

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月14日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K04887

研究課題名(和文) バブルを利用した核粒子フリー金属中空微粒子の作製技術の開発

研究課題名(英文) Bubble-templated fabrication of hollow metallic particles in aqueous media

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) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ポリエチレンオキシド(PEO)、プロピレンオキシド(PP0)ブロックコポリマーの金属イオン還元能・界面活性能とバブルを組み合わせて、水中での核粒子フリー金中空微粒子作製技術の開発に取り組んだ。その結果、PEO-PP0ブロックコポリマー単体では金中空微粒子は形成せず、フッ素系界面活性剤を混合することにより金中空微粒子が形成することが明らかとなった。さらに、PEO-PP0ブロックコポリマー/フッ素系界面活性剤混合水溶液にフッ化炭素ガスを導入することにより金中空微粒子を安定的に作製できることが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属中空微粒子は、外表面・内表面を有していることから、触媒性能の向上や特異的な光学特性(表面増強ラマン散乱など)が期待されている。さらに、金ナノ粒子がカプセル状に集積した金中空微粒子は、近赤外領域に吸収帯を有することから温熱療法への活用が期待されている。また、バブルは音響効果を利用した超音波造影剤や薬物送達システム(DDS)などの医療分野での活用が期待される。バブルを利用した“核粒子フリー”金属中空微粒子の製造技術は種々の材料への展開が可能であり、簡便かつ低環境負荷技術として今後の発展が期待される。

研究成果の概要(英文)：We examined the fabrication of hollow gold particles in aqueous media by combination of the poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide) (PEO-PP0) block copolymers and bubbles produced by ultrasonicator. Hollow gold particles were not formed in aqueous PEO-PP0 block copolymer solutions. Then, we considered the mixing of fluorosurfactants with aqueous PEO-PP0 block copolymer solutions because formation of the hollow gold particles is expected due to the longer life time of bubbles in aqueous solutions with the aid of fluorosurfactants. Indeed, the hollow gold particles were formed in aqueous solutions containing fluorosurfactants and PEO-PP0 block copolymers. Furthermore, the hollow gold particles were formed more stable in aqueous solutions containing fluorosurfactants and PEO-PP0 block copolymers with the introduction of fluorocarbon gas in the aqueous solutions.

研究分野：コロイド・界面科学

 キーワード：金属中空微粒子 PEO-PP0ブロックコポリマー バブル 核粒子フリー 金ナノ粒子 バブル長寿命化  
フッ素系界面活性剤 フッ化炭素ガス

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

### 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<sup>1)</sup>。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材料、エレクトロニクス材料などへ応用するためには、金属ナノ粒子の金属ナノ粒子の次元(0, 1, 2, 3次元)制御が必要である<sup>2)</sup>。0次元の金属ナノ粒子を3次元構造体(金属中空微粒子など)に構築する技術は今後のエレクトロニクス、触媒化学、光学、センシング分野において重要な技術になりえる。一般に、金属中空微粒子は、核粒子(固体粒子、液体粒子)の表面に金属ナノ粒子を析出させることにより調製される<sup>3)</sup>。その後、核粒子を取り除くことにより、金属中空微粒子が得られる。この従来技術では、核粒子(固体微粒子や液体微粒子)の使用が必須であり、最終的に核粒子を取り除かなければならない。その際、核粒子表面を覆っている金属被膜(中空構造)が崩壊したり、金属ナノ粒子の特性が失われるなどの課題がある。そこで、核粒子(固体粒子や液体粒子)を使用しない“核粒子フリー”の金属中空微粒子の調製技術の確立が求められている。

### 2. 研究の目的

金属ナノ粒子が基材(担体)上へ集積した複合材料は、燃料電池用触媒、環境浄化用触媒、エレクトロニクス材料などとして既に幅広く研究され、実用化されている。さらに、近年では、金属ナノ粒子のみが3次元に集積した構造体、例えば、ナノメートル幅の厚みを持つメタルカプセルは、外表面だけでなく、内表面を活用することが可能であることから、触媒性能の向上や特異的な光学特性(表面増強ラマン散乱、近赤外光の吸収など)が期待されている。そこで、本研究では、“界面活性能”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、バブル表面(気/液界面)上に金属ナノ粒子を自己形成・自己集積させる“核粒子フリー”金属中空微粒子の製造技術を確立することを目的とする。

