

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 1 日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24510176

研究課題名(和文) 粒子表面上での金属ナノ粒子の自己形成・自己集積パターンニング技術の開発

研究課題名(英文) Self-formation and -organization of Metal Nanoparticles on Particles

研究代表者

酒井 俊郎 (Sakai, Toshio)

信州大学・学術研究院工学系・准教授

研究者番号：30468706

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：ポリエチレンオキシド(PEO)含有ブロックコポリマー溶液中におけるシリカ粒子上への金ナノ粒子の自己形成・自己集積パターンニングに及ぼす反応温度、ポリマー種類、溶媒、シリカ粒子の曲率の影響について検討した。その結果、Pluronic L64、25R4水溶液中では25、40、80、PEG3400水溶液中では40、80においてシリカ粒子上へ金ナノ粒子が集積することが分かった。また、Pluronic F88、ED-2003エタノール溶液中でシリカ粒子上に40、80において金ナノ粒子が集積した。すなわち、反応温度、ポリマーの種類、溶媒により金ナノ粒子の集積状態を制御できることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：In this work, we examined the self-formation and -organization of gold nanoparticles on silica spheres using poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide) (PEO-PPO) block copolymers in solutions. The PEO-PPO block copolymers are expected to form the self-assembly on silica spheres due to the interfacial activity and amphiphilic characters of PEO-PPO block copolymers. In addition, gold nanoparticles would be formed in the self-assembled layers on silica spheres due to the reducing function of PEO-PPO block copolymers for tetrachloride gold(III) ions ($[\text{AuCl}_4]^-$) [Sakai et al., Langmuir, 2004; J. Colloid Interface Sci., 2012]. Indeed, gold nanoparticles were formed and organized on silica spheres by mixing of an aqueous $[\text{AuCl}_4]^-$ solution with an aqueous PEO-PPO solution containing silica spheres. Furthermore, the formation and organization of gold nanoparticles on the silica sphere were controlled by reaction temperature, polymer type, solvent type and solvent quality.

研究分野：コロイド・界面化学

キーワード：金属ナノ粒子 シリカ粒子 両親媒性高分子 自己形成 自己集積 パターンニング 次元制御 触媒活性

1. 研究開始当初の背景

ナノメートルサイズの金属微粒子（金属ナノ粒子）は、バルクには見られないユニークな物理的性質（例えば、光学・磁気・電気・触媒特性など）を発現するため、近年、大変注目を集めている。この金属ナノ粒子のユニークな物理的特性は、粒子のサイズや形状に依存することから、サイズや形状を選択的に制御する技術の開発は重要な課題である¹⁾。さらに、このような金属ナノ粒子のユニークな特性を触媒分野、エレクトロニクス分野などへ応用するためには、金属ナノ粒子の異種材料との複合化、1D, 2D, 3D 集積パターンニング技術が必要となる²⁾。例えば、エレクトロニクス分野におけるデバイスの微細配線技術などは、基板上へ金属ナノ粒子を 1D にパターンニングする代表的技術である。また、基板上への粒子の配列・パターンニングは、光学素子へも応用されている。このように“平板状”基材上への粒子の集積化技術は高いレベルで実現されている³⁾。

その一方で、触媒に代表されるような“粒子状”基材への金属ナノ粒子の担持技術においては、金属ナノ粒子を精密に集積パターンニングする技術は確立されていない。触媒性能は、担体上の金属ナノ粒子のサイズ・形状・粒子間距離・凝集形態・配列に大きく依存する。そのため、粒子状担体上への金属ナノ粒子の精密な集積化技術およびパターンニング技術が必要となる。

そこで、上記課題を克服する方法として、本研究では、ポリエチレンオキシド(PEO)-ポリプロピレンオキシド(PPO)ブロック共重合体による金属イオンの還元・金属ナノ粒子の合成技術⁴⁾を適用することを試みた。PEO-PPO ブロック共重合体は両親媒性高分子であるため、固/液界面に自己組織化膜を形成することから、自己組織化膜内で金属イオンが還元されて、金属ナノ粒子が形成されるものと期待される。すなわち、自己組織化膜内で金属ナノ粒子が“自己形成”すると同時に、金属ナノ粒子が自己組織化膜内に“自己集積パターンニング”することが期待される(図1)。

