

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 27 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25600036

研究課題名(和文) ナノ粒子ベシクル新規水相合成法の開発とナノ粒子の規則的複合化に関する研究

研究課題名(英文) Synthesis of nanoparticle assembled vesicle

研究代表者

石井 治之 (ISHII, Haruyuki)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：80565820

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：ナノ粒子の集積構造は、ナノ粒子単体とは異なる機能を発現する。ナノ粒子が中空状に集積したナノ粒子ベシクルでは、触媒性能の向上や特異なプラズモン特性が報告されている。しかし、従来法では多段階プロセスや低収率といった問題点があった。本研究では、アニオン性界面活性剤の分子集合体を利用したナノ粒子ベシクルの新規合成プロセスを開発した。ナノ粒子存在下でその分子集合体を形成させた後に、シリカ析出反応を行うことで、シリカコートしたナノ粒子ベシクルを高い収率で簡便に合成することに成功した。この手法は種々のナノ粒子の集積に適用可能であり、触媒やプラズモン材料の高機能化に大きく寄与することが期待できる。

研究成果の概要(英文)：Nanoparticle assemblies show novel properties different from nanoparticle itself. Nanoparticle-assembled spheres with hollow structure, nanoparticle vesicles, have attracted increase attention because of their high catalytic performances and specific plasmonic properties. Conventional processes obtaining nanoparticle vesicles, however, have drawbacks such as multiple, tardy methods and low yield. The present study proposed a facile method for preparation of nanoparticle vesicles by using anionic surfactant self-assembly. Silica-coated nanoparticle vesicles were obtained with high-yield via self-assembly formation of anionic surfactants and the following silica precipitation in the presence of nanoparticles. Several kinds of nanoparticle vesicles were successfully prepared by this method and they can be applied to novel catalyst or plasmonic materials.

研究分野：材料化学工学

キーワード：ナノ粒子集積 中空粒子 アニオン性界面活性剤 ナノ触媒 プラズモンナノ粒子 バイオセンシング材料

## 1. 研究開始当初の背景

ナノ粒子はバルク金属と異なる物性を有するため、触媒分野や光学分野で幅広い用途がある。近年、ナノ粒子の集積構造に関する研究に注目が高まっている。例えば、ナノ粒子が中空状に集積した「ナノ粒子ベシクル」は、ナノ粒子単体と比べ、高い触媒活性や熱安定性を示すことが知られており、また新規のプラズモン特性を示す材料として期待されている。しかし、従来法では、有機溶剤の使用や多段階で煩雑なプロセスといった問題がある。したがって、ナノ粒子ベシクルを容易に合成できる手法を開発できれば、高機能なナノ粒子集積型微粒子の合成が可能となる。

## 2. 研究の目的

ナノ粒子ベシクルの新規合成法を開発すると共に、ナノ粒子の集積構造の制御および異なる2種のナノ粒子の集積を行うことを目的とした。本合成法は、ナノ粒子分散液にアニオン性界面活性剤を添加した後、シリカ析出反応を行う非常に簡便な手法であり、ナノ粒子集積とシリカ被覆を逐次的に行うことができる。本研究では、反応条件を変えることで、ナノ粒子ベシクルの構造や集積状態を制御できるか検討し、その形成メカニズムについて考察した。次に、触媒やプラズモン材料への用途を想定したナノ粒子ベシクルを合成し、その特性評価を行った。

## 3. 研究の方法

### (1) ナノ粒子ベシクルの合成

オレイン酸ナトリウム水溶液とナノ粒子分散液を混合後、カチオン性の有機ケイ素化合物を添加し、さらにテトラケイ酸メチルのエタノール溶液を加えることでシリカコートしたナノ粒子ベシクルを合成した。ナノ粒子には、シングルナノサイズのクエン酸修飾ナノ粒子を用い、反応 pH は弱塩基性に調整した。

### (2) ナノ粒子ベシクルの特性評価

ナノ粒子ベシクルの観察には、走査透過型電子顕微鏡(STEM)を主に用いた。反応溶液中における界面活性剤の分子集合体や生成粒子の分散径の測定には、動的光散乱法(DLS)を用いた。シリカ層の多孔性評価には、窒素ガス吸着法を用いた。触媒評価には固定床気相流通式反応装置を、また、プラズモン特性の評価には、紫外可視分光光度計を用いた。

## 4. 研究成果

### (1) 酸化セリウムナノ粒子ベシクルの合成と触媒への応用

酸化セリウムナノ粒子(CeNP)を用いてナノ粒子ベシクルを合成した(図1)。粒子構造を元素分析により詳細に評価した結果、粒

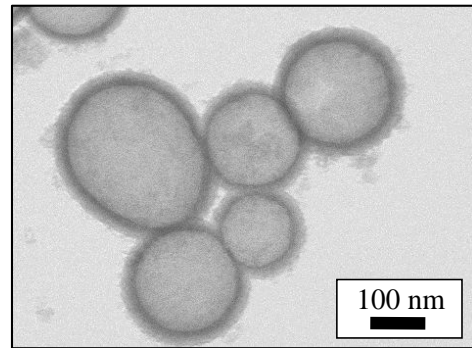


図1. CeNP ベシクルの TEM 像

子内部に空間を有し、その空間を CeNP の集積層とシリカ層の2層が取り囲む構造であることがわかった。CeNP ベシクルは弱塩基性条件下で生成し、pH が高いほど粒子径は減少した。pH が高い塩基性条件下では、この構造は形成せず、CeNP とシリカの凝集物が形成した。

