解説

J. Jpn. Soc. Colour Mater., 83 [1], 26–32 (2010)

—特集 界面活性剤(2)—

両親媒性ブロックコポリマーのナノ材料創製への応用

酒井俊郎^{*,†}

要 旨

近年、筆者らは、ポリエチレンオキシド (PEO)-ポリプロピレンオキシド (PPO) ブロックコポリマー溶液と金属塩溶液を混合すると、還元剤を添加しなくても、自発的に金属ナノ粒子が形成されることを発見した。すなわち、PEO-PPO ブロックコポリマーが金属イオンの還元剤かつ形成した金属ナノ粒子の効果的な分散安定化剤として機能することを見いだした。本稿では、PEO-PPO ブロックコポリマーによる金属イオン還元機構や形成される金属ナノ粒子のサイズ・形状制御、2種金属複合粒子のワンポット合成について紹介する。

1. はじめに

両親媒性ブロックコポリマー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) ブロックコポリマー (Pluronic®, Poloxamer など, Table 1¹⁾) は、分散安定化剤^{2,3)}、医療用材料⁴⁻⁷⁾、メソポーラス材料合成における鋳型⁸⁻¹²⁾として、広く用いられている。その要因は、PEO-PPO ブロックコポリマーの両親媒特性やそれらが形成する自己組織体 (ミセル、液晶など)、溶液物性が、濃度・温度・溶媒・組成などにより多彩に変化することにある (Fig. 1¹³⁻¹⁵⁾)。さらに、筆者らは、近年、PEO-PPO ブロックコポリマーが金属イオンの還元能を有することを見だし、金属塩溶液と PEO-PPO ブロックコポリマー溶液を混合するだけで金属ナノ粒子を生成できることを見いだした¹⁶⁻²¹⁾。たとえば、所定濃度の PEO-PPO ブロックコポリマー (Pluronic®, BASF 社製) 水溶液と塩化金酸 (HAuCl₄) 水溶液を混合すると、室温で [AuCl₄]⁻ が還元され、金 (Au) ナノ粒子が形成される。さらに、PEO-PPO ブロックコポリマーは、形成された金ナノ粒子の有効な安定化剤として機能することから、形成した金ナノ粒子は、溶液中で高い分散安定性を維持することができる。本手法は、溶媒として水を使用可能、無毒かつ、すでに医薬材料として実用化されているポリマーを使用、還元剤不使用、低エネルギーであることなど、現代社会が抱えている環境問題を克服する環境調和型金属ナノ粒子合成法と言える^{22,23)}。さらに、市販の汎用試料を使用している “ready-to-use” であること、単純操作 (特別な装置不要) であることなど、経済面、実用面からも今後の発展が期待される。以下に、PEO-PPO ブロックコポリマーによる金属イオンの還元機構や金

Table 1 Properties of the PEO-PPO block copolymers used in this study¹⁾.

Pluronic	Molecular weight	PEO wt%	PPO block mol. weight	PEO block mol. weight	cmc/mM (25°C)	Nominal formula
L43	1850	30	1295	555	—	EO ₆ PO ₂₂ EO ₆
L44	2200	40	1320	880	—	EO ₁₀ PO ₂₃ EO ₁₀
L62	2500	20	2000	500	—	EO ₆ PO ₃₄ EO ₆
L64	2900	40	1740	1160	26.31	EO ₁₃ PO ₃₀ EO ₁₃
P65	3400	50	1700	1700	38.22	EO ₁₉ PO ₂₉ EO ₁₉
F68	8400	80	1680	6720	320.5	EO ₇₆ PO ₂₉ EO ₇₆
P84	4200	40	2520	1680	6.190	EO ₁₉ PO ₄₃ EO ₁₉
P85	4600	50	2300	2300	8.695	EO ₂₆ PO ₄₀ EO ₂₆
F88	11400	80	2280	9120	11.51	EO ₁₀₃ PO ₃₉ EO ₁₀₃
P103	4950	30	3465	1485	0.141	EO ₁₇ PO ₆₀ EO ₁₇
P104	5900	40	3540	2360	0.508	EO ₂₇ PO ₆₁ EO ₂₇
P105	6500	50	3250	3250	0.461	EO ₃₇ PO ₅₈ EO ₃₇
F108	14600	80	2920	11680	3.082	EO ₁₃₂ PO ₅₀ EO ₁₃₂
P123	5750	30	4025	1725	0.052	EO ₁₉ PO ₆₉ EO ₁₉
F127	12600	70	3780	8820	0.555	EO ₁₀₀ PO ₆₅ EO ₁₀₀
25R4	3600	40	2160	1440	>10 wt%	PO ₁₉ EO ₃₃ PO ₁₉
PEO	6000	100	0	6000	—	EO ₁₃₆

