

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 5 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05382

研究課題名(和文)放射線照射反応場を利用した樹脂基材表面への貴金属ナノ粒子の直接担持法の研究

研究課題名(英文) Direct immobilization technique of noble metal nanoparticles on resin surface using reaction field induced by radiation

研究代表者

清野 智史 (Seino, Satoshi)

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：90432517

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本課題では、放射線照射によって誘起される化学反応を利用し、樹脂材料表面に貴金属ナノ粒子を固定化する技術について研究を行った。ABS樹脂板をモデルとして使用し、Pdナノ粒子とAgナノ粒子の固定化を行った。放射線照射により金属イオンの還元反応と樹脂表面の改質反応が起こり、生成した官能基が金属ナノ粒子の固定化に寄与することが示された。さらに、Pdナノ粒子は無電解めっき触媒として機能し、銅めっき膜の密着強度が高いことが分かった。Agナノ粒子が固定化された樹脂材料は極めて高い抗菌性・抗ウイルス性を示すことが確認された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

放射線を利用したナノ粒子固定化技術により、樹脂材料に対し貴金属ナノ粒子を直接固定化できることが示された。Pdナノ粒子の固定化により、様々な樹脂材料への新たな無電解めっき技術へと適用することができる。またAgナノ粒子の固定化により、優れた抗菌性・抗ウイルス性を付与することができる。貴金属種と樹脂材料種との組み合わせを変えることで、様々な用途への展開も期待される。これらの成果は、同技術の新たな産業分野への応用の可能性を広げるものである。

研究成果の概要(英文)：We conducted research on a technique that utilizes chemical reactions induced by radiation exposure to immobilize noble metal nanoparticles on the surface of resin materials. We used ABS resin plates as a model and performed immobilization of Pd nanoparticles and Ag nanoparticles. The radiation exposure induced a reduction reaction of the metal ions and a modification reaction of the resin surface, demonstrating that the generated functional groups contribute to the immobilization of the metal nanoparticles. Furthermore, Pd nanoparticles functioned as an electroless plating catalyst, and it was found that they exhibited high adhesion strength to copper plating films. The resin material immobilized with Ag nanoparticles was confirmed to possess extremely high antibacterial and antiviral properties.

研究分野：ナノ粒子工学

キーワード：ナノ粒子 樹脂 貴金属 放射線 めっき 抗菌 抗ウイルス

## 1. 研究開始当初の背景

貴金属イオン水溶液に、ガンマ線や加速器電子線を照射すると、貴金属ナノ粒子が生成する。この現象は古くから知られており、既往研究では放射線化学的な見地からその素過程解明が行われていた。水の放射線分解によって生成する水和電子や H ラジカルといった活性種により金属イオンが還元され、ナノ粒子が生成する過程が、パルスラジオリシス等の手法により明らかとなっている。申請者は、この現象を利用し、新規機能性材料の合成法として確立すべく研究を行ってきた。初期段階では、セラミックス粒子やカーボン粒子といった担体表面に貴金属ナノ粒子を担持固定化する検討を主に行っていた。原料水溶液にこれら担体粒子を懸濁させた状態で放射線を照射すると、貴金属ナノ粒子が担体表面に担持することを見出した。得られた材料がナノバイオ分野や燃料電池触媒分野で優れた特性を示しており、その一部は実用化もされている。

さらなる応用展開として、バルク形状の樹脂材料を基材とし、その表面への貴金属ナノ粒子の固定化を試みた。モデルとして ABS 樹脂を基材とし、貴金属イオン水溶液に含浸させた状態で放射線を照射することで、貴金属ナノ粒子が担持固定化されることを見出した。得られた材料が、触媒反応や抗菌応用といった用途において優れた特性を発現することも確認されている。しかし、貴金属ナノ粒子がどのような過程で、またどのような作用で、樹脂表面に担持するかは分かっていない。無機材料を担体とする先行研究において、貴金属ナノ粒子の生成・担持過程の検討が行われてきた。一般にナノ粒子表面は極めて不安定であることから、その生成直後に基材となる担体と接触した際に、その表面に付着することで安定化されると考えられてきた。なお、照射前後で無機材料担体の表面物性に有意な変化が見られなかったことから、担持機構への影響は無いものとして考えられてきた。しかし、樹脂材料を担体とする場合には、放射線照射によりその表面物性に変化が生じることは自明であり、その影響を考慮した検討が必須となる。

