

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 9 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420764

研究課題名(和文) 機能性高分子/金属ナノ粒子複合体の作製とその有害物質吸着特性解析

研究課題名(英文) Preparation of polymer-metal nano particle and characterization of its adsorption property of toxic substances.

研究代表者

後藤 健彦 (Gotoh, Takehiko)

広島大学・工学研究院・助教

研究者番号：10274127

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、高分子ゲル中で金属ナノ粒子を合成し、機能性高分子/金属ナノ粒子複合体を作製した。複合体の作製条件と粒子径の関係を示し、高分子ゲルまたは、金属粒子の作製条件を変えることで粒子径を制御可能であることを明らかにした。また、複合体を有害金属イオン吸着剤や有機物分解触媒として応用した時の粒子径と吸着特性、分解特性との関係を示し、複合体の作製条件によりそれらの特性を制御可能であることを示した。以上より、高分子ゲル中での反応は、簡便で省エネルギーな反応場であり、有機/無機複合体を簡便に製作可能な方法であることを明らかにした。今後、液相反応、気相反応以外の新しい反応場としての応用が期待できる。

研究成果の概要(英文)：In this study, metal nanoparticles were synthesized in a polymer gel to prepare a functional polymer / metal nanoparticle composite. The relationship between the preparation condition of the composite and the particle diameter is shown and it is clarified that the particle diameter can be controlled by changing the preparation condition of polymer gel or metal particle. It also shows the relationship between particle size and adsorption and decomposition characteristics when the complex is applied as a harmful metal ion adsorbent or organic substance decomposition catalyst. These properties can be controlled by the preparation conditions of the composite. Consequently, it was clarified that the preparation of the metal nanoparticle in the polymer gel is a simple and energy-saving method and an organic / inorganic composite can be easily produced by this method. Moreover, the method is expected to prepare a new reaction field other than liquid phase reaction and gas phase reaction.

研究分野：化学工学 高分子工学

キーワード：高分子ゲル 金属酸化物ナノ粒子 吸着 有機・無機複合体

1. 研究開始当初の背景

物質は大きさがナノメートルサイズになるとその特性が著しく変化する。これは比表面積が非常に大きくなるため表面の効果が顕著になり、量子サイズ効果というバルク状態とは異なる機能が発現するためである。特に粒径 10nm 付近の粒子は、触媒や、吸着剤として用いる場合、その特性が飛躍的に上昇することが報告されている。一例として、外部より交流磁場を与えると発熱する磁性ナノ粒子は、温熱療法などががん治療への応用が知られているが、発熱機構が粒径に依存し、10nm 付近が最適であることが報告されている。これまでに報告されたナノ粒子合成法のうち、液相法は、複雑な器械や多くのエネルギーを使用せず比較的均質な粒子を簡単な操作で得ることができるため多く用いられているが、生成した粒子の成長を制御することが困難であるといった問題がある。また、気相法は、生成した粒子が凝集したり装置壁に付着したりするのを防ぐことが困難であるといった問題がある。これは、ナノ粒子には液相中、気相中を問わず、対流、密度差、熱運動、静電相互作用などの微小な力の影響で凝集や沈降といった現象が生じるためである。粒子を安定に合成、保持するためには、これらの力を電氣的や機械的に打ち消すために電場を利用したり攪拌を継続したりする必要がある。そのため、製造に多くのエネルギーを要し、製造コスト上昇の原因となっており特に粒径 10nm 以下の粒子は高価である。また、ナノ粒子の凝集を防ぐには表面を化学的に修飾する方法があるが、表面改質は触媒活性の低下につながりやすく、さらに、ナノ粒子は粒子単体のままでは、ハンドリングや回収、再利用が困難であり担体への固定化が必要であることも応用上の課題となっている。

2. 研究の目的

本研究では、高分子ゲル中で金属ナノ粒子を合成することで、粒子の生成、取り扱い、回収が容易な機能性高分子/金属ナノ粒子複合体を作製した。高分子ゲルを反応場として応用すると、内部に保持された液相の性質を保ちながら、固体のように取り扱いが容易になる。また、特筆すべき点として、高分子ゲル内では、物質の拡散移動がネットワークにより制限されるので、反応を温度一定のままで遅くすることができる。また、拡散や沈降が遅くなることで、液相中、気相中の反応で問題となる凝集や沈降の制御も余分なエネルギーをかけずに可能になる。

