

金属微粒子担持による機能性材料作製技術の開発

細野知樹*¹ 小林 茂*²

Development of the technique of holding metal particles for making functional materials

HOSONO Tomoki*¹, KOBAYASHI Shigeru*²

抄録

還元反応により金微粒子をガラス基材上に析出させることによって、金微粒子を担持させる方法について検討を行った。ガラス基材表面をカップリング剤で処理することにより、簡便な方法で金微粒子を担持させることができた。

キーワード：金微粒子，還元反応，カップリング剤

1 はじめに

貴金属の微粒子は触媒などに利用されているが、ナノメートルレベルまで微粒子化するとさらに活性度が高いものとなり、触媒以外にもセンサーや光学材料など様々な材料への応用が期待されている。

ナノメートルレベルの大きさの貴金属の微粒子は還元反応により、コロイド溶液として容易に作成することはできるが、溶液状態では非常に限られた用途にしか使用できない。このため機能性材料として成り立たせるためには、基材上へ何らかの方法で担持させることが必要となってくる。そこで金属微粒子を基材上へ簡便な方法で効率的に担持させる技術の検討を行った。

金属の種類は微粒子の作成の容易な金を用い、溶液中での還元反応の際、金微粒子をカップリング剤で処理を行ったガラス基材上に析出させ担持する方法により実験を行った。

2 実験方法

*¹ 技術支援室(現 埼玉県水質管理センター)

**² 技術支援室

2.1 カップリング剤による処理

チタネート系カップリング剤を 1-プロパノールに溶解し 0.4 % 溶液とし、この溶液にスライドガラスを浸した後取り出し、90 ° で 3 時間乾燥しカップリングによる処理を行った。この処理の状態を、自動接触角計で水滴を滴下したときの接触角を測定することにより確認した。

2.2 金微粒子の担持

0.16 % 塩化金酸水溶液 50mL にメチルアルコール 50mL を加えた後、純水で 10 倍に希釈した分散剤 0.5mL を加え、よく攪拌した。これに還元剤として 10 % クエン酸ナトリウム水溶液 1.5mL を加え、攪拌すると同時にカップリング剤処理をしたスライドガラスを浸し、スライドガラス表面に金微粒子を析出させた。一定時間経過後に取り出し純水で洗浄、乾燥した後、分光光度計により 400 ~ 700nm の吸収スペクトルを測定し、また電界放射走査電子顕微鏡 (FE-SEM) で表面を観察した。

3 結果及び考察

3.1 カップリング剤による処理

チタネート系カップリング剤は無機物と結合す

る Ti を含む親水基と、有機物と結合する疎水基とから成り、無機物と有機物とを結びつける性質を持っている。親水基側がガラス表面に付くと疎水基側が表面に出るため、結果としてガラス表面が疎水性となると考えられる。

市販されている数種のチタネート系カップリング剤について処理を試みた。カップリング剤の溶剤に n-ヘキサンを使用するとスライドガラスを取り出す際、急激に溶剤が蒸発し、ガラス面に均一に処理をすることができなかったが、1-プロパノールを使用するとある程度均一になり、改善することができた。

自動接触角計で水滴を滴下したときの接触角を測定した結果、未処理のガラス表面では接触角の値は 25 ° 程度であったが、カップリング剤の溶液から取り出し乾燥させたスライドガラス表面では、60 ~ 80 ° に上がった。これによりカップリング剤処理がされて、表面が疎水性となったことを確認した。接触角の値は疎水基にアミノ基を含むカップリング剤を使用したときが、最も安定していた。

1-プロパノールを溶剤として使用し、疎水基にアミノ基を含むカップリング剤を使用すると安定した処理ができたので、この条件で処理を行い金微粒子の担持を試みた。

3.2 金微粒子の担持

還元反応の起こっている反応液中にカップリング剤処理をしたスライドガラスを浸しておくことによって、表面に金微粒子を析出させることができた。

還元反応により生成する金微粒子は、有機物である分散剤とクエン酸によって覆われた状態でガラス基材上に析出してくると考えられる。カップリング剤処理をしたガラスでは表面が疎水性となっているため析出してきたが、比較のため未処理のガラスで試みるとほとんど析出しなかった。

