16509

金ナノ粒子内包中空シリカ粒子のガスセンサーへの応用

Synthesis of Gold Containing Hollow Silica Particles and Its Application to Gas Sensor

援助対象者 Scholarship Student: 中島 佑樹 Yuki NAKASHIMA

中島 佑樹

名古屋工業大学大学院工学研究科 博士課程後期 2 年
Graduate school of Engineering, Nagoya Institute of Technology University,
PhD Student (D2)
E-mail: ckz11002@gmail.com

研究指導者 Academic Leader: 藤 正督 Masayoshi FUJI

教授, Professor
E-mail: fuji@nitech.ac.jp

成果の概要

中空シリカ粒子とは、内部の空気層と外部のシリカシェルにより構築される気体/固体コンポジット粒子である。その特異的な構造から、高比表面積、低見かけ密度、低熱伝導性、光高透過性、そして物質内包性・保護性などを有している (Fuji M., 2015)。

金属粒子は、ナノサイズになると量子サイズ効果により、バルク体の特性と大きく異なる特性を示す。金ナノ粒子は、優れた化学特性や光学特性を有しており、触媒やセンサーとして幅広く応用されている。しかしながら、ナノ粒子は表面エネルギーが非常に高いため、容易に凝集しナノ粒子としての特性が失活してしまうため、使用環境が限られてしまう。

中空シリカ粒子に金ナノ粒子を内包させることで、金ナノ粒子の凝集失活を抑制し、幅広い環境下で触媒やセンサーとして応用可能になると考えられる。Chen らは、高分子粒子内に金

イオンを内包させ、それをテンプレートとしてシリカシェルを構築し、焼成することで金ナノ粒子内包中空シリカ粒子を合成した (Chen J. et al., 2014)。本手法により、均一な金ナノ粒子内包中空シリカ粒子の合成に成功しているが、工程が煩雑であり、高温高压下での処理が必要である。Du らは、合成して得られた中空シリカ粒子に金イオン溶液を導入し中空シリカ粒子内で金ナノ粒子を合成した (Du X. and He J., 2012)。本手法は、合成した中空シリカ粒子を用いるため、工程が簡便であるのが利点であるが、粒子内部での溶液の保持のため、シェル細孔の精密な制御が要求される。

Yu らは、ポリアクリル酸 (PAA) とアンモニア水 (NH_4OH) の混合水溶液をエタノール中で中空シリカ粒子のテンプレートとして使用する手法を報告した (Wan Y. and Yu S.-H., 2008)。この手法では、PAA のカルボキシル基 ($-\text{COOH}$) にアンモニアイオン (NH_4^+) を作用させることで、溶液の極性を増大させている。

その結果、エタノールに可溶である PAA が不溶化し中空シリカ粒子のテンプレートとして作用可能となる。作製されるテンプレートは、高粘度の液体（ゲル）であるためイオンの内包が容易に可能である。

我々は、ゲルテンプレートの特性に着目し、金ナノ粒子内包中空シリカ粒子の簡便な合成が PAA/NH₃ エマルジョンテンプレート法を用いることで可能であると考えた。本研究では、合成した複合粒子のガスセンサーへの応用を高次目標として、金ナノ粒子内包中空シリカ粒子の簡便な合成手法の確立、および PAA テンプレートを用いて作製される中空シリカ粒子の粒子径制御を行った。

PAA テンプレートを用いた中空シリカ粒子の粒子径制御のため、PAA 濃度の検討を行った。テンプレート溶液は、テンプレート内の PAA 濃度を 1-24 mM に調整し、アンモニア濃度を一定とし作製した。35 ml のエタノール溶液にテンプレート溶液 2 ml を添加し、PAA テンプレートを作製した。テンプレート作製後、シリカシエルの基となるテトラエチルオルソシリケート（TEOS）を 2 ml 添加し 6 時間攪拌することで、PAA テンプレート上にシリカシエルの構築した。得られた粒子をエタノール、および水で洗浄することで中空シリカ粒子を作製した。

各濃度の PAA 溶液を用いて作製された PAA テンプレートの粒度分布を図 1 に示す。各濃度における平均粒子径は、PAA 濃度の増大にともなって増大し、3 mM の時は 26 nm、21 mM の時は 480 nm であった。本手法では、エタノールに可溶な PAA にアンモニアを作用させることで、PAA の電荷を緩和しエタノール中で PAA を凝集・不溶化して、中空シリカ粒子のテンプレートとして使用している。本研究におけるテンプレートの作製条件は、アンモニア濃度を一定とし、PAA 濃度を可変しているため、PAA に対するアンモニア量は PAA 濃度が低くなるほど増大する。したがって、低濃度の PAA テンプレートはエタノール中で即座に凝

集・不溶化し、より微細かつ均一になったと考えられる。一方、高濃度の PAA テンプレートはエタノール中で即座に凝集・不溶化しないため、凝集前にテンプレートが合一し肥大化かつ多分布となったと考えられる。