### 3. 研究の方法

“核粒子フリー”金属中空微粒子の作製は、“界面活性能”と“金属イオンの還元能”を有する両親媒性高分子である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<sup>4, 5)</sup>とバブル(気体粒子=気泡)を組み合わせることで検討した。PEO-PPOブロック共重合体は両親媒性高分子であるため、バブル表面(気/液界面)に吸着膜を形成することから、吸着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(図1)。すなわち、バブル表面に形成したPEO-PPOブロック共重合体の吸着膜内で金属ナノ粒子が“自己形成”することにより金属中空微粒子の作製を試みた。

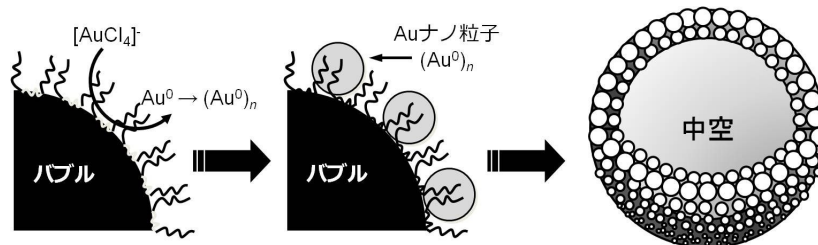


図1. バブル表面(気/液界面)への両親媒性ブロック共重合体の吸着膜内での金ナノ粒子の自己形成および自己集積のイメージ図

金中空微粒子の作製は、空気バブル分散液に塩化金酸( $\text{HAuCl}_4$ )水溶液を添加することにより検討した。空気バブル分散液はPEO-PPOブロックコポリマー水溶液に超音波ホモジナイザーを用いて超音波(20 kHz)を10分間照射することにより調製した。金ナノ粒子、金中空微粒子の形成は、溶液の色調変化および金ナノ粒子の表面プラズモン共鳴(SPR)に由来する吸収スペクトル(ピーク波長:約540 nm)、金中空微粒子の表面プラズモン共鳴(SPR)に由来する吸収スペクトル(ピーク波長:約900 nm)を紫外可視分光光度計を用いて測定することにより確認した。さらに、金ナノ粒子、金中空微粒子の形成および形態は、電界放射型電子顕微鏡(FE-SEM)により観察・評価した。また、空気バブルへのPEO-PPOブロックコポリマー、フッ素系界面活性剤の吸着速度は動的表面張力を測定することにより評価した。

### 4. 研究成果

まず、超音波ホモジナイザーを用いてPEO-PPOブロックコポリマー水溶液に超音波を10分間照射して空気バブル分散液を調製し、調製された空気バブル分散液に $\text{HAuCl}_4$ 水溶液を添加して金中空微粒子の作製を試みた。その結果、検討したすべてのPEO-PPOブロックコポリマーにおいてPEO-PPOブロックコポリマー水溶液中での金中空微粒子の形成は確認されなかった。例えば、PEO-PPOブロックコポリマーであるPluronic F108( $\text{EO}_{132}\text{PO}_{50}\text{EO}_{132}$ )水溶液空気

バブル分散液に  $\text{HAuCl}_4$  水溶液を添加した場合、金ナノ粒子の SPR に由来する吸収スペクトル（ピーク波長：約 540 nm）のみ観測され、金中空微粒子の SPR に由来する吸収スペクトル（ピーク波長：約 900 nm）は観測されなかった（図 2 a）。また、FE-SEM による観察でも金ナノ粒子は観察されたものの金中空微粒子は観察されなかった（図 2 b）。これは、PEO-PPO ブロックコポリマーのバブル表面への吸着が遅いため（図 2 c）、バブルを安定化できなかった（バブルの寿命が短い）ためであると考えられる。

