

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 1 日現在

機関番号：15301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630344

研究課題名(和文) 界面分子制御による無電解めっき反応を利用したメタルカプセルの調製

研究課題名(英文) Preparation of metallic microcapsules using interface-controlled electroless deposition process

研究代表者

小野 努 (Ono, Tsutomu)

岡山大学・自然科学研究科・教授

研究者番号：30304752

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではマイクロカプセルの更なる機能化を探求する目的で、「無電解めっき反応」に着目し、マイクロカプセル上への金属結合された層の構築を目指した。実験結果から、表面における金属触媒の担持が極めて重要であることが分かり、当初の目標であった液液界面や気液界面への直接金属膜の導入は実現できなかったが、今後の開発の可能性を示唆できた。一方で、pH制御によって無電解めっき反応によるマイクロカプセルへの磁気特性の付与を実現できた。

研究成果の概要(英文)：To explore the additional functionalization of microcapsules, we attempted the electroless deposition onto microcapsules. According to our experimental results, we found that it was very important for metal membrane formation to hold metal catalyst on the surface. Direct electroless deposition onto liquid-liquid or liquid-gas interface has not been realized yet, but we have got the clue to do that. Furthermore, the functional microcapsules with magnetic property were prepared by pH control in electroless deposition process.

研究分野：コロイド・界面化学，化学工学

キーワード：マイクロカプセル 無電解めっき

1. 研究開始当初の背景

目的物質を内包するマイクロカプセルは、機能的微粒子として塗料、農薬、香料、ドラッグデリバリーなど様々な応用分野において国内外で開発が進んでいるが、そのカプセル膜形成機構を明らかにして設計した報告は極めて少ない。我々はこれまでにカプセル膜形成機構を分子論的に明らかにすることで、カプセル膜物質や芯物質の拡大を行ってきた実績を有している。

本研究では、マイクロカプセルの更なる機能化を探索する目的で、“無電解めっき反応”に着目した。金属結合で形成されたマイクロカプセル膜は、高温でも安定な無機材料であり、緻密なカプセル膜によって高いガスバリア性、物理的強度、電気導電性などの機能付与が期待される。

2. 研究の目的

本来、無電解めっき反応は高分子材料表面のめっき処理が特徴であり、ここでは図1のように、この無電解めっき作用機序を分子レベルで解明して、無電解めっきに適した界面設計によって、液液界面や気液界面への適用を図って金属性マイクロカプセル（メタルカプセル）の創製に挑戦するものである。

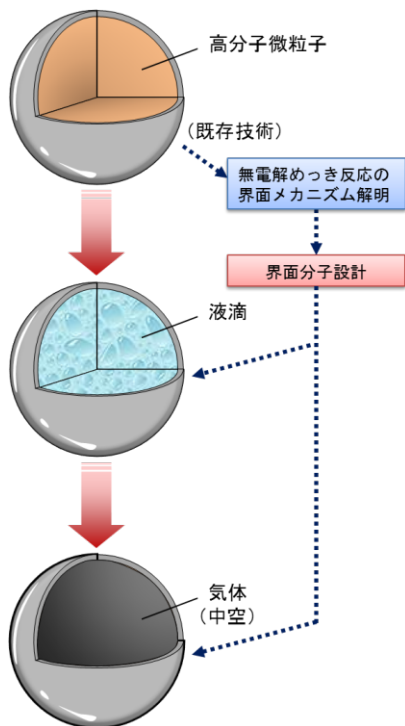


図1 無電解めっき反応機構を応用した液液界面や気液界面への金属膜導入の模式図

まずは既存技術でもある高分子微粒子表面への無電解めっき反応について、様々な実験条件から無電解めっき反応の反応機構を分子レベルで解明し、得られた知見から、無

電解めっきに必要な界面設計（表面電荷、官能基、高分子鎖、密度など）のエッセンスを抽出し、金属膜を効果的に形成できる界面設計へ適用する。このような界面を安定に液滴およびマイクロバブルへ導入できれば、液体や気体をコアとして無電解めっき反応を行うことで、金属薄膜に覆われたマイクロカプセルの調製が実現できると考えた（図2）。得られたマイクロカプセルは、配列技術および充填技術を向上させることによって、電気化学特性からマイクロカプセル表面の電気導電性を計測することも可能であると期待される。最終的には緻密な金属層をカプセル膜とするメタルカプセルを創製し、新規のマイクロカプセル型材料としての可能性を見いだしていくことを目的とする。