cmc : critical micellization concentration

〔氏名〕 さかい としお
 〔現職〕 信州大学ファイバーナノテク国際若手研究者育成拠点 助教
 〔趣味〕 ガーデニング, アイススケート
 〔経歴〕 2002年3月東京理科大学博士後期課程修了。2002年4月～2003年6月(株)コンボン研究所研究員。2003年7月～2006年3月ニューヨーク州立大学バッファロー校博士研究員。2006年4月～2007年11月東京理科大学総合研究機構プロジェクト研究員。2007年12月より現職。

受付日：2009年6月23日 受理日：2009年9月7日
 Amphiphilic Block Copolymers for Nanomaterial Fabrication
 Toshio SAKAI^{*,†}

^{*}信州大学ファイバーナノテク国際若手研究者育成拠点
 長野県長野市若里4-17-1 (〒380-8553)

[†]Corresponding Author, E-mail : tsakai@shinshu-u.ac.jp

Fig. 1 Phase diagrams of (A) Pluronic L64/water, (B) Pluronic F127/water and (C) Pluronic P84/p-xylene/water systems¹³⁻¹⁵. The phase boundaries of the one-phase regions are drawn with solid lines. I₁, H₁, V₁, L_α, V₂, H₂, and I₂, denote normal (oil-in-water) micellar cubic, normal hexagonal, normal bicontinuous cubic, lamellar, reverse (water-in-oil) bicontinuous cubic, reverse hexagonal, and reverse micellar cubic lyotropic liquid crystalline phases, respectively, while L₁ and L₂ denote water-rich (normal micellar) and water-lean/oil-rich (reverse micellar) solutions.

(Au) ナノ粒子, 銀 (Ag) ナノ粒子のサイズ・形状制御, Au-Ag 複合化について紹介する。

2. PEO-PPO ブロックコポリマーを用いた金属ナノ粒子の合成

まず, 金属ナノ粒子合成に PEO-PPO ブロックコポリマーを使用した経緯について簡単に述べる。金属ナノ粒子の代表的な湿式合成法として, 有機溶媒を使用する逆ミセル法^{24,25)}がある。この逆ミセル法は, 溶液中で形成する金属ナノ粒子のサイズ・形状・分散量を高度に制御する方法として広く利用されているが²⁴⁻²⁹⁾, 溶媒として有機溶媒を使用していることから, 溶媒の水への転換が求められるようになってきた。水溶媒系での金属ナノ粒子の合成では, 一般に, 界面活性剤や水溶性ポリマー水溶液中に金属塩を溶解して, 還元剤によって金属イオンを還元して, 金属ナノ粒子が調製される^{22,25,30-35)}。金属イオンの還元方法として, 加熱²²⁾, 光照射³⁰⁾, 超音波照射³¹⁾のような外部エネルギーを印加する場合が多い。それに対して, 近年, 金属イオンを還元することができる官能基 (とくにアミノ基) を有するポリマーや dendrimer (diamine terminated poly (ethylene oxide)³³⁾, amine-functionalized third-generation poly (propyleneimine) dendrimers³⁴⁾, α-biotinyl-PEG-block-[poly (2-(N,N-dimethylamino) ethyl methacrylate)]³⁵⁾, comb-shaped block copolymer^{36,37)} など) を合成して, 水溶媒系で還元剤を使用しない金属ナノ粒子合成法が注目され始めた。そこで, 筆者らは, ポリエチレングリコール (PEO ホモポリマー) が金属イオンと複合化 (polymeric pseudocrown ether-[MCl₄]⁻ complex) (Fig. 2)^{38,39)} し, 金属イオンを還元する作用³²⁾があることに着目して, ポリエチレンオキシド (PEO) を含むブロックコポリマーである PEO-PPO ブロックコポリマーを用いて金属ナノ粒子の湿式合成の検討に着手

Fig. 2 Polymeric pseudocrown ether-[MCl₄]⁻ complex³⁹⁾.