3. 研究の方法

高分子ゲル中で金属ナノ粒子を合成し、高分子/金属ナノ粒子の複合体として、吸着材や触媒として応用した場合の吸着特性、触媒特性解析を行った。まず、モノマー濃度、架橋剤濃度などのゲルの合成条件を変えてゲルを合成し、それぞれのゲル内で、金属ナノ粒子を

合成した時に粒子径分布や粒子含有率を検討し、ゲルの合成条件が粒子特性に与える影響を明らかにした。また、同様に金属ナノ粒子を合成する際の溶液濃度、温度などが粒子径、粒子含有率に与える影響を検討したことにより高分子ゲル内で、10nm 付近の粒径の金属ナノ粒子を作製できる条件を明らかにした。高分子ゲルには、感温性高分子ゲル、イオン性高分子ゲル、両親媒性高分子ゲルを用いた。金属粒子としては発熱体としての応用が注目されているマグネタイト (Fe_3O_4)、有害金属であるカドミウムの吸着剤としての応用が検討されている酸化マンガン、光触媒としての応用が検討されている酸化亜鉛を用い、ゲル金属ナノ粒子複合体の作製条件を変化させることで、複合体内に生成する粒子の含有量、粒子径および分散性を制御した。さらに、作製した複合体中の金属ナノ粒子の粒径が複合体の発熱特性、有害物質吸着特性、有機物分解特性に与える影響を検討した。

4. 研究成果

4.1 実験方法

4.1.1 ゲルの合成

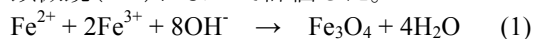
主モノマーには両親媒性の dimethylacrylamide (DMAA)、転移温度を約 32°C に持つ感温性の *N*-isopropyl acrylamide (NIPAm)、アミノ基がイオン化してカチオン性を示す *N,N*-Dimethylaminopropylacrylamide (DMPAA) を用いた。架橋剤には *N,N*-methylenebisacrylamide (MBAA)、溶媒には水を使用し、内径 6 mm のテフロン管内で、合成温度 10°C で 4 時間ラジカル重合を行い、円柱状のゲルを合成し、所定の長さに切断後室温で乾燥し実験に使用した。

4.1.2 ゲル金属ナノ粒子複合体の合成



Fig. 1 複合体の作製方法

複合体作製方法の一例としてマグネタイトナノ粒子/高分子ゲル複合体の作製方法を Fig. 1 に示す。所定量の乾燥したゲルを、所定濃度の金属イオン溶液 ($\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$ 混合溶液) 中に 24 h 浸漬した。次に、金属イオンを取り込んだゲルを所定濃度の NaOH と NaBH_4 を混合したアルカリ溶液に浸漬し、式 (1) に示す反応で Fe_3O_4 粒子を合成した。反応終了後、ゲルはイオン交換水中で洗浄した後、 50°C 、常圧で乾燥した。 Fe_3O_4 粒子の生成はゲルの色の変化と XRD 測定により確認した。また、ゲル内の磁性粒子含有率は熱重量分析により、粒子の形態及び粒子径は透過型電子顕微鏡 (TEM) によって評価した。



4.1.3 磁場発熱特性の評価

試験管に所定量の Fe_3O_4 粒子を含む複合体と蒸留水を入れ、その試験管をコイルの中心に設置した。続いて、出力電力 400 W、周波数 800 kHz の交流電流を印加して、磁場をコイル内部に発生させて温度変化を測定した。

4.1.4 Cd^{2+} 吸着実験

所定量の酸化マンガン粒子を含む複合体を所定濃度の $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液に浸漬し、 25°C で 24 時間振とう機 (100rpm) で攪拌して吸着を行った。吸着前後の Cd^{2+} の濃度を液体クロマトグラフで測定し、濃度差から吸着量を計算した。

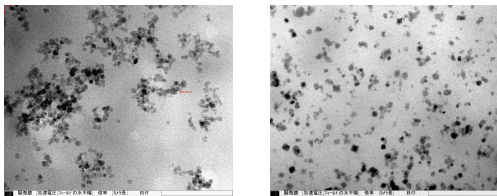
4.1.5 光触媒特性解析

酸化亜鉛粒子を含む複合体を 10^{-6} mol/L の赤色素ローダミン B (RB) 50 ml 中に 0.05 g 添加し、暗所で所定時間紫外線 (365 nm) を照射して RB の色素分解を行った。色素分解量は、紫外線可視分光光度計により RB の濃度を測定して算出した。