そこで、バブルへの吸着速度の速いフッ素系界面活性剤を PEO-PPO ブロックコポリマー水溶液に混合することによりバブルの安定化（バブルを長寿命化）を試みた。本研究で使用したフッ素系界面活性剤（Heptadecafluorononanoic acid, Ammonium pentadecafluorooctanoate, Nonafluoro-1-butanesulfonic acid, Potassium nonafluoro-1-butanesulfonate）の空気バブルへの吸着速度はそれぞれ  $5.6 \times 10^2$ ,  $2.6 \times 10^4$ ,  $1.2 \times 10^4$ ,  $5.4 \text{ mN m}^{-1} \text{ s}^{-1}$  である。

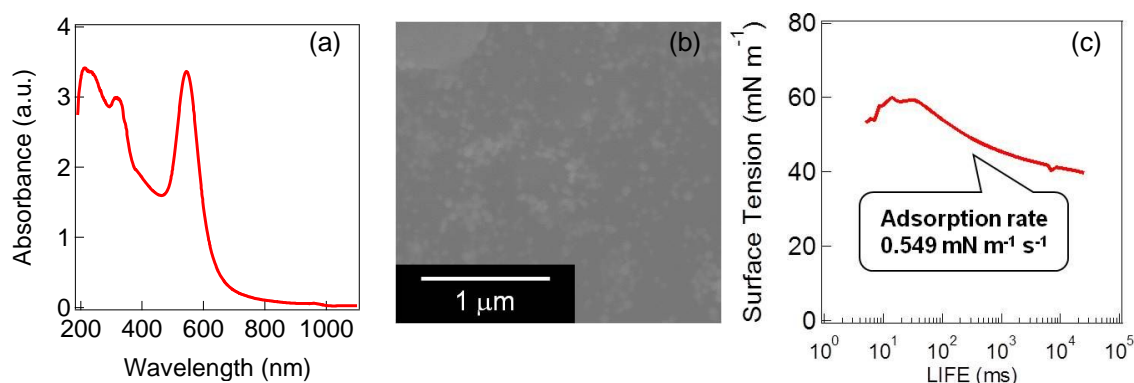


図 2 . Pluronic F108 ( $\text{EO}_{132}\text{PO}_{50}\text{EO}_{132}$ ) 水溶液空気バブル分散液中で調製された金ナノ粒子分散液の (a) 吸収スペクトル、(b) SEM 像、(c) 水中の空気バブルへの Pluronic F108 ( $\text{EO}_{132}\text{PO}_{50}\text{EO}_{132}$ ) の動的表面張力（吸着速度）

フッ素系界面活性剤（Heptadecafluorononanoic acid, Ammonium pentadecafluorooctanoate, Nonafluoro-1-butanesulfonic acid, Potassium nonafluoro-1-butanesulfonate）と PEO-PPO ブロックコポリマー（Pluronic F108;  $\text{EO}_{132}\text{PO}_{50}\text{EO}_{132}$ ）を混合して金中空微粒子の作製を試みところ、金ナノ粒子の SPR に由来する吸収スペクトル（ピーク波長：約 540 nm）に加え、金中空微粒子の SPR に由来する吸収スペクトル（ピーク波長：約 900 nm）が観測されるようになった。しかし、いずれのフッ素系界面活性剤を混合した場合でも、金中空微粒子を安定的に作製することができなかった。これは、PEO-PPO ブロックコポリマー（Pluronic F108;  $\text{EO}_{132}\text{PO}_{50}\text{EO}_{132}$ ）とフッ素系界面活性剤を組み合わせても、バブルの寿命がバブル表面上での金ナノ粒子の形成に十分ではなかったためであると考えられる。