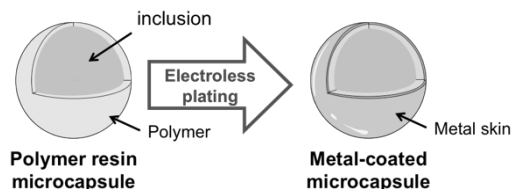


図2 液体や気体をコアとする無電解めっきによるマイクロカプセル化の模式図

3. 研究の方法

(1) Melamine-Formaldehyde 樹脂マイクロカプセル (MFC) の調製

所定量の高分子界面活性剤 poly(E-MA) (poly(ethylene-alt-maleic anhydride)) を溶解した水溶液と液体パラフィンの混合液を、ホモジナイザー (POLYTRON-PT3100) で 2000 rpm で機械攪拌し、Oil-in-Water (O/W) エマルジョンを形成した。さらに、メラミンモノマー、ホルムアルデヒド溶液を超純水に溶解させたプレポリマー水溶液を、このエマルジョン液に投入し 60°C で 30 分間加熱攪拌を行うことで、パラフィンを内包した粒径 50~100 μm 程度の MFC を調製した。

MFC の調製手順、形成機構を図3に示す。

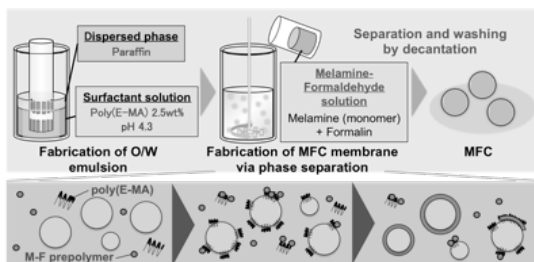


図3 架橋メラミン樹脂マイクロカプセル (MFC) の調製手順

(2) 無電解 Ni-P めっきによる MFC への金属膜導入

調製した MFC を、SnCl₂-HCl, PdCl₂-HCl 水溶液に順に投入、攪拌することにより、MFC

表面にパラジウム触媒を担持した。このパラジウム触媒の表面担持は、水中でのMFCの表面電位を利用している。SnCl₂-HCl, PdCl₂-HCl水溶液中の金属イオンはそれぞれ電離し正電荷を有するため、負の表面電位を有するMFC表面に吸着し、スズイオンによるパラジウムイオンの還元が *in-situ* で起こることにより、MFC表面にパラジウムコロイドが担持されたと考えられる。実際に、調製されたMFCの水中でのZeta-potentialを測定したところ、-50 mV程度の表面電位を有している様子が確認された。この表面電位は、MFC調製時に用いた高分子界面活性剤 poly(E-MA)が水和した際に生ずるヒドロキシ基に由来すると考えられる。

触媒担持MFCを所定濃度に調製した無電解Ni-Pめっき浴 (pH4.7-4.8)に投入し、1時間60°Cで加熱攪拌することで表面への金属膜導入を行った (無電解Ni-Pめっき反応)。

4. 研究成果

(1) Melamine-Formaldehyde 樹脂マイクロカプセル (MFC) の調製

得られたMFCを光学顕微鏡、電子顕微鏡 (SEM)により観察した様子を図4に示す。

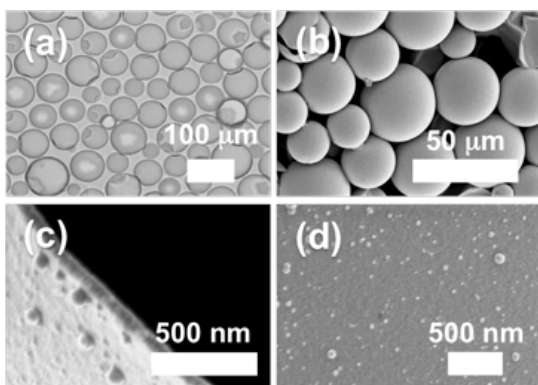


図4 MFC表面のSEM観察結果

MFCの調製において、図3で示す通り、加熱により溶液中で相分離を起こしたメラミンポリマーが、poly(E-MA)により安定化されたパラフィン液滴を鋳型として析出することにより、油水界面で架橋メラミン樹脂のカプセル膜が形成されている。SEMによりその形状について観察すると、カプセル膜の膜厚は100 nmと非常に薄く、光学顕微鏡での観察から、光の透過性も有していると考えられた。また、カプセルの表面形態に注目すると、カプセル表面は相分離の際の副生物の付着が観察されつつも、全体として凹凸が無く、滑らかな様子が確認できている。