この粒子生成メカニズムについて考察するため、反応溶液中の分散径の変化を測定し、また反応溶液中で形成する構造体の直接観察を行った。DLS 測定より、CeNP 分散液とオレイン酸ナトリウム水溶液を混合すると、数十ナノメートルの構造体が形成することがわかり、その分散径は反応の進行に伴い増加した。クライオ TEM 観察からも、DLS 測定と同等の粒径を持つ構造体の形成を確認した。上記の結果より、CeNP ベシクルの粒子生成メカニズムは以下のように考察した。まず、弱塩基性条件下でオレイン酸イオンが球状の分子集合体を形成する。カチオン性の有機ケイ素化合物を添加すると、その分子集合体の粒径はやや増大し、同時に分子集合体へのナノ粒子の集積が生じる。シリカ源を添加した後は、ナノ粒子の集積が更に進行し、その集積構造を覆うように多孔性のシリカが生成したと考える。

次に、焼成後の生成粒子の特性評価を行った。生成粒子中の CeNP の結晶子径(3 nm)は焼成前後で変化しなかった。これに対し、CeNP をそのまま焼成した場合の結晶子径は数十ナノメートルと増大したことより、生成粒子中の CeNP は熱安定性が高いことがわかった。窒素ガス吸着法より、生成粒子の比表面積は 150 m<sup>2</sup>/g 程度で、10 nm 程度のメソ細孔を有することがわかった。生成粒子の比表面積は、オレイン酸ナトリウムと共にトリブロック共重合体を添加することで増大した。

CeNP ベシクルの触媒性能は、一酸化炭素(CO)酸化反応試験により評価した。CeNP をそのまま触媒として用いた場合に比べ、CeNP ベシクルは高い触媒能を示した。さらに、触媒能を上げるために、少量の金ナノ粒子(AuNP)を CeNP と同時に添加し、2種のナノ粒子から成るナノ粒子ベシクルを合成した。

この粒子は、100 nm 以下の低温でも CO 酸化反応において高転化率となった。これは、集積した CeNP が担体として機能し、AuNP の触媒能を向上させたことに起因すると考える。したがって、本手法で合成するナノ粒子ベシクルは、高活性を達成する新規触媒として適用できることが示された。

## (2) プラズモンナノ粒子を集積した

### 中空シリカ粒子の合成と光学特性評価

CeNP ベシクルと同様の手法で、表面プラズモン特性を有するナノ粒子を用いて合成を行った。金ナノ粒子(AuNP)を用いた場合、中空シリカ粒子内にナノ粒子が偏在して集積した構造の粒子が生成した(図2)。この粒子径は pH 上昇に伴い減少し、上述した CeNP ベシクルと同様の傾向を示した。生成粒子中の AuNP の集積状態は、反応 pH により制御可能であることがわかった。また、銀ナノ粒子(AgNP)を用いた場合も同様の構造の粒子が生成することに成功した。さらに、AuNP および AgNP を同時に添加して合成を行ったところ、1つの中空粒子内に2種のナノ粒子を内包させることに成功した。以上より、CeNP ベシクルとは異なった構造となったものの、プラズモンナノ粒子が粒子内で集積した構造の微粒子を合成することに成功した。

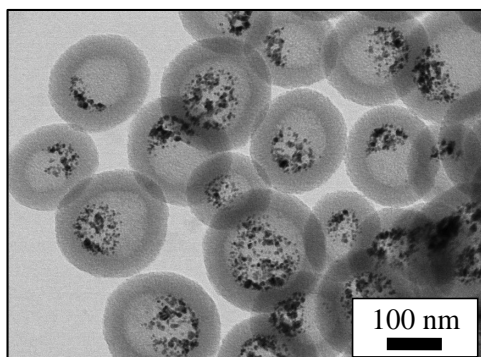


図2 . AuNP を用いた合成粒子の TEM 像

次に、合成粒子のプラズモン特性を評価した。合成粒子では、水溶液中で分散したナノ粒子の場合と比べ、表面プラズモンに起因する紫外-可視光域における吸収ピーク波長が長波長側にシフトした。このピークシフトは、AuNP や AgNP を用いてそれぞれ合成した粒子に加え、AuNP と AgNP を同時に添加して合成した粒子でも確認された。また、そのシフト量はナノ粒子の集積状態により変化した。したがって、中空シリカ粒子内のナノ粒子集積構造により、プラズモン特性を制御できることが示唆された。