溶媒の約半分がメチルアルコールであるため、反応液はコロイド溶液とはならず金微粒子は沈殿し、沈殿が生じるとともにカップリング剤処理を

したガラス上に析出した。

還元剤を加えると同時にカップリング剤処理をしたスライドガラスを浸し 1,3,6,8 時間後に取り出し、可視吸収スペクトルを測定した結果を図 1 に示した。また図 2 に金微粒子のプラズモン吸収に基づく 540nm 付近の吸収ピークにおける吸光度の値の変化を示した。時間の経過とともに金微粒子が析出し、6 時間までは吸収ピークにおける吸光度が増し、目視によってもガラスの赤紫色が濃くなったことが確認できた。8 時間まで析出させたものでは、反応液から取り出したときは金微粒子が厚く付いていたが、純水で洗い流すと表面の微粒子がはがれ、吸光度の値は 6 時間のものより少し低い値となった。この実験の条件では 6 時間程度析出させたとき最も多くの微粒子が担持できる結果となった。

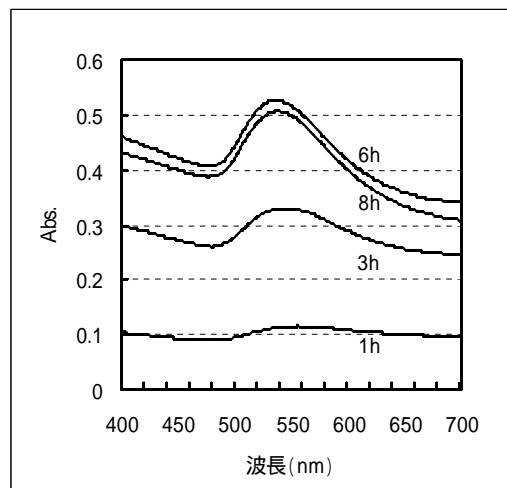


図 1 吸収スペクトルの変化

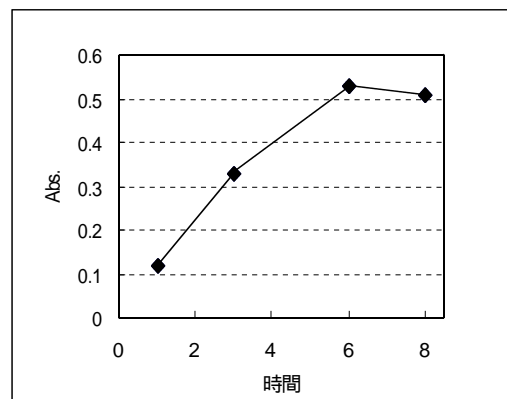


図 2 吸光度の変化

触媒などの機能性材料の作製技術として利用していくためにはガラスと微粒子との結合力の強さが問題となってくると思われるが、この実験では担持することはできたが微粒子の結合力はあまり強いものとはならなかった。

術の開発，埼玉県産業技術総合センター研究報告，2,(2004)194

吸光度が最も高い値となった6時間析出させたスライドガラスを FE-SEM により観察した結果を図3に示した。十から数十ナノメートル程度の粒径の粒子が多数観察され、このことから金微粒子が担持されていることが確認できた。

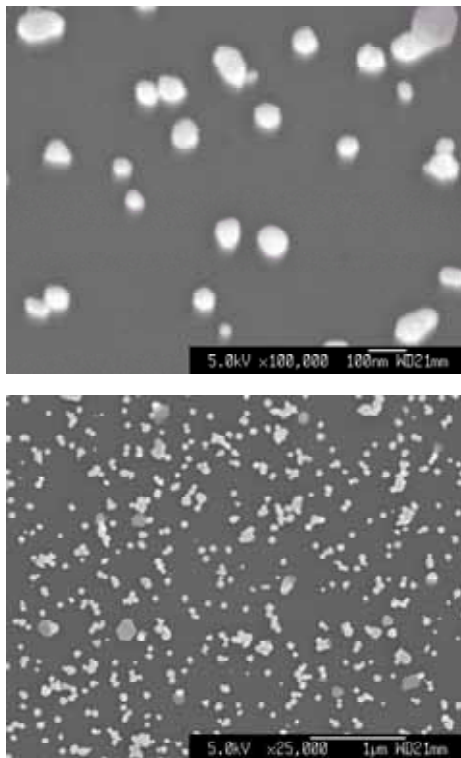


図3 FE-SEM写真

4 まとめ

還元反応により簡便な方法で金微粒子を基材上に担持させる技術について実験を行った。

カップリング剤を用いて、有機物で覆われた状態で析出してくる金微粒子を、無機物であるガラス基材上に担持させることができた。微粒子と基材との結合力を高めるためには、さらに検討が必要となると考えられる。

参考文献

- 1) 赤澤 力，菅沼 進：銀超微粒子皮膜作製技