放射線照射下の反応場には、水溶液と樹脂基材の二種が存在しており、それぞれへの放射線照射効果を考慮する必要がある。水溶液では水和電子や H ラジカル、OH ラジカル等が生成し、それらが貴金属イオンの還元反応や樹脂表面への官能基生成反応を誘起すると考えられる。また樹脂材料との直接相互作用では、高分子のラジカル化により分解・架橋反応を考慮する必要がある。実際の反応場では、貴金属ナノ粒子の生成と樹脂表面の改質が同時進行し、結果として強固なナノ粒子担持が実現されていると推測されるものの、その過程の詳細は不明である。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、放射線照射により誘起される、貴金属イオンの還元と樹脂材料の表面改質が同時に進行する特殊反応場において、生成した貴金属ナノ粒子がどのような過程で、またどのような相互作用で樹脂表面に担持するかを明らかにすることである。担持する貴金属ナノ粒子の物性(化学状態、担持量、粒子径)を制御し、触媒や抗菌といった用途における性能との相関を調査する。適用する樹脂材料の物性と貴金属ナノ粒子の付着力との相関を調査し、本技術が適用可能な樹脂材料種についての知見を得る。

## 3. 研究の方法

本研究では、材料学的解析技術を駆使した研究アプローチを採用する。放射線照射処理の前後における、貴金属および樹脂基材を構成する高分子の状態変化を、材料学的な解析手法(TEM/SEM, ICP-AES, XAFS, XPS, FT-IR 等)を駆使して詳細に追跡する。得られた実験的事実を基準とし、その状態変化がどのような放射線化学的素過程の組み合わせにより実現し得るかの仮説を立て、それを検証するための合成条件を設定し実施する。このサイクルを循環させることで、担持機構の解明に迫っていく。加速器電子線もしくはコバルト 60 ガンマ線を線源として使用する。線量は 0~40 kGy の範囲(医療器具の滅菌線量と同程度以下)に設定する。放射線照射により樹脂表面(あるいは内部)に誘起される状態変化が、貴金属ナノ粒子の生成および担持挙動にどのような影響を及ぼすかが、本研究の注目点である。

貴金属種として、Pd および Ag を主に使用する。これらの取り扱いについて、申請者の従来研究において膨大な知見の蓄積があり、これを活用する。樹脂材料として、ABS 樹脂板を主に用いる。様々な分野で幅広く利用されており、また他研究との比較も容易である。

## 4. 研究成果

Pd ナノ粒子を固定化した ABS 樹脂板の SEM 観察結果の一例を図 1 に示す。多数見られる白点が Pd ナノ粒子であり、樹脂板表面に高分散担持している様子が分かる。固定化される Pd 量は、原料 Pd イオン水溶液の体積と濃度に依存することも明らかとなった。得られた Pd/ABS 試料に無電解銅めっき処理をおこなったところ、試料全面に均一な銅めっき膜を得ることができる。さらに電気めっきを行い、ピール強度試験により密着強度を評価した結果を図 2 に示す。従来手法であるエッチング法では、樹脂表面に導入された微小な凹凸による物理的なアンカー効果によ

り、高い密着強度を得ることができる。本研究で得た Pd/ABS 試料では、表面凹凸がほぼ存在しないにも関わらず、一般に実用レベルとされる 7 N/cm を超える高い密着強度を示すことが明らかとなった。

