microfluidic wet-spinning process using metallo-supramolecular diblock copolymer as a surfactant”, The 14th International Conference on MicroREaction Technology (IMRET 14), 2016年9月12日, 北京 (中国)

- (5) 與羽瀬佑, 恒吉俊彦, 渡邊貴一, 小野努, 「液液界面を利用した無電解めっき反応による金属薄膜調製」, 化学工学会第48回秋季大会, 2016年9月6日, 徳島大学 (徳島県・徳島市)

[図書] (計 0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

○取得状況 (計 0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

[その他]
ホームページ等

6. 研究組織

- (1) 研究代表者
小野 努 (ONO, Tsutomu)
岡山大学・大学院自然科学研究科・教授
研究者番号: 30304752
- (2) 研究分担者
なし ()
研究者番号:
- (3) 連携研究者
渡邊 貴一 (Watanabe, Takaichi)
岡山大学・大学院自然科学研究科・助教
研究者番号: 60743979
- (4) 研究協力者
恒吉 俊彦 (TSUNEYOSHI, Toshihiko)
今井 慶彦 (Imai, Yoshihiko)
與羽瀬 佑 (Yohaze, Yu)