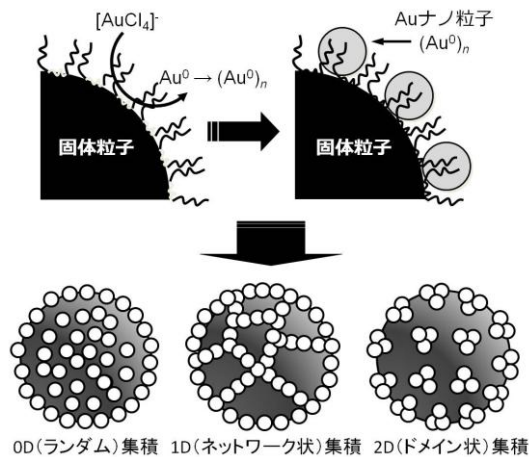


図1. 両親媒性高分子を利用した固体粒子表面（曲率界面）上での金属ナノ粒子の自己形

成・自己集積・パターンニングの概念図

2. 研究の目的

“自己組織化能”と“金属イオンの還元能”を有する両親媒性高分子を利用して、固体粒子表面（曲率界面）上に形成する自己組織化膜中での金属ナノ粒子の自己形成・自己集積パターンニング技術を確立することを目的とする(図1)。

3. 研究の方法

両親媒性高分子水溶液中に球状シリカ粒子を分散させ、その後、塩化金酸水溶液を添加するだけで、シリカ粒子表面上でのみ金ナノ粒子が形成され、集積させる。以下の5項目について検討を行った。

- (1) 反応温度の影響
- (2) ポリマーの種類の影響
- (3) 塩化金酸濃度の影響
- (4) 溶媒の影響
- (5) シリカ粒子の曲率（粒子径）の影響

本実験で使用した両親媒性高分子（ポリマー）を表1、2に示す。

表1. 本研究で使用されたポリマー

ポリマー	分子量	cmc*	HLB*
Pluronic L64	2900	38.22 mM	12~18
Pluronic F88	11400	11.51 mM	28
Pluronic 25R4	3600	>10 wt%	7~12
PEG3400	3400	-	-
ED-2003	2000	100 mM	-

*cmc: critical micelle concentration (臨界ミセル濃度)

*HLB: hydrophilic-lipophilic balance (親水性-疎水性バランス)

表2. 本研究で使用されたポリマー

ポリマー	構造式
Pluronic L64	HO[CH ₂ CH ₂ O] ₁₃ [(CH ₃)CHCH ₂ O] ₃₀ [CH ₂ CH ₂ O] ₁₃ H
Pluronic F88	HO[CH ₂ CH ₂ O] ₁₀₃ [(CH ₃)CHCH ₂ O] ₃₉ [CH ₂ CH ₂ O] ₁₀₃ H
Pluronic 25R4	HO[(CH ₃)CHCH ₂ O] ₁₉ [CH ₂ CH ₂ O] ₁₃₃ [(CH ₃)CHCH ₂ O] ₁₉ H
PEG3400	HO[CH ₂ CH ₂ O] ₇₇ H
ED-2003	H ₂ N(CH ₃)CHCH ₂ [CH ₂ CH(CH ₃)O] ₃ [CH ₂ CH ₂ O] ₃₉ [CH ₂ CH(CH ₃)O] ₃ NH ₂

シリカ粒子表面の金ナノ粒子の集積状態は、透過型電子顕微鏡、走査型電子顕微鏡を用いて観察された。

4. 研究成果

(1) 反応温度の影響

まず、シリカ粒子上での金ナノ粒子の自己形成・自己集積に及ぼす反応温度の影響について検討した。Pluronic L64 水溶液中では、反応温度 25 °C においては、500~800 nm 辺の六角形板状粒子 (2D) がシリカ粒子 (5 μm 径)