(2) 無電解Ni-PめっきによるMFCへの金属膜導入

各調製段階における、未処理のMFC、触媒付与後のMFC、調製された金属被覆マイクロ

カプセルそれぞれについてその表面組成を、XPS (X線光電子分光)を用いて評価した結果を図5に示す。未処理のMFC表面と比較すると、触媒付与後、無電解めっき後のカプセル表面はそれぞれ、Pd, SnおよびNi, Pリッチであることが確認された。これにより、無電解Ni-PめっきによりMFC表面がNi-P合金の金属膜で被覆されていることが示唆された。

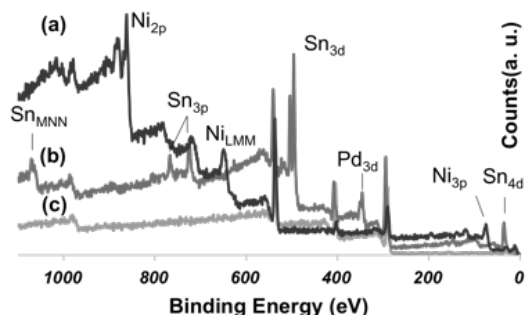


図5 各段階におけるマイクロカプセル表面のXPSスペクトル: (a) 無電解めっき後, (b) 無電解めっき前, (c) 未処理のMFC表面

また、触媒を担持したMFCに無電解Ni-Pめっきを施すことで得られた金属被覆マイクロカプセルの外観および詳細な形態は図6のようであった。

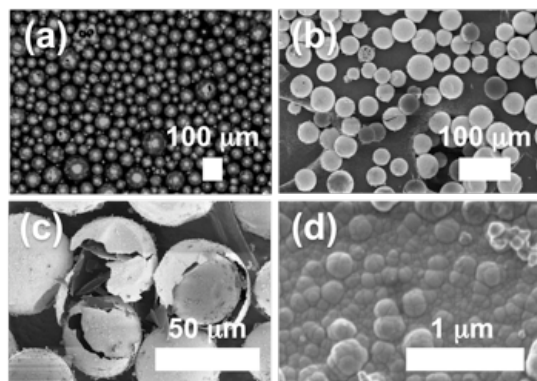


図6 無電解めっき後のMFC表面の光学顕微鏡観察結果 (a) およびSEM観察結果 (b-d)

(a)の光学顕微鏡像からわかるように、無電解Ni-Pめっきにより、調製カプセルは金属光沢を付与されたことが分かる。また、SEM画像からは、金属被覆されたカプセル表面が明るく検出されている様子がわかる。(c)は調製カプセルを指で軽く押した様子である。金属膜の導入により硬さを付与されたカプセルは機械的な脆性を示した。さらにカプセル膜表面の様子を観察した(d)の画像から、表面形態は、粒状の金属の成長状態が観察されるが平面的に連続性のある金属膜の形成が確認された。

このように、MFC表面における金属膜形成が進行したメカニズムが図7のように考え

られる。

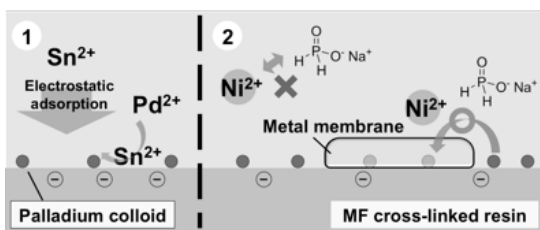


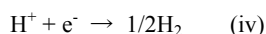
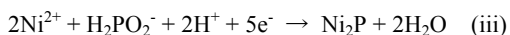
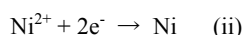
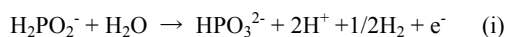
図7 Ni-P めっき浴における無電解めっき反応機構の模式図