各濃度において、作製された中空シリカ粒子の STEM 写真を図 2 に示す。3 mM の PAA テンプレートを用いて作製された中空シリカ粒子は、20 nm の均一な粒子径を有しており（図 2 (a)）、図 1 の結果で得られた粒子径と類似していた。したがって、本手法において PAA の凝集体が中空シリカ粒子のテンプレートとして使用されていると考えられる。PAA 濃度の上昇に対して、得られる中空シリカ粒子は多分布かつ肥大になり、15 mM で得られた中空シリカ粒子は 20-150 nm であった（図 2 (c)）。また、PAA 濃度が 21 mM 以上になると中空シリカ粒子とともに中実シリカ粒子が観測された（図 2 (d)）。これは、PAA 濃度が上昇することによりアンモニアと相互作用していない PAA 量が増大し、テンプレートがエタノール中に一部可溶になったためであると考えられる。テンプレートが可溶になった結果、溶解したテンプレート内のアンモニアがエタノール中で TEOS の触媒として作用し、中実シリカ粒子が形成したと考えられる。以上より、低濃度の PAA 濃度のテンプレートを用いることで、均一かつ微細な中空シリカ粒子が合成可能であることが示された。

Fig. 1 Particle distribution curves of prepared PAA template using a various PAA concentration solution.

Fig. 2 STEM images of prepared hollow silica nanoparticles using PAA concentration of (a) 3 mM, (b) 9 mM, (c) 15 mM, and (d) 21 mM, respectively.

Fig. 3 Photos of prepared gold nanoparticles containing hollow silica nanoparticles (a) before and (b) after calcination.

PAA テンプレートに金の前駆体を混合し中空シリカ粒子を合成した。得られた中空シリカ粒子を焼成することで、内部の PAA の除去、および金前駆体を還元し、金ナノ粒子内包中空シリカ粒子の作製を行った。

得られた粒子の外観写真を図 3 に示す。焼成前の試料は、粒子の散乱に起因する白色の外観であった。一方、焼成後の試料は、白赤色の外観を有していた。金ナノ粒子は、プラズモン共

鳴により、特異的な光の吸収を示す。吸収する波長は、粒子径に依存し、微細な金ナノ粒子は赤色の外観を示すことが知られている。したがって、赤白色は中空シリカ粒子に起因する白色と金ナノ粒子の赤色が混合して発現した色であると考えられる。また、凝集した金ナノ粒子は、プラズモン共鳴を示さないため、得られた金ナノ粒子は単一で存在していることが示唆される。したがって、金ナノ粒子がシリカシェル内に保持されており、形成した金ナノ粒子の凝集を抑制していると考えられる。

以上より、低濃度の PAA テンプレートを用いることで、均一な中空シリカ粒子の作製が可能であることが示された。また、金前駆体を PAA テンプレートと混合し、焼成することで金ナノ粒子内包中空シリカ粒子の簡便な合成手法が確立できた。

参考文献

- Chen J., Xue Z., Feng S., Tu B., Zhao D., Synthesis of mesoporous silica hollow nanospheres with multiple gold cores and catalytic activity, *Journal of Colloid and Interface Science*, 429 (2014) 62–67. DOI: 10.1016/j.jcis.2014.05.005
- Du X., He J., Carrier effect in the synthesis of rattle-type Au@hollow silica nanospheres by impregnation and thermal decomposition method, *Microporous and Mesoporous Materials*, 163 (2012) 201–210. DOI: 10.1016/j.micromeso.2012.06.045
- Fuji M., Hollow particles as controlled small space to functionalize materials, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 123 (2015) 835–844. DOI: 10.2109/jcersj2.123.835
- Wan Y., Yu S.-H., Polyelectrolyte controlled large-scale synthesis of hollow silica spheres with tunable sizes and wall thicknesses, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008) 3641–3647. DOI: 10.1021/jp710990b

外部発表成果

口頭・ポスター発表

1. 中島 佑樹, “エマルジョンテンプレート法による金ナノ粒子内包中空シリカ粒子の合成”, 粉体工学会 2017 年度春季研究発表会 (Tokyo, June, 16, 2017).
2. Nakashima Y., “Synthesis of the Gold Containing Hollow Silica Nanoparticles by the Emulsion Template Method”, The 7 th Asian Particle Technology Symposium (Taiwan, August, 2, 2017).
3. 中島 佑樹, “エマルジョンテンプレート法を用いて作製された中空シリカ粒子形状へのポリアクリル酸濃度の影響”, 2017 年度第 2 回 粉体操作に伴う諸現象に関する勉強会 (Kyoto, August, 8, 2017).
4. 中島 佑樹, “ゲルを用いた中空粒子内部での金ナノ粒子形成”, 2017 年度若手研究者討論会 (Gifu, August, 29, 2017).
5. Nakashima Y., “Effect of the PAA Concentration on the Hollow Silica Nanoparticles Prepared by Using the PAA/NH₃ Emulsion Template Method”, JSPM International Conference on Powder and Powder Metallurgy (Kyoto, November, 6, 2017).
6. 中島 佑樹, “ポリアクリル酸 / アンモニアをテンプレートとする金ナノ粒子内包鈴型シリカ粒子の簡易合成”, 無機マテリアル学会 第 135 回学術講演会 (Kumamoto, November, 16, 2017).
7. Nakashima Y., “Synthesis of Gold Nanoparticles Containing Hollow Silica Nanoparticles by Using Soft Gel as the Template”, The 34th International Japan-Korea Seminar on Ceramics Accommodations (Shizuoka, November, 24, 2017).