上に形成し、集積される（図2右上）。反応温度 40 °C（図2左下）と上昇すると、シリカ粒子上に形成される六角形の板状粒子が減少し、80 °C（図2右下）になると、50~250 nm 径の球状粒子（OD）がシリカ粒子上に均一に集積されることが明らかとなった。すなわち、反応温度によりシリカ粒子上に形成する粒子の次元を制御できることが示された。

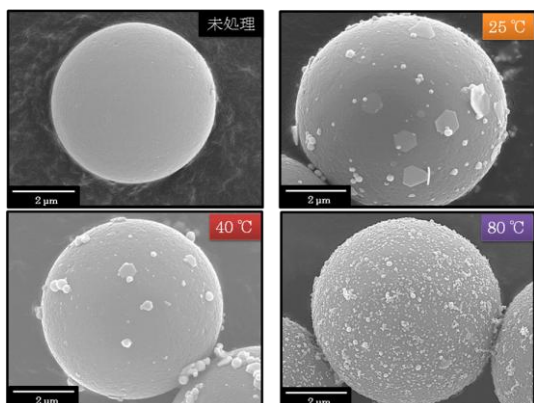


図2. Pluronic L64 水溶液中でのシリカ粒子上への金ナノ粒子の自己形成・自己集積に及ぼす反応温度の影響（走査型電子顕微鏡像）

(2) ポリマーの種類の影響

前述したように、シリカ粒子を含む Pluronic L64 水溶液中では、反応温度 25、40、80 °C において、金ナノ粒子が形成し、シリカ粒子上に集積することが明らかとなった。そこで、次に、シリカ粒子上での金ナノ粒子の自己形成・自己集積に及ぼすポリマーの種類の影響について検討した。Pluronic F88、25R4 水溶液中では 25、40、80 °C、PEG3400 水溶液中では 40、80 °C、JEFFAMINE ED-2003 水溶液中では 80 °C において金ナノ粒子の形成が確認された。Pluronic 25R4 を使用した場合 25、40、80 °C、PEG3400 を使用した場合 40、80 °C において、金ナノ粒子がシリカ粒子上に集積されることが分かった（表3）。これらのことから、ポリマーの性質がシリカ粒子上への金ナノ粒子の自己形成・自己集積に重要な役割を担っていることが明らかとなった。

表3. ポリマー水溶液中での金ナノ粒子の形成とシリカ粒子上への金ナノ粒子の集積

ポリマー	反応温度					
	25°C		40°C		80°C	
	形成	集積	形成	集積	形成	集積
Pluronic L64	○	○	○	○	○	○
Pluronic F88	○	×	○	×	○	×
Pluronic 25R4	○	○	○	○	○	○
PEG3400	×	-	○	○	○	○
ED-2003	×	-	×	-	○	×

(3) 塩化金酸濃度の影響

金ナノ粒子の原料となる塩化金酸濃度が高くなると、シリカ粒子上に自己形成・集積

する金ナノ粒子のサイズが増大することが明らかとなった。このことから、塩化金酸濃度により、シリカ粒子上に形成される金ナノ粒子のサイズを制御できることが明らかとなった。

(4) 溶媒の影響

次に、シリカ粒子上での金ナノ粒子の自己形成・自己集積に及ぼすポリマーおよび溶媒（水、エタノール、ホルムアミド）の影響について検討した。先に示したように、シリカ粒子を含む Pluronic L64 水溶液中では、反応温度 80 °C において、シリカ粒子上に球状金ナノ粒子が自己形成・自己集積される（図2右下&図3左）。溶媒をエタノールにした場合、金ナノ粒子は形成するものの、シリカ粒子上へは金ナノ粒子は集積されることが分かった（図3右）。すなわち、シリカ粒子上への金ナノ粒子の自己形成・自己集積を溶媒により制御できることが明らかとなった。