4.2 磁性体粒子含有複合体の特性解析

4.2.1 ゲル合成組成の粒子分散性への影響

Fig. 2 に (DMAA/MBAA) $[\text{mol}/\text{m}^3] = (1000/150)$ 、 $(3000/50)$ の組成で合成した複合体内の TEM 画像を示す。ゲル内に直径約 10 nm の粒子が生成していることが確認された。Fig. 1 では粒子同士の凝集が起こっているのに対し、Fig. 2 では凝集することなく粒子が分散していることがわかる。これはゲルのネットワーク構造が MBAA(架橋剤)の割合が高くなると不均一になり、DMAA(モノマー)の割合が高くなると、均一になったためと考えられる。



(1000/150) 複合体 (3000/50) 複合体

Fig.2 ゲル合成組成が粒子分散性を与える影響

4.2.2 鉄イオン濃度の粒子含有率への影響

Fig. 3 に鉄イオン (Fe^{2+}) の濃度と粒子含有率の関係を示す。鉄イオン濃度が増加すると粒子含有率が高くなった。これは、ゲル内部に取り込まれる鉄イオンの量が多くなるためである。しかし、鉄イオン濃度が 0.5 mol/L 以上になると、粒子含有率の増加量が減少し、一定の値に漸近する傾向がみられた。これは、高い濃度の鉄塩溶液中ではゲルの膨潤が妨げられるため、取り込まれる鉄イオンの量が制限されたためと考えられる。

4.2.3 NaOH 溶液濃度の生成量への影響

Fig. 4 に NaOH 溶液の濃度と粒子含有率の関係を示す。NaOH 溶液の濃度が 0.01 mol/L のとき、含有率は低い、0.1 mol/L 以上では、含有

率は高くほぼ一定である。NaOH 溶液の濃度が 0.01 mol/L では反応場の pH が低く粒子の生成条件を満足していないために Fe_3O_4 粒子が生成しなかったため、粒子含有率が低くなったと考えられる。また、外部 NaOH 溶液の濃度が 0.1 mol/L 以上ではゲル内部に取り込まれた鉄イオンが完全に Fe_3O_4 粒子になっていることを示唆している。以上のことから、ゲル内部で Fe_3O_4 ナノ粒子を生成させるためには、NaOH 溶液の濃度を 0.1 mol/L 以上に保つことが好ましいことが明らかになった。

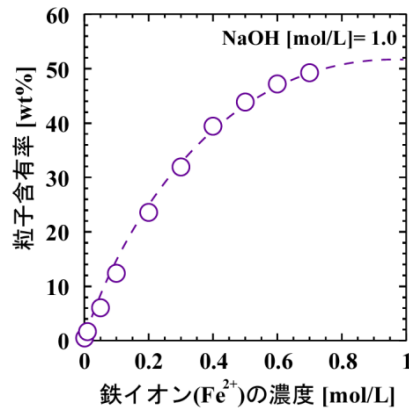


Fig. 3 鉄イオン濃度と粒子含有率

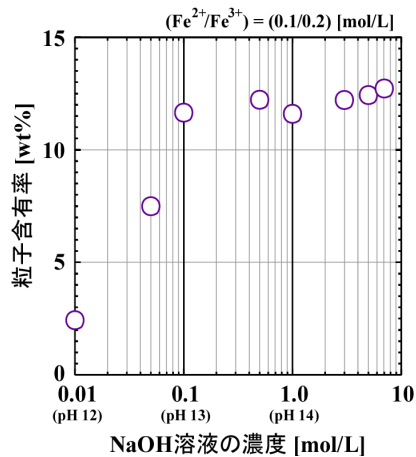


Fig. 4 NaOH 溶液の濃度と粒子含有率

4.2.4 鉄イオン濃度の粒子径分布への影響

Fig. 5 に初期鉄イオン濃度 ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) $[\text{mol}/\text{L}] = (0.01/0.02)$ 、 $(0.1/0.2)$ 、 $(0.5/1.0)$ で合成した複合体内部の Fe_3O_4 ナノ粒子の粒度分布をそれぞれ示す。なお、NaOH 溶液の濃度は 1.0 mol/L で統一した。平均粒子径はそれぞれ、8.95 nm、10.4 nm、11.5 nm であった。グラフより初期鉄イオン濃度が高くなるにつれ平均粒子径は大きくなり、粒度分布も広がっていることが分かる。これは、初期濃度が高いほどゲル内に取り込まれた鉄イオン濃度が増加して、多くの一次粒子が生成し、凝集および粒子成長を起し易かったためと考えられる。

