

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月17日現在

機関番号：53203

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K17445

研究課題名(和文) 任意のコア構造を有するマルチコンポーネント金属ナノ粒子作製法の確立

研究課題名(英文) Establishment of multi-component metallic nanoparticle fabrication method with arbitrary core structure

研究代表者

迫野 奈緒美 (Sakono, Naomi)

富山高等専門学校・その他部局等・助教

研究者番号：10734387

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)：2種類の異なる金属で構成される二元金属コアシェル型ナノ粒子は、金属ナノ粒子の中でも特に触媒活性が高いことが知られている。液相中における金属イオンの還元によるナノ粒子作製は、コアおよびシェルとなる金属がイオン化傾向に依存しており、その順序を入れ替えた粒子を作製するには煩雑な操作を必要とするなど、ナノ粒子作製の自由度は低い。本研究では、液相中における金属イオン還元法とは異なる気相合成法を用いて、イオン化傾向の影響を受けないコアシェル型ナノ粒子の簡便な作製法を確立することを目的とした。電気炉を2台連結させ金属を蒸気化し、不活性ガスを通すことでナノ粒子を作製することが出来た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の意義は、ナノ粒子の基礎研究から工業的ニーズまで応える新しいナノ材料作製法となることにある。複数の金属を用いて作製されたナノ粒子の応用は、触媒以外にも、バイオセンシングプローブへの応用や水素吸蔵材料等、幅広い視点での利用がなされており、バリエーション豊富な金属粒子は工業的需要の一層の高まりが期待される。本手法が新しい多成分金属ナノ粒子の作製手段として確立することで、金属ナノ粒子の用途拡大と化学産業品の生産効率化を促進することが予想される。

研究成果の概要(英文)：Among metal nanoparticles, bimetallic core-shell nanoparticles composed of two different metals are known to have particularly high catalytic activity. The preparation of nanoparticles by reduction of metal ions in the liquid phase depends on the tendency of the metal serving as the core and the shell to be ionized, and it is necessary to perform complicated operations to produce particles in which the order is changed. The freedom of particle preparation is low. In this study, we aimed to establish a simple preparation method of core-shell nanoparticles that is not influenced by ionization tendency by using gas phase synthesis method different from metal ion reduction method in liquid phase. Two electric furnaces were connected to vaporize metal and pass inert gas to make nanoparticles.

研究分野：ナノ材料化学

キーワード：ナノ粒子 気相生成 コアシェル 構造解析

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

コア-シェル構造を持つ金属ナノ粒子は、シェルを構成する金属が触媒として機能する一方、コア構成金属がシェル金属原子の電子状態を大きく変化させ、触媒活性を大幅に向上させることがわかっている。一例として、Pt コア - Pd シェル二元金属粒子は、Pd 単一金属粒子と比較して、ジエンの選択的部分水素化反応に高い触媒活性を示すことが示されている[N. Toshima et al, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 89, 2537(1993)]。二元金属ナノ粒子の作製は、溶液中に2種類の金属イオンを共存し、還元剤およびコロイド凝集保護剤を添加し同時還元することで達成される[N, Toshima et al, *J. Phys. Chem.* 95, 7448 (1991)]。この時、コアおよびシェルを構成する金属はイオン化傾向に依存するため、一意的に粒子構造が決定する。例えば、Au, Pd を用いて液相法で調製した場合、イオン化傾向の小さな Au がコアを形成し、Pd がシェルとなる粒子が得られる。Pd コア-Au シェル粒子の作製のために、多く条件検討がなされてきたが、複数の Au ナノ粒子が Pd ナノ粒子の中に混じりこんだクラスター-インクラスター構造(図1)となり、逆コア-シェルナノ粒子の作製は困難を極めている。これまでの逆コア-シェルナノ粒子の作製成功例として、犠牲水素化還元法が報告されている[Y. Wang et al, *J. Phys. Chem. B.* 101, 5301(1997)]、煩雑な作製プロセスとスケールアップの難しさ、反応時間の長さなど、液相中での逆コア-シェルナノ粒子の調製は課題が多い。

2. 研究の目的

本研究では、気相合成法を用いて、イオン化傾向に依存しないコア-シェル型金属ナノ粒子の簡易な作製法の確立を目的とする。

これまでのコア-シェル型金属ナノ粒子に関する先行研究において、以下の2点が明らかになっている。

(1)コア-シェル型金属ナノ粒子は、コア構造の無い金属ナノ粒子と比較して、高い触媒活性を示す。

(2)コア-シェル型ナノ粒子を液相中で生成する際、コアおよびシェルになる金属はイオン化傾向により一意的に決定する。

したがって、逆コア-シェル型金属ナノ粒子作製の難しさのために、様々な金属の組み合わせに伴う触媒活性への影響に関する系統的研究はいまだ発展途上にある。

気相合成法による金属ナノ粒子の生成は、液相中のようにイオンの状態で反応する経路ではないことから、イオン化傾向の影響を受けることなくナノ粒子を生成することが可能である。また、コア構造とする金属を設置した電気炉から下流方向にシェル金属を設置した電気炉を連結することで、容易にコア-シェル構造を作製することが可能であると予想され、逆コア-シェル型も同様に作製できると期待される。さらに、3種類以上の金属を複合させたい場合にも、複数の電気炉を連結していくことで金属の多層化が可能となる。

気相で作製したナノ粒子の触媒活性を検討し、シェルおよびコアを形成する金属の含量比の影響や、サイズの影響を詳細に検討する。また、クラスター-インクラスター型ナノ粒子は、コア金属粒子の粒径制御とシェル生成過程を制御することで気相中でも作製可能であると期待できる。これまでにない試みとして、コア-シェル構造とクラスター-インクラスター構造の触媒活性の違いも検討を行い、触媒活性に及ぼすコア構造の影響を検討し、多成分金属粒子の示す高触媒活性のメカニズムを明らかにする一助となることを期待する。

また、金属ナノ粒子を材料として利用するためには、ナノ粒子を効率よく機能化する、もしくはナノ粒子自体に新しい機能を持たせる必要がある。そこで、本研究提案では、(1)酵素反応を用いたナノ粒子表面の機能化、(2)複数金属を混合する事で新しい機能を持たせたナノ粒子の作製、の2段階で進める事とした。

3. 研究の方法

(1)酵素反応を用いたナノ粒子表面の機能化

タンパク質や糖、DNAなどの生体分子と金属ナノ粒子との結合は、バイオアッセイおよびバイオマテリアル調製のための重要な技術である。本研究では、一段階反応を用いて金ナノ粒子(AuNP)上に機能性ペプチドを酵素的に固定化することを目的とした。酵素ペプチドを固定化するために、チロシナーゼ、カテコールオキシダーゼを使用した。キトサンコート AuNP 上でチロシナーゼを使用して蛍光化合物結合型カスパーゼ-3 基質ペプチドの固定化実験を行った

(2)複数金属を混合する事で新しい機能を持たせた新規ナノ粒子の作製

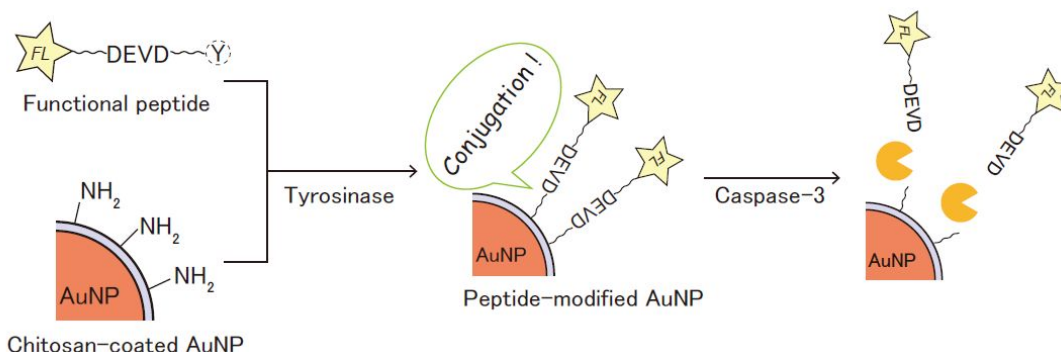
これまで生成が困難であった逆コア-シェル型ナノ粒子のコロイド生成を最終目標とし、その前段階として、複数金属の混合ナノ粒子の作製および光学特性の評価を行った。はじめに、気相合成法によるコア-シェル型金属ナノ粒子の生成手法の確立に向けた合成条件の検討を中心に行った。特に、金属ごとの加熱温度、ガス流速の最適条件を検討し、粒子の粒径分布と単位時間・単位体積当たりの粒子生成数に関する知見を収集した。あわせて、生成ナノ粒子の捕集に関する検討を行った。捕集に用いる溶液の種類や量、捕集する容器の材質、コロイド凝集保護剤などを検討し、気相生成金属ナノ粒子を凝集せず効率よく捕集する条件を検討した。得られた知見をもとに、液相合成では生成が難しい逆コア-シェル型ナノ粒子の作製を行った。

4. 研究成果

(1) 酵素反応を用いたナノ粒子表面の機能化

ペプチドは、配列内のチロシンの存在に応じて AuNP 上に効率的に固定化された。これは、チロシナーゼを介してチロシンから産生される DOPA-キノンがキトサンアミノ基に結合していることを示唆している。固定化された caspase-3 基質からの蛍光発光は AuNP によって消光されたが、caspase-3 の添加により蛍光強度の回復が起こった。このことから、本研究により Caspase-3 活性アッセイに使用することができる機能的 AuNP を容易に調製することができた。この結果は、キトサン被覆粒子へのチロシナーゼ媒介ペプチド結合が官能化ナノ粒子を調製するための有用な技術であることを示している。

図 1. 本研究で得られた機能的 Au ナノ粒子を用いた蛍光の消光および回復の概略図



(2) 複数金属を混合する事で新しい機能を持たせた新規ナノ粒子の作製

2つの電気炉を連結することで、コア-シェル型ナノ粒子を作製出来る可能性を見出した。図2は、Au-Ag二元金属ナノ粒子を作製した際のEDX分析結果を示す。作製したナノ粒子の粒径は10nm以下であり、Au、Agどちらの元素も含まれていることを確認した。また図3は作製したナノ粒子のマッピング分析を示す。ナノ粒子の中心部にAg元素が存在し、より外側にAuの元素が存在した逆コア-シェルに近い状態が確認された。

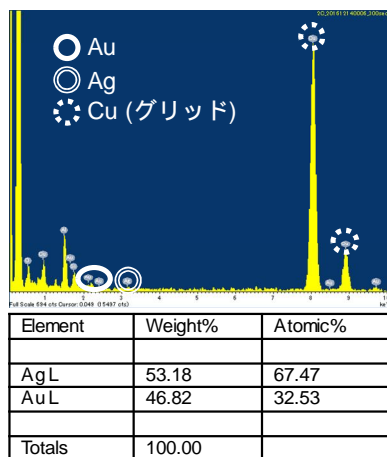


図 2. Au-Ag 二元金属ナノ粒子の EDX 分析

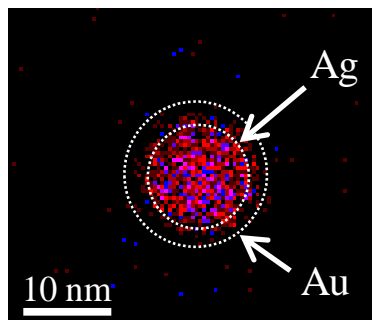


図 3. Au-Ag 二元金属ナノ粒子のマッピング分析

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計1件)

Naomi Sakono, Kosuke Nakamura, Tatsuki Ohshima, Ryoto Hayakawa, Masafumi Sakono, "Tyrosinase-mediated Peptide Conjugation with Chitosan-coated Gold Nanoparticles", Analytical Science, 35(1), 79-83 (2019) 査読有。

[学会発表](計9件)

(口頭発表) 迫野奈緒美, 中村鴻介, 迫野昌文: "キトサン保護 Au ナノ粒子への機能的ペプチド固定化技術の開発" 日本化学会 第99春季年会, 212-47, 兵庫, 2019年3月。

(ポスター発表) Naomi Sakono, Kazuki Omori, Koki Yamamoto: "Production of Bimetal Nanoparticles in Vapor Phase", 256th ACS National Meeting & Exposition, Boston, USA (August

2018).

(口頭発表) Naomi Sakono, Kazuki Omori, Shoko Nakada, Aoi Shimizu : "Capturing efficiency of gas-born Ag nanoparticles into solution" International Conference on Engineering and Technology 2016 (ICET2016), A-08, Toyama, Japan (October 2016).

(ポスター発表) Naomi Sakono, Kazuki Omori, Aoi Shimizu, Masao Kita : "The pH effect on gas-born Ag nanoparticles capturing into the PVP solutions", 22nd European Aerosol Conference (EAC2016), P2-AT-ABN-027, Tours, France (September 2016).

(口頭発表) 迫野奈緒美, 大森一樹, 中田翔子 : "気相中で生成した Ag ナノ粒子の液相捕集と pH の影響", 日本化学会 第 96 春季年会, 1B7-02, 京都, 2016 年 3 月.

(口頭発表) 迫野奈緒美, 大森一樹, 中田翔子 : "気相生成 Ag ナノ粒子の液相中への捕獲メカニズムに関する研究" 化学工学会 第 81 年会 (2016), O205, 大阪府, 2016 年 3 月.

(ポスター発表) 大森一樹, 中田翔子, 迫野奈緒美 : "気相中における Ag シングルナノ粒子の高効率捕集", 平成 27 年度北陸地区講演会と研究発表会, A16, 石川, 2015 年 11 月.

(ポスター発表) Kazuki Omori, Naomi Sakono : "Capturing mechanism of gas-born metal nanoparticles into solutions", 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM2015), 586, Honolulu, Hawaii, USA (December 2015).

(ポスター発表) Kazuki Omori, Naomi Sakono : "The solvent effect on capturing of gas-born Ag nanoparticles into solutions", 9th Asian Aerosol Conference(AAC2015), Ishikawa, Japan (June 2015).

〔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 :

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 :

国内外の別 :

〔その他〕

ホームページ等

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名 :

ローマ字氏名 :

所属研究機関名 :

部局名 :

職名 :

研究者番号 (8 桁) :

(2)研究協力者

研究協力者氏名 :

ローマ字氏名 :

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。