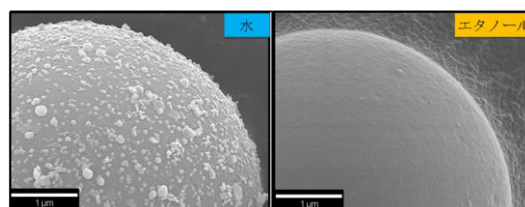


図3. Pluronic L64 水溶液およびエタノール溶液中（80 °C）でのシリカ粒子上への金ナノ粒子の集積状態（走査型電子顕微鏡像）

一方、Pluronic F88 を使用した場合は、水溶液中では、金ナノ粒子は形成するものの、シリカ粒子上に金ナノ粒子は自己形成・自己集積されない（表3）。それに対して、溶媒をエタノールにした場合、シリカ粒子上に金ナノ粒子が自己形成・自己集積することが明らかとなった（図4）。すなわち、シリカ粒子上への金ナノ粒子の自己形成・自己集積を溶媒により制御できることが明らかとなった。

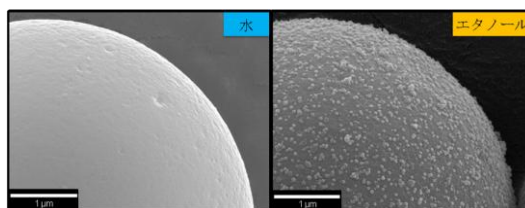


図4. Pluronic F88 水溶液およびエタノール溶液中（80 °C）でのシリカ粒子上への金ナノ粒子の集積状態（走査型電子顕微鏡像）

ポリマー、溶媒の種類によるシリカ粒子上への集積状態の違いは、ポリマーの親水性-疎水性バランス（HLB）と溶媒の誘電率により説明できる（図5）。疎水性の高い（HLB 値が小さい）Pluronic L64 は水中では溶媒和（水和）されにくいいため、水中に存在するよりもシリカ粒子上に析出されやすい。一方で、

Pluronic L64 は疎水性が高いためエタノール中では溶媒和され、シリカ粒子上に析出することなく、エタノール中に溶解している。その結果、水溶液中では、Pluronic L64 はシリカ粒子上に析出し、その析出相にて塩化金イオンは還元され金ナノ粒子が形成されたものと考えられる。親水性の高い (HLB 値が大きい) Pluronic F88 は、水中で溶媒和 (水和) されやすいため、シリカ粒子上には析出されず、金ナノ粒子がシリカ粒子上で形成されない。それに対して、エタノール中では、Pluronic F88 の親水性が高いため溶媒和されにくく、シリカ粒子上に析出し、その析出相にて塩化金イオンが還元され、金ナノ粒子が形成されたものと考えられる。

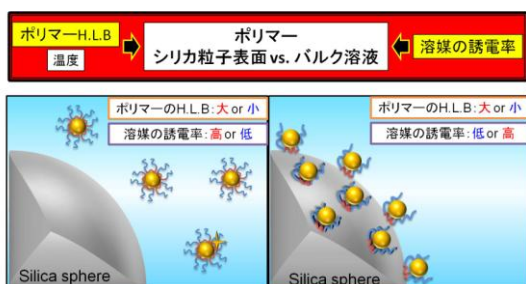


図5. シリカ粒子上への金ナノ粒子の自己形成・自己集積制御機構

(5) シリカ粒子の曲率 (粒子径) の影響

最後に、Pluronic L64 水溶液中におけるシリカ粒子上での金ナノ粒子の自己形成・自己集積に及ぼすシリカ粒子の曲率 (粒子径) の影響について検討した。これまで示してきた 5 μm 径のシリカ粒子上へは 50~250 nm 径の金ナノ粒子が自己形成・自己集積した。それに対して、250 nm 径のシリカ粒子上では、約 3 nm 径の金ナノ粒子が自己形成・自己集積することが明らかとなった。つまり、基材となるシリカ粒子の曲率 (粒子径) が大きく (小さく) になると、集積する金ナノ粒子の粒子径が小さくなる。これは、基材となる粒子の曲率 (粒子径) と集積する金ナノ粒子の粒子径には相関性があることを示唆している。