した。実際に, PEO-PPO ブロックコポリマーには金属イオンを還元する機能があり, PEO-PPO ブロックコポリマー水溶液と塩化金酸 (HAuCl₄) 水溶液を混合すると, 透明な水溶液がピンク色へと変化した。このピンク色の水溶液の紫外可視吸収スペクトルを測定すると, 金ナノ粒子の表面プラズモン共鳴 (SPR) に由来する吸収帯 (ピーク波長 ~ 540 nm) が観測された (Fig. 3)。同時に, [AuCl₄]⁻由来の吸収帯 (ピーク波長 220 nm) の減少も確認された (Fig. 3)。このことから, PEO-PPO ブロックコポリマーは [AuCl₄]⁻の還元剤として作用し, 金ナノ粒子を生成できることが明らかとなった。この反応は室温下で溶液混合後 2 時間以内に完了することから, PEO-PPO ブロックコポリマーは [AuCl₄]⁻の高い還元能, 金ナノ粒子形成作用を有していることがわかった。ちなみに, PEO-PPO ブロックコポリマーと同等の分子量のもつ PEO ホモポリマー (ポリエチレングリコール) を用いて同様の実験を行った場合は, 金ナノ粒子形成には, 2 日間を必要とした (Fig. 3)。すなわち, PEO-PPO ブロックコポリマーによる [AuCl₄]⁻の還元能は, PEO ホモポリマー

Fig. 3 (Upper panels) Absorption spectra recorded at 2 hours after mixing an aqueous $[\text{AuCl}_4]^-$ ion solution and a 5.0 mM aqueous Pluronic P103 (a) or F127 (b) block copolymer solution. Also shown for comparison are absorption spectra at (c) 2 hours and (d) 2 days after mixing an aqueous $[\text{AuCl}_4]^-$ ion solution and a 5.0 mM aqueous PEO homopolymer solution with PEO molecular weight intermediate to that of Pluronic P103 and F127¹⁶⁾. (Bottom panels) Absorbances at ~ 540 nm at 2 hours after mixing aqueous $[\text{AuCl}_4]^-$ ion solution and aqueous Pluronic P103 (■) or F127 (▲) block copolymer solutions, plotted as a function of polymer concentration. Also shown are absorbances at ~ 540 nm at 2 hours (●) and 2 days (○) after mixing aqueous $[\text{AuCl}_4]^-$ ion solutions and aqueous PEO homopolymer solutions. The insert shows absorbances at 240 nm for the same systems and conditions plotted as a function of polymer concentration¹⁶⁾.

よりも高いことが明らかとなった。この PEO-PPO ブロックコポリマーによる $[\text{AuCl}_4]^-$ の還元能は、PEO-PPO ブロックコポリマー鎖長（分子量）、PEO 鎖長、PPO 鎖長が長くなると高くなった（Fig. 4）。長鎖の PEO-PPO ブロックコポリマーは、 $[\text{AuCl}_4]^-$ を容易に取り囲み環状複合体（polymeric pseudocrown ether- $[\text{MCl}_4]^-$ complex）（Fig. 2）^{38,39)} を形成することができるためである。この環状複合体は、 $[\text{AuCl}_4]^-$ と PEO-PPO ブロック