そこで、さらに、バブルを安定化（長寿命化）させるため、水への溶解度が低いフッ化炭素ガスを導入して金中空微粒子の作製を試みた。その結果、PEO-PPO ブロックコポリマー（Pluronic F108;  $\text{EO}_{132}\text{PO}_{50}\text{EO}_{132}$ ）と Nonafluoro-1-butanesulfonic acid の混合系において、球状金ナノ粒子の SPR に由来する吸収スペクトル（ピーク波長：約 540 nm）と金中空微粒子の SPR に由来する長波長側の吸収スペクトル（ピーク波長：約 880 nm）が観測された（図 3 a）。また、FE-SEM による観察においても球状金ナノ粒子の他に金ナノ粒子の凝集体（金中空微粒子）が確認された（図 3 b）。このことから、水中に形成するバブルを安定化（長寿命化）することにより、金中空微粒子を作製できることが明らかとなった。

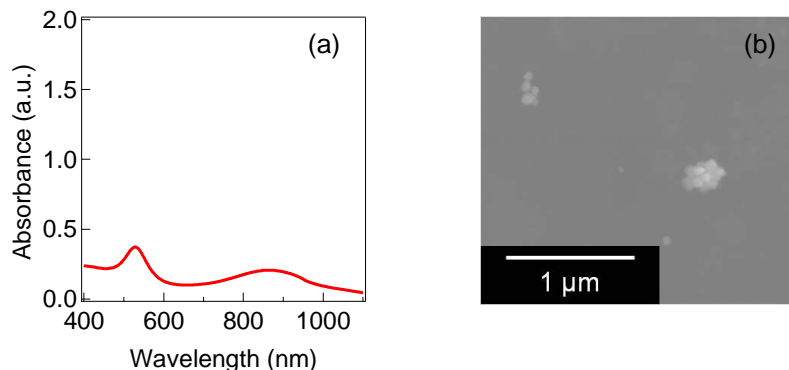


図 3 . Pluronic F108 ( $\text{EO}_{132}\text{PO}_{50}\text{EO}_{132}$ ) / Nonafluoro-1-butanesulfonic acid 水溶液フッ化炭素ガスバブル分散液中で調製された金ナノ粒子、金中空微粒子分散液の (a) 吸収スペクトルと (b) SEM 像

## 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) Cui et al., *J. Nanoparticle Res.*, 2011; Zhihong et al., *Biosensors Bioelectronics*, 2015; Zheng et al., *Applied Catalysis B*, 2015; Shviro et al., *Nanoscale*, 2015; Garcia-Leis et al., *Nanoscale*, 2015; Chen et al., *Mater. Lett.*, 2015.
- 4) Sakai & Alexandridis, *Langmuir* 2004, *J. Phys. Chem. B, Nanotechnology, Langmuir* 2005, *Mater. Lett., Chem. Mater.* 2006.
- 5) Sakai et al., *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2010, *Chem. Lett.* 2011, *J. Colloid Interface Sci.* 2013, *Colloids Surf. A* 2015.

## 5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0件)

〔学会発表〕(計 4件)

- 金井智亮・酒井俊郎 “ Pluronicの金属イオン還元能を利用したセラノスティクス材料の開発 ” 日本薬剤学会第33年会、平成30年
- 金井智亮・酒井俊郎 “ 超音波が生み出すマイクロバブルを利用したゴールドソームの作製 ” 第48回 中部化学関係学協会支部連合秋季大会、平成29年
- 金井智亮・酒井俊郎 “ 超音波で発生したマイクロバブルを利用した金中空微粒子の作製 ” 第26回ソノケミストリー討論会、平成29年
- 金井智亮・酒井俊郎 “ バブルを利用したゴールドソームの作製 ” 第68回コロイドおよび界面化学討論会、平成29年

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1件)

名称：金属中空粒子の製造方法  
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 2017-158374  
出願年：平成 29 年  
国内外の別： 国内

取得状況 (計 0件)

## 6 . 研究組織

### (1)連携研究者

連携研究者氏名：岡田 友彦  
ローマ字氏名：Tomohiko Okada  
所属研究機関名：信州大学  
部局名：学術研究院工学系  
職名：准教授  
研究者番号(8桁)：30386552

### (2)研究協力者

研究協力者氏名：パスハリス アレキサンドリディス  
ローマ字氏名：Paschalis Alexandridis

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。