4.2.5 NaOH 溶液の濃度の粒子径分布への影響

鉄イオンの場合と同様に NaOH 溶液の濃度 0.1、1.0、5.0 mol/L で合成した複合体内部の Fe₃O₄ ナノ粒子の平均粒子径を求めた。なお、鉄イオン濃度は 0.1 mol/L で統一した。平均粒子径はそれぞれ、10.1 nm、10.4 nm、11.6 nm であり、NaOH 濃度が高くなるにつれて、平均粒子径が大きくなった。これは、NaOH 溶液の濃度が高いほど生成反応が進みやすく粒子の成長を起し易かったためと考えられる。Table 1 に Fe²⁺ と NaOH 濃度と平均粒子径の関係をまとめた。鉄イオン溶液濃度および NaOH 溶液濃度が高くなるにつれて平均粒子径が大きくなっており、作製条件により粒子径を制御可能であることが明らかになった。次に Table 2 に、感温性の NIPAm ゲルを用い、NaOH/NaBH₄ 混合液を用いて複合体を作成した場合のゲル内部の磁性粒子含有率および結晶子径を示す。NaBH₄ 濃度が高くなるほど結晶子径が大きくなった。従って、NaBH₄ によって磁性粒子の生成反

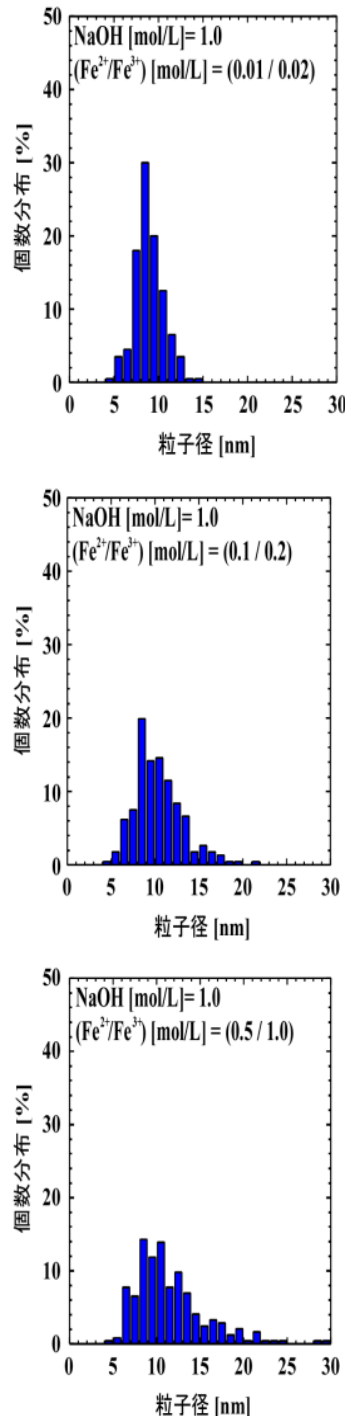


Fig. 5 複合体内部の粒度分布

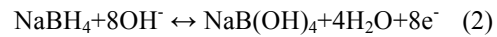
Table 1 複合体の合成条件と粒子径の関係

Fe ²⁺ 濃度 [mol/L]	0.01	0.1	0.1	0.5	0.1
NaOH 濃度 [mol/L]	1.0	0.1	1.0	1.0	5.0
平均粒子径 [nm]	8.95	10.1	10.4	11.5	11.6

Table 2 複合体の合成条件

No.	NaOH [mol/L]	NaBH ₄ [mol/L]	粒子含有率 [wt%]	結晶子径 [nm]
1		-	3.8	9.4
2	0.1	0.05	6.2	12.1
3		0.1	6.9	14.8
4		0.2	6.5	17.9

応が促進されていると考えられる。NaBH₄ が生成反応を促進した要因として、アルカリ溶液に塩化鉄溶液を含むゲルを加えた際、ゲル表面近傍の pH が低下することで、式(3)に示す NaBH₄ の分解反応が促進される。NaBH₄ が消費されて式(2)の平衡が左に移動し、ゲルとアルカリ溶液の界面において多量の OH⁻ が発生したために磁性粒子の生成反応が促進されたと考えられる。