放射線法で得た試料において、高いめっき密着強度が得られた要因について、XPS 解析を元に考察した。図 3 に、Pd3d スペクトルを示す。放射線照射法で作製した試料において Pd<sup>0</sup>(金属状態)に帰属できる 335.1 eV、340.4 eV と官能基配位状態の Pd の存在を示唆する 338.9 eV、344.2 eV 付近にピークが出現している。したがって、Pd が金属状態と官能基配位状態で存在していると言える。この官能基は基材である原料 ABS 樹脂には存在せず、放射線照射によって ABS 樹脂表面に導入されたものである。即ち、放射線照射工程において、Pd イオンの還元と樹脂表面への官能基導入が同時進行的に行われ、結果として Pd ナノ粒子が強固に担持固定化されたものと考えられる。無電解めっき反応は、固定化された Pd ナノ粒子を触媒として進行する。樹脂表面に導入された官能基は、触媒 Pd の固定化だけでなく、生成した銅めっき膜との強い相互作用にも寄与しているものと推測され、結果として高い密着強度が得られたものと推測される。

ABS 以外にも、AS、PS、PPS、PVC、PP、PE といった樹脂にも Pd ナノ粒子を固定化でき、またいずれの試料でも無電解 Cu めっきが析出することを確認した。析出した無電解 Cu めっき膜の密着性は、樹脂基板の種類に依存することが示された。

続いて、Ag ナノ粒子の固定化および高微生物性能の評価した成果を以下に要約する。表 1 に、抗菌試験結果を示す。試験菌種として、大腸菌 (NBRC 3301) を使用している。無加工試験片では、生菌数が  $10^4$  から  $10^6$  へと、約 100 倍に増加する試験系における評価結果となっている。銀ナノ粒子を担持していない ABS 樹脂板では生菌数が増加しており、抗菌性は見られない。一方で、銀ナノ粒子が固定化された ABS 樹脂板では生菌数が検出限界以下となっている。銀ナノ粒子の固定化により、非常に高い抗菌性能が発現していることが分かる。次いで表 2 に、抗ウイルス試験結果の例を示す。試験ウイルスには、コロナウイルス (SARS-CoV-2, NIID 分離株; JPN/TY/WK-521) を使用している。この試験では、銀担持加工前の ABS 樹脂板を対照試料として用いている。細菌とは異なり、ウイルスには自己増殖能力がないため、無加工試験片では 24 時間後に感染価が若干低下しているものの、 $10^{4.82}$  PFU/cm<sup>2</sup> のウイルスが存在する試験環境での試験となっている。銀ナノ粒子が固定化された ABS 樹脂板では、24 時間後にウイルス感染価が  $10^{1.06}$  まで低下しており、いわゆる新型コロナウイルスに対して高い抗ウイルス性能を示すことが明らかとなった。放射線法により樹脂表面に固定化された銀ナノ粒子は、非常に高い抗菌性能と抗ウイルス性能を示すことが確認された。

本研究の成果により、放射線照射により貴金属ナノ粒子の生成反応と樹脂表面の改質反応が同時に進行することで、強固なナノ粒子固定化と優れた無電解めっき特性の発現に至ることが示された。このような特徴を有する固定化技術は極めて独創的である。無電解めっきや抗菌・抗ウイルス性能付与といった観点においても、既存手法を超える性能が示されており、実用性も極めて高い。今後さらに研究を進めることで、本技術の社会実装を目指していく。