上述の触媒付与機構により、パラジウムコロイドが付与されたMFC表面では、ホスフィン酸イオンの脱プロトン反応の誘起により、めっき浴バルク中では抑制されているニッケルイオンの還元反応が *in-situ* で進行すると考えられる。これによって、純ニッケルおよびニッケル-リン合金により成る金属膜がMFC表面を被覆すると考えられる。

この推測された機構を基にして、様々な方法で液液界面および気液界面への無電解めっき反応を検討してきたが、安定にパラジウムコロイドをソフト界面へ固定化することが難しく、液液界面や気液界面への金属膜導入には更なる技術向上が必要であることが分かった。

(3) 無電解 Ni-P めっきの反応条件検討と磁気応答カプセルの構築

一般的に無電解 Ni-P めっき反応は以下の反応機構で進行することが知られている。



この無電解めっき反応機構に基づき、めっき浴の pH を変化させることで、これら併発反応の速度を変化させ、析出する Ni-P 合金組成を制御する。高 pH 条件では、プロトン供給量の減少により (iii) の反応が抑制され、よりニッケル純度の高い金属膜が形成されると考えられる。実際に、無電解 Ni-P めっき浴にアンモニア水を加え、pH をこれまでの条件の 4.7 から、6.0、8.0、10 に変化させて MFC への金属膜導入に用いた。

60°C に加熱しためっき浴に、触媒担持 MFC を投入すると、高 pH 条件の時ほど、反応の進行が早く、急激な金属析出および水素ガスの発生が起こっている様子が確認された。これは、高 pH 条件では系中に多量の電子が存在し、めっき反応を促進するためであると考えられる。

それぞれの pH 条件による無電解 Ni-P めっきを用いて調製された金属被覆マイクロカプセルは、その形態に大きな差異はないも

の、その分散液に磁石を近づけた際に明らかな挙動の違いを示した(図8)。

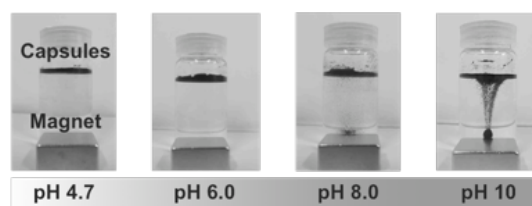


図8 異なる Ni-P めっき浴 pH 条件下で調製された金属膜導入 MFC の磁気応答性の変化

pH=4.7, 6.0 の条件で調製したカプセルは磁石に近づけても特に変化はないが、pH=8.0, 10 の条件で調製したものは、保存しているサンプル瓶の底に磁石を近づけると浮力を打ち消して引きつけられる挙動を示した。これにより、めっき反応の pH 調整といった非常に容易な操作で金属被覆マイクロカプセルの磁気応答性を制御できることが示唆された。

これらの各 pH 条件での調製カプセルが有する磁化特性について VSM (振動試料型磁力測定) を行った(図9)。得られた磁化曲線の概形から、pH=4.7, 6.0 で調製したカプセルと pH=8.0, 10 で調製したのものには大きな差があることが確認できた。

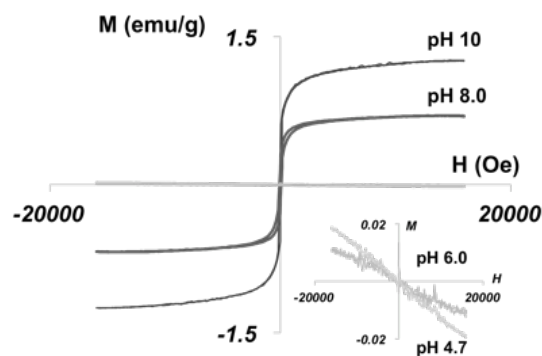


図9 pH 4.7, 6.0, 8.0, 10 で調製された無電解めっき MFC の磁気応答曲線

また、SEM-EDX によって観察されたカプセル表面の元素マッピングより、調製されたカプセル表面の物質組成はほぼ均一で、そのほとんどが Ni-P 合金により成っていることが分かるとともに、調製 pH によって Ni と P の比率が変化していることも明らかとなった。

さらに、MFC 表面に形成された Ni-P 合金膜について、その結晶構造を、XRD を用いて測定した(図10)。この結果から、金属被覆を行った MFC は調製条件によらず、2つのピークを有することがわかる。2θ=20°, 45° 付近に緩やかなピークが存在すが、これらはそれぞれ、架橋メラミン樹脂および純ニッケル結晶 Ni(111)によるものであると考えられる。pH 変化による結晶構造の変化を追うために、Ni(111)のピークに注目すると、高 pH

条件での調製になるほど、形状が鋭く変化している様子が見られた。そこで、ピークの半値幅を測り、そこからシェラーの式により、析出した Ni 結晶の粒径を概算すると、算出される結晶粒径 D は pH=4.7 の際に 12.3 Å であったのに対し、pH=10 で調製した際には 37.5 Å まで成長し、約 3 倍の大きさになっていることが分かった。

以上の結果から、pH の増大により、Ni の析出量は Ni (111) 単結晶粒の成長という形で増大するという機構が示された。

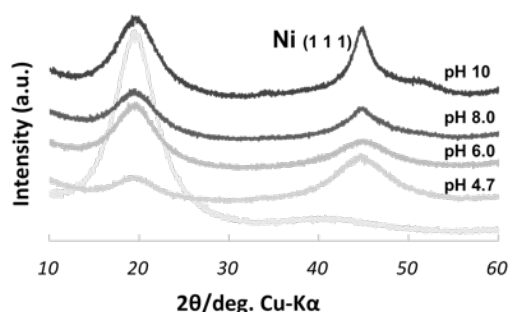


図 10 無電解めっき MFC の XRD スペクトル

これらの研究成果から、無電解めっき反応にてマイクロカプセル表面に金属膜を導入することによって、金属本来の機能をマイクロカプセルへ付与できることが分かった。本研究では、条件の最適化によって架橋メラミン樹脂マイクロカプセルへの無電解 Ni-P めっき処理により、平面的に連続性のある Ni-P 合金膜をカプセル表面に均一に導入できることが示唆され、得られたマイクロカプセルは金属特有の光沢、機械的強度とともに磁気応答性を示した。

触媒担持プロセスをソフト界面上に導入することが実現できれば、更なる機能性材料の創製に繋がる意義ある研究成果は得られたものと考えている。

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 0 件)

〔学会発表〕 (計 7 件)

- ① 恒吉俊彦, 小野努, 「無電解めっき反応を利用した金属被覆マイクロカプセルの調製」, 化学工学会第 45 回秋季大会, 2013 年 9 月 16 日, 岡山
- ② 恒吉俊彦, 小野努, 「無電解めっき反応を利用した金属・高分子ミクロスフェア材料の調製」, 表面技術協会第 128 回講演大会, 2013 年 9 月 25 日, 福岡
- ③ 恒吉俊彦, 小野努, 「無電解めっきによる高分子ミクロスフェア表面への金属導入」, 第 15 回関西表面技術フォーラム, 2013 年 11 月 28 日, 岡山
- ④ T. Tsuneyoshi, T. Ono, Preparation of metal

/ polymer composite particles using electroless-deposition on polystyrene beads, 78th Prague Meetings on Macromolecules, 2014 年 7 月 22 日, Prague (Czech Republic)

- ⑤ 恒吉俊彦, 小野努, 「金属膜を有する複合マイクロカプセルの調製」, 第 18 回高分子ミクロスフェア討論会要旨集, 2014 年 11 月 6 日, 福井
- ⑥ 恒吉俊彦, 小野努, 「無電解 Ni-P めっきを用いた機能性マイクロカプセルの調製」, 化学工学会中四国支部大学院生発表会講演要旨集, 2014 年 12 月 5 日, 広島
- ⑦ T. Tsuneyoshi, T. Ono, Preparation of metal-coated microcapsules by using Ni-P electroless plating, 5th International Conference, 2015 年 6 月 22 日 (予定), Amsterdam (Netherlands)

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小野 努 (ONO TSUTOMU)

岡山大学・大学院自然科学研究科・教授

研究者番号: 30304752