4.2.6 複合体の発熱特性

Fig. 6 に Table 2 の条件で作製した磁性粒子内包ゲルの磁場印加による発熱特性を示す。磁性体を含まないゲルが全く発熱していないのに対し、磁性粒子を内包する複合体は交流磁場印加によって発熱していることが確認できた。また、粒子含有率が大きいほど温度上昇が大きくなった。さらに、No. 2~4 のようにほぼ同等の粒子含有率を持つゲルは、磁性粒子生成時の NaBH₄ 濃度が高くなるほど温度上昇が大きくなった。これは、NaBH₄ の作用により発熱に適した粒子径まで磁性粒子が成長したためであると考えられる。また、円柱ゲルに比べてゲル微粒子の発熱量は小さくなった。これは、凝集により磁性粒子の発熱性能が低下したと考えられる。

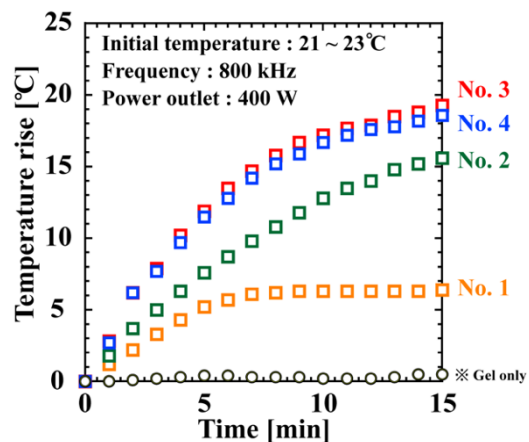


Fig. 6 磁性粒子内包ゲルの発熱特性

4.2.7 複合体の相転移挙動

ゲル内に磁性粒子を6%含有する複合体と磁性粒子を含まないゲルの水中での膨潤径の温度依存性をFig.7に示す。粒子を含有した場合、膨潤径はやや小さくなっているが、いずれの場合もNIPAMの転移温度以上の35°Cで、疎水転移を起こしてゲルが収縮していることがわかる。したがって粒子を含有しても、ゲルの親疎水転移には影響を与えないことが示された。Fig.6に示したように、粒子含有率が6%程度で磁場印加により複合体を含む水の温度を20°C上昇させることが可能である。従って、磁場印加により粒子を発熱させ、親疎水転移する複合体の作製が可能であることが明らかになった。

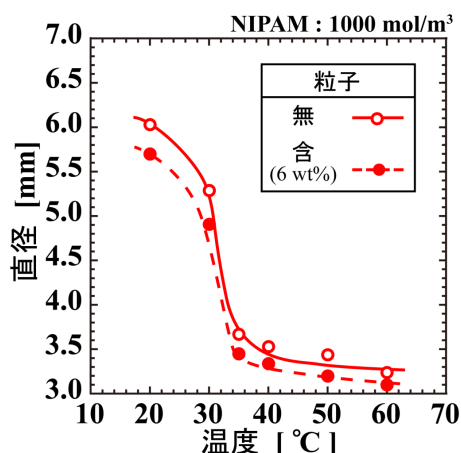


Fig. 7 粒子含有複合体の膨潤径の温度依存性

4.3 酸化マンガン粒子含有複合体の特性解析

4.3.1 有害金属イオンの吸着特性

側鎖のアミノ基がプロトン化することでゲル内部が塩基性となる *N,N*-Dimethylaminopropylacrylamide(DMAPAA)ゲルを用いて、ゲル内部に酸化マンガン粒子を生成し、酸化マンガ・高分子ゲル複合体カドミウム吸着特性について検討した。Fig.8に粒子単体、DMAPAA複合体、DMAA複合体の内部粒子1gあたりのCd²⁺吸着量を示す。粒子単体に比べ複体内の粒子の方が吸着量が増加した。予想通り、ゲル中で粒子の凝集が抑制され、比表面積が増加したためと考えられる。DMAA複合体に比べDMAPAA複合体の方が吸着量が増加した。これは、in situ法に比べてゲル内部のpHが低いため成長が抑制され、酸化マンガンナノ粒子の比表面積が増加したためと考えられる。