## (3) まとめ

アニオン性界面活性剤を用いる新規合成プロセスにより、触媒ナノ粒子およびプラズモンナノ粒子を粒子内部に集積した、ナノ粒子ベシクルおよびナノ粒子集積型中空シリカ粒子をそれぞれ合成することに成功した。合成粒子は、触媒やプラズモン材料として機能することが示された。本研究における成果は、ナノ粒子を機能的に集積させた微粒子の新規デザイン法を提案するものであり、触媒やプラズモン材料の性能向上に大きく貢献するものであると考えられる。

## 5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

- (1) Haruyuki Ishii, Saki Ito, Daisuke Nagao, Mikio Konno, Ceria nanoparticle vesicles formed in sodium oleate aqueous solution with mesoporous silica coating, *Colloid and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 査読有, 441, **2014**, 638-642  
DOI:10.1016/j.colsurfa.2013.10.018

〔学会発表〕(計13件)

- (1) 石川陽平、石井治之、長尾大輔、今野幹男、プラズモンナノ粒子を内包した中空シリカナノ粒子の合成、化学工学会第80年会、2015年3月20日、芝浦工業大学(東京都目黒区)
- (2) 廣田あゆみ、石井治之、長尾大輔、今野幹男、金ナノ粒子の触媒活性向上を目的とした多孔質シリカシェル構造制御、化学工学会第46回秋季大会、2014年9月17日、九州大学(福岡県福岡市)
- (3) 石井治之、界面活性剤アシスト型微粒子合成の新展開、材料化学システム工学討論会2014、2014年9月8日、東京工業大学(東京都目黒区)
- (4) Haruyuki Ishii Saki Ito, Daisuke Nagao, Mikio Konno, Novel preparation of catalytic ceria nanoparticle-assembled hollow mesoporous silica particles, TOCAT7 KYOTO2014, 2014年6月2日、京都テルサ(京都府京都市)
- (5) Auyumi Hirota, Haruyuki Ishii, Daisuke Nagao, Mikio Konno, Gold nanoparticle-containing mesoporous silica particles synthesized in a one-pot process, TOCAT7 KYOTO2014, 2014年6月2日、京都テルサ(京都府京都市)
- (6) 石井治之、工藤麻美、長尾大輔、今野幹男、シリカ被覆リポソームへの金ナノ粒子の固定化とその特性評価、化学工学会第79年会、2014年3月18日、岐阜大学

( 岐阜県岐阜市 )

- (7) Haruyuki Ishii, Saki Ito, Daisuke Nagao, Mikio Konno, Synthesis of Ceria Nanoparticle-Assembled Hollow Mesoporous Silica Composite particles, Global/Local Innovations for Next Generation Automobiles, 2013年11月25日, 仙台国際センター ( 宮城県仙台市 )
- (8) Auyumi Hirota, Haruyuki Ishii, Daisuke Nagao, Mikio Konno, One-pot synthesis of catalytic gold nanoparticle-mesoporous silica composite particles, International Symposium for the 70th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, 2013年9月30日, 東北大学 ( 宮城県仙台市 )
- (9) Shunsuke Kawai, Haruyuki Ishii, Daisuke Nagao, Mikio Konno, Cationic surfactant-templated synthesis and morphology control of mesoporous silica particles, International Symposium for the 70th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, 2013年9月30日, 東北大学 ( 宮城県仙台市 )
- (10) 石井治之、伊藤早希、長尾大輔、今野幹男、界面活性剤の分子集合体構造が中空シリカ粒子の形態に与える影響、化学工学会第45回秋季大会、2013年9月18日、岡山大学 ( 岡山県岡山市 )
- (11) 廣田あゆみ、石井治之、長尾大輔、今野幹男、多孔質シリカコート金ナノ粒子触媒のワンポット合成、化学工学会第45回秋季大会、2013年9月17日、岡山大学 ( 岡山県岡山市 )
- (12) 河合駿介、石井治之、長尾大輔、今野幹男、カチオン性界面活性剤を用いたメソポーラスシリカ粒子の合成および形態制御に関する研究、化学工学会第45回秋季大会、2013年9月17日、岡山大学 ( 岡山県岡山市 )
- (13) Haruyuki Ishii, Soft Template Syntheses of Hollow Inorganic particles in the Presence of Sodium Oleate, NEXT Symposium “Membranome” for “Bio-Inspired Chemical Engineering”, 2013年9月13日, 大阪大学 ( 大阪府豊中市 )

[ 図書 ] ( 計 0 件 )

[ 産業財産権 ]

出願状況 ( 計 0 件 )

取得状況 ( 計 0 件 )

[ その他 ]

ホームページ等

<http://www.che.tohoku.ac.jp/~mickey/index2.html>

## 6 . 研究組織

### (1) 研究代表者

石井 治之 (ISHII, HARUYUKI)

東北大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号 : 80565820

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし