

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 12 日現在

機関番号：12301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K17812

研究課題名(和文) ポリエチレングリコールとイオン液体の協奏機能を利用した金ナノ粒子調製法開発

研究課題名(英文) Effect of Adding Ionic Liquids on Synthesis of Au Nanoparticles by Sputter Deposition onto Poly(ethylene glycol)

研究代表者

畠山 義清 (Hatakeyama, Yoshikiyo)

群馬大学・大学院理工学府・助教

研究者番号：90633313

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,000,000円

研究成果の概要(和文)：イオン液体とポリエチレングリコールの混合系中に金ナノ粒子を調製し、そのサイズ分析から粒径制御パラメータについて研究を行った。実験の結果から、調製される金ナノ粒子のサイズは、イオン液体の種類や濃度によって異なることがわかった。特にアニオンの種類と濃度の影響は大きく、イオン液体単体中への調製とは、その傾向が大きく異なることが明らかとなった。本研究の結果から、ポリエチレングリコールとの混合系を用いることで、少量のイオン液体により調製される粒子のサイズを制御できることが示された。

研究成果の概要(英文)：It was recently discovered that sputter deposition of Au onto the surface of a liquid poly(ethylene glycol) (PEG) generates Au nanoparticles (NPs) in the liquid with no additional stabilizing agents. To further control the size and shape of Au NPs, the method was improved in the present study by adding ionic liquids as stabilizing agents to PEG. The synthesized Au NPs were structurally characterized and the results were compared with earlier findings of Au NPs prepared in neat ionic liquids and neat PEG. The Au NPs prepared with the addition of ionic liquids were spherical. The size and size distribution of Au NPs differ greatly, depending on the concentration of ionic liquid and type of constituent anion of ionic liquids used as stabilizing agent. This study indicates that the size of Au NPs prepared in PEG can be controlled by adding a small amount of ionic liquids.

研究分野：ナノ構造科学

キーワード：金ナノ粒子 ポリエチレングリコール イオン液体

### 1. 研究開始当初の背景

金属ナノ粒子の中でも金ナノ粒子は、色材やセンサー、触媒、発光材料から、プリント基板、光熱癌治療用材料に至るまで、多くの分野において応用を見据えた研究が進められている物質である(引用文献)。その大量調製は容易ではないものの、実用化が進めば社会への貢献は確実と考えられる。この金ナノ粒子をスパッタ法により、簡便にイオン液体中に調製する手法が報告されている(引用文献)。この手法ではイオン液体の極めて低い蒸気圧がスパッタ法の適用を可能としている。

一方イオン液体以外にも、低蒸気圧を示す液体はいくつか存在する。申請者は低分子量の高分子がこれに該当すると考えた。そこで安価で環境調和型の物質であるポリエチレングリコール(PEG)に着目し、これを用いてスパッタ法により金ナノ粒子の調製法を確立した(引用文献)。しかしながら調製される粒子のサイズが大きく、より小さく粒径のそろった粒子を調製可能とすることで、調製法としての応用範囲が広がると思われる。そこでイオン液体を安定化剤として用いる本研究課題を申請した。

### 2. 研究の目的

本課題では、PEG とスパッタ法を組み合わせた金ナノ粒子調製手法において、イオン液体を保護剤として用いることで、PEG 単体を用いて調製する場合よりも、構造制御された金ナノ粒子の調製を目的とする。これにより単体の金、どちらも環境調和型物質と言われる PEG とイオン液体を用い、複雑な化合物と還元機構を経ずに金ナノ粒子の構造制御が可能となる。さらに球状粒子のサイズ制御はもちろん、異方構造を有するアニオンや、カチオンのスタッキングを利用し、異方的な結晶成長を促すことによって、金ナノロッドの調製を狙う。

### 3. 研究の方法

まず、イミダゾリウム系のイオン液体を添加し、アニオンの粒径・形状制御効果について解明する。その後、粒子構造への異方的構造の導入を積極的に行う。このために、カチオン構造の効果を検討する。特にイミダゾリウム系イオン液体よりも安価な、アンモニウム系イオン液体について研究を行いたい。このイオン液体の効果に関する研究が順調に進めば調製された粒子の熱安定性の確認や PEG 中からの抽出を行う。

研究期間中に調製された粒子の形状は、透過型電子顕微鏡(TEM)により観察する。平行して小角 X 線散乱(SAXS)測定を行い、サイズと形状の変化を追跡、調製条件の影響を明らかにする。また、UV-Vis 吸収分光測定から、IL の配位能力を議論するとともに、X 線吸収微細構造(XAFS)測定から、金原子の結合距離や配位数などの微細構造を決定し、イ

オン液体の種類やサイズとの関連を解明する。

### 4. 研究成果

初年度はイオン液体単体、イオン液体と PEG の混合系へ金ナノ粒子調製を行った。PEG にイオン液体を添加した系については、物性値測定から金ナノ粒子調製まで、実験を完了させた。イオン液体単体についても実験を行い、これまでに得られたデータと比較し、金ナノ粒子に対する安定化能のまとめとなる論文を発表した(発表論文)。本論文では、イオン液体を構成するアニオンのサイズが粒径制御因子として最も重要であることを明らかとしている。イオン液体中で金ナノ粒子は、図1に示した様な、周囲にアニオンが配位する安定化機構をとっている。本論文は、Phys. Chem. Chem. Phys. 誌の Inside Back Cover に紹介された。また、イオン液体と PEG の混合系を用いた場合については、イオン液体単体を用いた場合と、調製結果が大きく異なることが分かった。イオン液体単体では、イオン液体のアニオンサイズが、主たる粒径制御因子となっていた。しかしながら、PEG との混合系ではアニオン種によって濃度や温度による変化の度合いが異なり、サイズではなく他の性質をパラメータとしての金ナノ粒子のサイズが決定されていると考えられる。とくにアニオンのドナー性が強く作用していることを示すデータが得られているが、こちらのデータについては、現在論文を執筆中である。

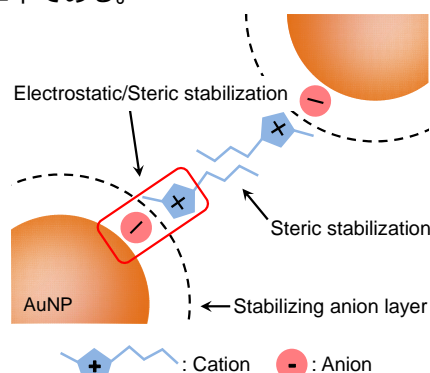


図1 金ナノ粒子の安定化機構

最終年度は、フェニル基、ベンジル基を有するイオン液体を調製し、融点等の物性測定を行った。その結果、いくつかのイミダゾリウムカチオン、アンモニウムカチオンにサイズの大きなフッ素系アニオンを組み合わせることで、室温において液体となる塩が得られ、イオン液体となることを確認した。また、従来の金ナノロッドの成長過程を参考にしつつ、ベンゼン環を有するイオン液体を金ナノ粒子の調製に用いたところ、異方性を有する粒子は得られなかった。一方調製手法に関しては、アークプラズマ(APD)法とイオン液体を組み合わせ、新規調製手法を開発し、Chem. Phys. Lett. 誌に報告している(発表

論文)。スパッタ法では金属種によって調製効率が決定される。このため、適用しにくい金属が多い。しかしながらこちらの調製手法では、図2に示した様な装置を用いることで、イオン液体やPEG中に、スパッタ法よりも多種の金属ナノ粒子を調製できる。

サイズ分析の他にも構造解析として粒子のX線吸収分光測定も行った。測定はPEGとイオン液体の混合系中に調製した金属ナノ粒子について行ったが、化学状態と局所構造に関する解析を進め、今後論文執筆を行う。加えて、今後様々な金属ナノ粒子を担持触媒として用いるために、試料を提供し担持方法について共同研究を行った。この担持方法については特許出願を行っている(特許出願)

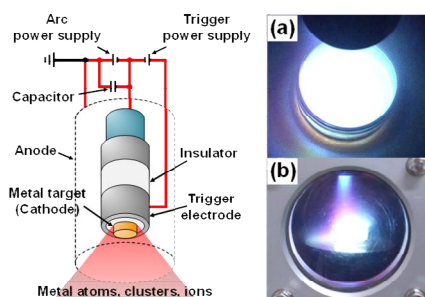


図2 APD法に用いる装置の模式図と(a): 上方から、(b)水平方向から見たプラズマ照射の様子

また、フェニル基やベンジル基など、ベンゼン環を有するイオン液体中への金ナノ粒子調製において、ナノ粒子の触媒能を利用し、ベンゼン環に水素を出し入れすることを考えた。実際に白金のナノ粒子を用いて、水素化とその後の脱水素化が可能であることを見出し、水素の吸蔵と放出に利用できることから、特許出願を行った(特許出願)。本特許出願に関連し、平成29年度から公益財団法人旭硝子財団の研究助成を受け、新たな研究テーマとして研究を開始する。

#### <引用文献>

K. Saha, S.S. Agasti, C. Kim, X. Li, V.M. Rotello, Gold nanoparticles in chemical and biological sensing, *Chemical Reviews*, Vol. 112, 2012, pp. 2739-2779.

E.C. Dreaden, A.M. Alkilany, X. Huang, C.J. Murphy, M.A. El-Sayed, The golden age: gold nanoparticles for biomedicine, *Chemical Society Reviews*, Vol. 41, 2012, pp. 2740-2779.

T. Torimoto, K. Okazaki, T. Kiyama, K. Hirahara, N. Tanaka, S. Kuwabata, Sputter deposition onto ionic liquids: Simple and clean synthesis of highly dispersed ultrafine metal nanoparticles, *Applied Physics Letters*, Vol. 89, 2006 No. 243117.

Y. Hatakeyama, T. Morita, S. Takahashi, K. Onishi, K. Nishikawa, Synthesis of Gold Nanoparticles in Liquid Polyethylene Glycol by Sputter Deposition and Temperature Effects on their Size and Shape, *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 115, 2011 pp. 3279-3285.

畠山義清, 加藤淳一, 大西慧, 西川恵子, スパッタ注入法によるポリエチレングリコール中への金ナノ粒子調製: 調製温度と添加物効果, *ナノ学会会報*, 第10巻, 2011, pp. 27-33.

畠山義清, 加藤淳一, 大西慧, 西川恵子, ポリエチレングリコールへのスパッタ法適用による金ナノ粒子調製, *ケミカルエンジニアリング*, 第57巻, 2012, pp. 42-49.

#### 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2件)

Y. Hatakeyama, S. Kimura, T. Kameyama, Y. Agawa, H. Tanaka, K. Judai, T. Torimoto, K. Nishikawa, Temperature-independent Formation of Au Nanoparticles in Ionic Liquids by Arc Plasma Deposition, *Chemical Physics Letters*, 査読有, Vol. 658, 2016, pp. 188-191.

Y. Hatakeyama, K. Judai, K. Onishi, S. Takahashi, S. Kimura, K. Nishikawa, Anion and Cation Effects on Size Control of Au Nanoparticles Prepared by Sputter Deposition in Imidazolium-based Ionic Liquids, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 査読有, Vol. 18, 2016, pp. 2339-2349.

[学会発表](計2件)

畠山義清, 森田剛, 佐々木昂, 十代健, 西川恵子, 日野和之, シード法により調製される金ナノロッドの成長過程追跡, 第10回分子科学討論会, 2E11, 神戸, 2016年9月14日.

畠山義清, 十代健, 大西慧, 高橋哲, 木村聡志, 西川恵子, イオン液体中での金ナノ粒子安定化におけるカチオンとアニオンの役割, 第9回分子科学討論会, 1B20, 東京, 2015年9月16日.

[産業財産権]

出願状況(計2件)

名称: 金属ナノ粒子担持方法及びその装

置

発明者：阿川義昭，松山清，畠山義清

権利者：同上

種類：特許

番号：特願 2016-228384

出願年月日：平成 29 年 1 月 24 日

国内外の別： 国内

名称：水素貯蔵剤および水素の貯蔵・放

出方法

発明者：畠山義清

権利者：同上

種類：特許

番号：特願 2017-90770

出願年月日：平成 29 年 4 月 28 日

国内外の別： 国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://carbon.chem-bio.st.gunma-u.ac.jp/SSlab/>

## 6．研究組織

### (1)研究代表者

畠山 義清 (HATAKEYAMA, Yoshikiyo)

群馬大学・大学院理工学府・助教

研究者番号：90633313