4.3.2 反応時間が吸着量に与える影響

DMAPAAゲルを用いてMnSO₄溶液の反応時間を変化させて形成したDMAPAA複合体のCd²⁺吸着量をFig.9に示す。MnSO₄溶液の浸漬時間が長いほど吸着量が減少した。これは、反応時間が長いほど粒子が成長して比表面積が減少したためと考えられる。

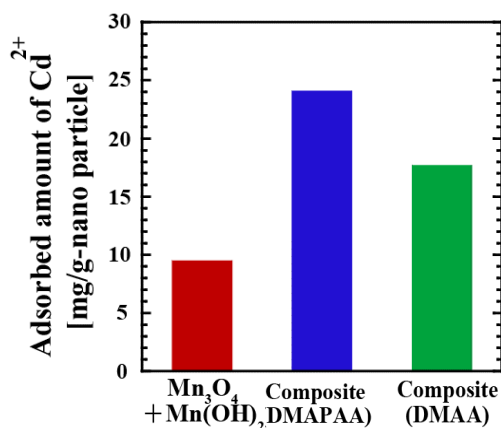


Fig.8 各複合体のCd²⁺吸着特性

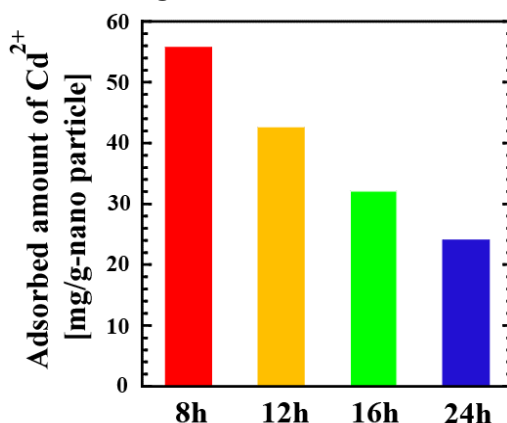


Fig.9 粒子生成反応時間のCd²⁺吸着量への影響

4.4 酸化亜鉛粒子含有複合体の特性解析

4.4.1 複合体による色素分解特性

Fig.10に異なるモノマー濃度で合成した各種複合体のZnOナノ粒子の粒子径及び蒸留水中のゲルの内部pHの影響を示す。また、Fig.11にゲル合成時のモノマー濃度がRB分解量の結果を示す。モノマー濃度が増加するほど粒子径およびゲルの内部pHが上昇している。これは、ゲルの内部pHが上昇したことで、粒子生成反応が促進されたためだと考えられる。また、分解量はモノマー濃度が増加するほど、減少している。これは、ZnOナノ粒子の粒子径が増加し、

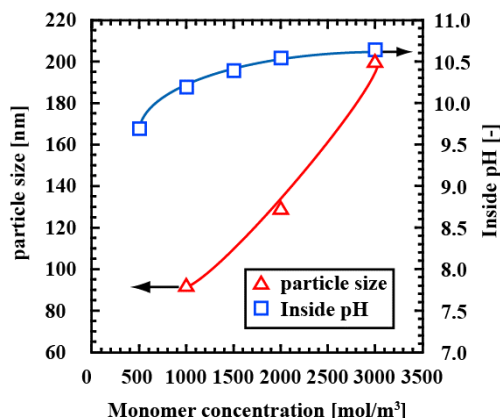


Fig. 10 モノマー濃度のZnO粒子径への影響

粒子の比表面積が減少したためだと考えられる。よって、RB 分解量は ZnO ナノ粒子の粒子径に依存し、粒子径は複合体の合成条件によって制御可能であることが示唆された。