<引用文献>

- 1) Haruta, *Gold Bull.*, 2004; Eustis & El-Sayed, *Chem. Soc. Rev.* 2006; Ferrando et al., *Chem. Rev.*, 2008; Sharma & Imae, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2009; Ray, *Chem. Rev.*, 2010; Guerrero-Martinez et al., *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2011.
- 2) Shenhar et al., *Adv. Mater.* 2005.
- 3) Aizawa & Buriak, *J. Am. Chem. Soc.* 2005.
- 4) Sakai & Alexandridis, *Langmuir* 2004, *J. Phys. Chem. B, Nanotechnology, Langmuir* 2005, *Mater. Lett., Chem. Mater.* 2006; Sakai et al., *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2010, *Chem. Lett.* 2011.

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)

[学会発表] (計 7件)

① Takahisa Watanabe, Paschalis Alexandridis, Toshio Sakai “Metal nanoparticle deposition on silica spheres using poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide) block copolymers in solutions” Pacificchem 2015, Honolulu, Hawaii, USA, December 15-20, 2015.

② 渡邊崇久・酒井俊郎

“ポリエチレンオキッド含有ブロックコポリマーを用いたシリカ粒子上への金ナノ粒子の自己形成・自己集積”

日本油化学会第53回年会、平成26年9月9-11日、札幌 (ロイトン札幌)

③ 渡邊崇久・酒井俊郎

“両親媒性ブロックコポリマーを用いたシリカ粒子上での金ナノ粒子の自己形成・自己集積：溶媒効果”

第65回コロイドおよび界面化学討論会、平成26年9月3-5日、東京 (東京理科大学神楽坂キャンパス)

④ Takahisa Watanabe, Paschalis Alexandridis, Toshio Sakai “Block Copolymer-mediated Formation and Organization of Gold Nanoparticles on Silica Microspheres in Aqueous Media” International Union of Materials Research Societies - The IUMRS International Conference in Asia 2014, Fukuoka, Japan, August 24-30, 2014.

⑤ 渡邊崇久・酒井俊郎

“両親媒性ブロックコポリマーを用いたシリカ粒子上での金ナノ粒子の自己形成・自己集積技術の開発”

日本化学会第94春季年会、平成26年3月27-30日、名古屋 (名古屋大学東山キャンパス)

⑥ 渡邊崇久・高山幸樹・酒井俊郎

“両親媒性ブロックコポリマーを用いたシリカ粒子上での金ナノ粒子の自己形成・自己集積技術の開発”

2013年 材料技術研究協会討論会、平成25年12月6-7日、千葉 (東京理科大学野田キャンパス)

⑦ 高山幸樹・酒井俊郎

“多機能性ポリマーを利用したシリカ粒子上での金ナノ粒子の自己形成・自己集積”

第64回コロイドおよび界面化学討論会、平成25年9月7-9日、名古屋 (名古屋工業大学)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1件)

名称：金属ナノ粒子の形成方法および金属ナノ粒子材料

発明者：酒井俊郎

権利者：国立大学法人信州大学

種類：特許

番号：特願2013-65030

出願年月日：平成25年3月26日

国内外の別：国内

[その他]

ホームページ等

<http://www.shinshu-u.ac.jp/faculty/engineering/chaire/chem005/Index.htm>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

酒井 俊郎 (SAKAI, Toshio)

信州大学学術研究院工学系・准教授

研究者番号：30468706

(2) 連携研究者

岡田 友彦 (OKADA, Tomohiko)

信州大学学術研究院工学系・准教授

研究者番号：30386552

(3) 研究協力者

Paschalis Alexandridis

Department of Chemical and Biological
Engineering, University at Buffalo, The State
University of New York・Professor