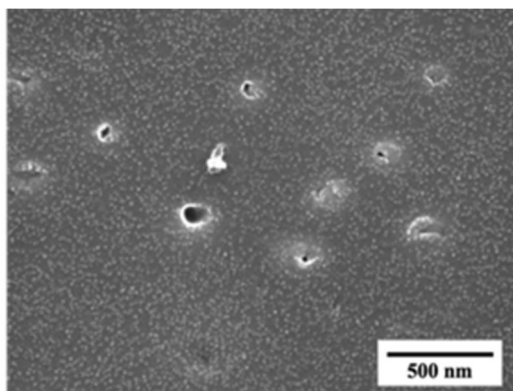


図1 Pd/ABS 試料の SEM 観察結果の一例

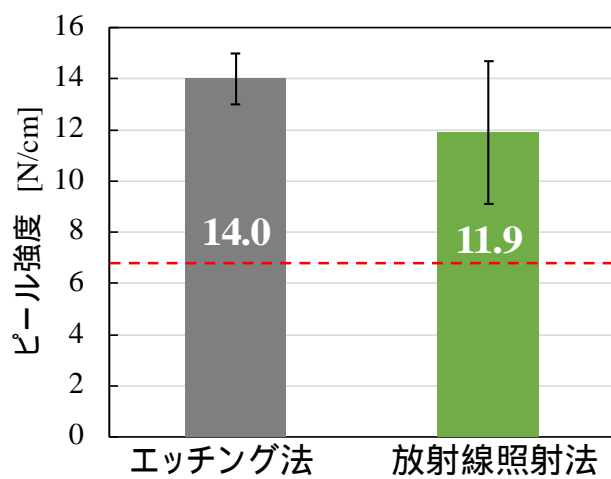


図2 ABS 樹脂へのめっき密着強度の評価

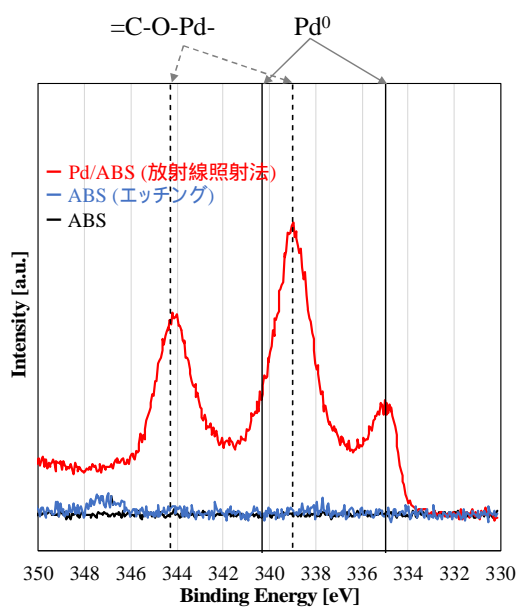


図3 樹脂表面に固定化された Pd の XPS 分析結果

表1 銀ナノ粒子担持樹脂板の大腸菌に対する抗菌試験結果

試料	生菌数対数値		抗菌活性値 [R]
	接種直後	24時間後	
無加工試験片 (ポリエチレンフィルム)	4.05	6.08	-
ABS樹脂板 (Control)	-	5.69	0.4
Ag/ABS樹脂板 (放射線法)	-	< -0.20	6.3

(試験菌種：大腸菌 NBRC 3301)

表2 銀ナノ粒子担持樹脂板のコロナウイルスに対する抗ウイルス試験結果

試料	ウイルス感染価(PFU/cm <sup>2</sup> ) 常用対数値		抗ウイルス 活性値 [R]
	接種直後	24時間後	
ABS樹脂板 (Control)	5.65	4.82	-
Ag/ABS樹脂板 (放射線法)	-	1.06	3.8

(試験ウイルス：SARS-CoV-2 (NIID 分離株；JPN/TY/WK-521))

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 0件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Uegaki Naoto, Seino Satoshi, Takagi Yuji, Ohkubo Yuji, Nakagawa Takashi	4. 巻 12
2. 論文標題 Development of a Simultaneous Process of Surface Modification and Pd Nanoparticle Immobilization of a Polymer Substrate Using Radiation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nanomaterials	6. 最初と最後の頁 1463 ~ 1463
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/nano12091463	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Uegaki Naoto, Seino Satoshi, Ohkubo Yuji, Nakagawa Takashi	4. 巻 12
2. 論文標題 Effect of Polymer Substrate on Adhesion of Electroless Plating in Irradiation-Based Direct Immobilization of Pd Nanoparticles Catalyst	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nanomaterials	6. 最初と最後の頁 4106 ~ 4106
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/nano12224106	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Seino Satoshi, Ohkubo Yuji, Magara Tomonari, Enomoto Hiroki, Nakajima Eri, Nishida Tomoki, Imoto Yasuo, Nakagawa Takashi	4. 巻 12
2. 論文標題 Development of Direct Immobilization Technique of Ag Nanoparticles on Resin Substrates Imparting High Antibacterial and Antiviral Activities	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nanomaterials	6. 最初と最後の頁 3046 ~ 3046
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/nano12173046	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 1件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 高瀬 綾子, 清野 智史, 大久保 雄司, 上垣 直人, 足立 笙維, 中川 貴
2. 発表標題 放射線を利用したPd触媒直接固定化法におけるプロセス改善と無電解めっき特性の評価
3. 学会等名 第23回 関西表面技術フォーラム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 榎本博樹、清野智史、眞柄智成、大久保雄司、射本康夫、西田倫希、中嶋絵里、中川貴
2. 発表標題 樹脂板への銀ナノ粒子直接固定化の研究
3. 学会等名 日本防菌防黴学会 第48回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高瀬綾子、清野智史、石黒文康、上垣直人、藤枝俊、中川貴、山本孝夫
2. 発表標題 放射線を利用した樹脂基板へのPd ナノ粒子固定化法 - Pd使用量低減に向けたプロセスの改善-
3. 学会等名 ナノ学会第19回大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 上垣直人、清野智史、石黒文康、大久保雄司、藤枝俊、中川貴、山本孝夫
2. 発表標題 放射線を利用した樹脂基板へのPd ナノ粒子固定化法 -無電解Cu めっきへの適用可能な樹脂基板の検討-
3. 学会等名 ナノ学会第19回大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 上垣直人・清野智史・大久保雄司・中川貴
2. 発表標題 放射線照射法により ABS 樹脂板に固定化されたPd ナノ粒子の化学状態と無電解めっき膜の密着性の関係
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 清野智史
2. 発表標題 大学発ベンチャーを介した独自ナノ粒子合成技術の社会還元
3. 学会等名 第 13 回 MFD (マテリアル・ファブリケーション・デザイン) 研究会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 上垣直人、清野智史、石黒文康、大久保雄司、藤枝俊、中川貴、山本孝夫
2. 発表標題 放射線を利用した樹脂板の表面改質およびPdナノ粒子固定化の同時プロセスの開発
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 清野智史
2. 発表標題 放射線を利用したナノ粒子合成技術とその応用
3. 学会等名 大阪大学大学院工学研究科 テクノアリーナ「元素戦略・分子戦略工学」領域 第1回フォーラム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 清野智史
2. 発表標題 放射線を利用したナノ粒子合成技術とその応用
3. 学会等名 電気三学会関西支部 学生のための講演会
4. 発表年 2020年



1. 発表者名 足立笙維、清野智史、上垣直人、大久保雄司、中川 貴
2. 発表標題 放射線法で合成したPd固定化樹脂板のめっき密着性の評価
3. 学会等名 第23回 関西表面技術フォーラム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 清野智史、大久保雄司、眞柄智成、榎本博樹、中川貴、 中嶋絵里、西田倫希、射本康夫
2. 発表標題 樹脂基材への銀ナノ粒子の直接固定化による抗微生物性能の付与
3. 学会等名 日本防菌防黴学会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 清野智史（分担執筆）	4. 発行年 2020年
2. 出版社 （株）R & D支援センター	5. 総ページ数 368
3. 書名 金属ナノ粒子の合成 / 構造制御とペースト化および最新応用展開	

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 樹脂素材の抗菌・抗ウイルス処理方法、抗菌・抗ウイルス性樹脂素材の製造方法、及び抗菌・抗ウイルス性樹脂素材	発明者 清野智史、眞柄智成、大久保雄司	権利者 株式会社アクト・ノンパレル
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-076405	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------