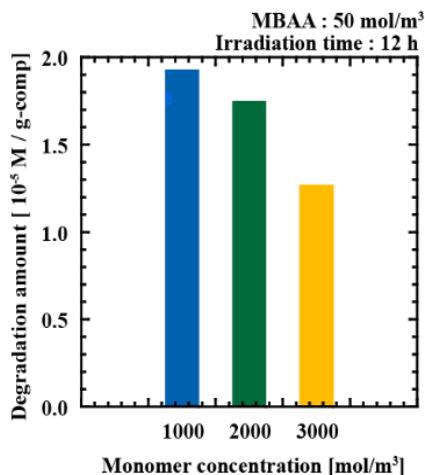


Fig. 11 モノマー濃度のRB分解量への影響

4.5 まとめ

本研究を通して以下の結論を得た。

- 1) 高分子ゲルの合成条件を変えて、金属ナノ粒子の粒径を制御する方法、高分子側鎖の持つ官能基により、ゲル内部をナノ粒子合成に適した環境にする方法を明らかにした。
 - 2) 金属酸化物粒子を含む複合体を有害金属イオンの吸着剤に応用し、吸着能力への粒子径の影響を示し、適切な粒径を得るための複合体の合成条件を明らかにした。
 - 3) 金属酸化物光触媒粒子を含む複合体を用いて色素の分解実験を行い、色素分解能力への粒子径の影響を示し、適切な粒径を得るための複合体の合成条件を明らかにした。
- 以上より、高分子ゲル中での反応は、簡便で省エネルギーな反応場であり、今後は、有機/無機複合体を簡便に製作可能な方法ならびに拡散、反応速度の遅さを利用した新しい合成の場としての応用が期待される。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

1. 後藤健彦, 機能性高分子を用いた重金属イオンの省エネルギー分離回収法, ケミカルエンジニアリング, 査読無, 61, 2016, 411-417
- [学会発表] (計 27 件)
1. 後藤健彦, 仙本清孝, 飯澤孝司, 中井智司, 水酸化鉄微粒子, 高分子ゲル複合体の作製と砒素吸着剤への応用, 化学工学会第 82 年会, 2017.3.6, 芝浦工業大学
 2. 後藤健彦, 中田大貴, 小川飛鳥, 飯澤孝司, 高分子ゲルを用いた重金属イオンの新しい分離法, 分離技術会年会 2016, 2016.5.27, 日本大学生産工学
 3. 後藤健彦, 三木聡司, 飯澤孝司, 中井智司感温性ゲル微粒子中に合成した磁性ナノ粒子の磁場誘導発熱特性, 化学工学

4. 会第 48 回秋季大会, 2016.9.6, 徳島大学
4. Takehiko Gotoh, Daiki Nakata, Asuka Ogawa and Takashi Iizawa, New Metal Ion Recovery Method Using Protonated Hydrogel Polymer Networks Group Meeting, 2016.6.19, Stockholm, Sweden
5. 後藤健彦, 中田大貴, 小川飛鳥, 飯澤孝司, 3 級アミンを持つゲルを用いた水中金属イオンの新規な回収法, 化学工学会第 81 年会, 2016.3.13, 関西大学
6. 後藤健彦, 原 祥太郎, 飯澤孝司, 新規な感温性ゲルを用いた水中の疎水性有害物質の吸脱着特性, 第 29 回日本吸着学会研究発表会, 2015.11.19, 徳島大学
7. 後藤健彦, 平原龍馬, 飯澤孝司, 迫原修治, イオン性感温性ゲルによる金属イオンの吸脱着特性に官能基が与える影響, 化学工学会第 47 回秋季大会, 2015.9.9, 北海道大学
8. 後藤健彦, 河瀬俊介, 迫原修治, 反応性界面活性剤を共重合した感温性高分子による内分泌攪乱化学物質の吸脱着特性, 化学工学会 第 46 回秋季大会, 2014.9.17, 九州大学

[図書] (計 2 件)

1. 後藤健彦, 迫原修治, 株式会社エヌ, ティー, エス, ゲルテクノロジーハンドブック, 448-453, 2014

[産業財産権]

出願状況 (計 2 件)

1. 名称: 金属回収方法、土壤浄化剤および土壤浄化方法:
発明者: 後藤健彦
権利者: 国立大学法人広島大学
種類: 特許
番号: 特願 2016-152279
出願年月日: 2016 年 8 月 2 日
国内外の別: 国内
2. 名称: 金属酸化物ナノ粒子の製造方法
発明者: 後藤健彦, 迫原修治
権利者: 国立大学法人広島大学
種類: 特許
番号: 特願 2015-021067
出願年月日: 2015 年 2 月 5 日
国内外の別: 国内

6. 研究組織

- (1) 研究代表者
後藤 健彦 (GOTOH TAKEHIKO)
広島大学・大学院工学研究院・助教
研究者番号: 10274127
- (2) 研究分担者
迫原 修治 (SAKOHARA SHUJI)
新居浜工業高等専門学校・その他部局等
・校長
研究者番号: 80108232
飯澤 孝司 (IIZAWA TAKASHI)
広島大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号: 60130902