Fig. 4 Absorbances at 240 nm and ~ 540 nm at 2 hours after mixing aqueous $[\text{AuCl}_4]^-$ ion solution and 5.0 mM aqueous PEO-PPO block copolymer solutions, plotted against the block copolymer molecular weight, number of EO units and number of PO units : left-hand-side panel, overall polymer molecular weight at a fixed PEO/PPO ratio (L43, P103 and P123, all with 30 % PEO (●), L44, L64, P84 and P104, all with 40 % PEO (□), P65, P85 and P105, all with 50 % PEO (▲), and F68, F88 and F108, all with 80 % PEO (◇)); center panel, effect of PEO block length at constant PPO block length (L43 and L44, both PPO block of ~ 1300 MW (●), L64, P65 and F68, all having a PPO block of ~ 1700 MW (□), L62, P84, P85 and F88, all having a PPO block of ~ 2300 MW (▲), and P103, P104, P105, F108, P123 and F127, all having a PPO block of ~ 3500 MW (◇)); right-hand-side panel, effect of PPO block length (L43, L44, L62, L64 and P103, all with PEO block of < 1500 MW (●), P65, P84 and P123, all with PEO block of ~ 1700 MW (□), P85, P104 and P105, all with PEO block in the range $2000 \sim 3000$ MW (▲), and F68, F88, F108 and F127, all with PEO block of > 6500 MW (◇)). The open and closed symbols are connected by dashed and solid lines, respectively¹⁸⁾.

コポリマーとのイオン-双極子相互作用により形成される^{38,39)}。内包された $[\text{AuCl}_4]^-$ は PEO, PPO を酸化して、その結果 $[\text{AuCl}_4]^-$ が還元されて Au^0 となる³²⁾。このように形成された Au^0 は、核を形成し、成長、安定化過程を経て、金ナノ粒子を形成するものと考えられる（Fig. 5）^{16,18)}。以下に金ナノ粒子の形成過程を簡単にまとめる。

核形成（ステップ1）：イオン-双極子相互作用により、PEO-PPO ブロックコポリマーと $[\text{AuCl}_4]^-$ が環状複合体（ $[\text{AuCl}_4]^-$ -(PEO-PPO)_n）を形成して $[\text{AuCl}_4]^-$ が還元され³²⁾、 Au^0 クラスター（ Au^0 ）_m が形成される。

これらの反応にともない生成する酸化物は、アルデヒドやカルボン酸エステルが含まれているものと考えられる^{32,40)}。

成長（ステップ2）：PEO-PPO ブロックコポリマーが（ Au^0 ）_m 表

Fig. 5 Schematic of proposed mechanism of $[\text{AuCl}_4]^-$ reduction and particle formation¹⁸⁾.

面上に吸着して⁴¹⁾, $(\text{Au}^0)_m$ 表面で $[\text{AuCl}_4]^-$ イオンが還元される。結果として、粒子が増大・成長する。

安定化 (ステップ3): 反応の完了にともない, 金ナノ粒子表面への PEO-PPO ブロックコポリマーの吸着により, 金ナノ粒子は安定化 (サイズの固定化・分散安定化) される。

PEO-PPO ブロックコポリマーによる $[\text{AuCl}_4]^-$ の還元機構には, 以下の (i), (ii) の機構も考えられるが, その寄与は小さいものと考えられる。

- (i) PEO-PPO ブロックコポリマー末端基の水酸基 ($-\text{OH}$) がアルコールとして作用し, 金属イオンを還元する^{25,42)}。
- (ii) PEO-PPO ブロックコポリマーのようなポリエーテルは, 溶存酸素により酸化されてハイドロペルオキシド (ROCOOH) を形成して, 金属イオンを還元する⁴²⁻⁴⁴⁾。

つまり, (i), (ii) の機構では, ポリマー末端基のみが $[\text{AuCl}_4]^-$ の還元に参加していることになり, ポリマー鎖長, PEO 鎖長, PPO 鎖長が長いブロックコポリマーほど $[\text{AuCl}_4]^-$ を還元しやすいという結果 (Fig. 4)¹⁸⁾ を説明することはできない。これは, PEO-PPO ブロックコポリマーによる $[\text{AuCl}_4]^-$ の還元には, ポリマー末端基の還元作用よりも, ポリマー鎖全体の環状複合体の形成が関与していることを支持している。

3. 金ナノ粒子のサイズ・形状制御

前項でも述べたように, PEO-PPO ブロックコポリマーによる $[\text{AuCl}_4]^-$ 還元から金ナノ粒子形成には, おもに三つの過程: 核形成 (ステップ1), 成長 (ステップ2), 安定化 (ステップ3) が含まれているものと考えられる (Fig. 5)^{16,18)}。これらのステップを自在に制御することができれば, 形成する金ナノ粒子のサイズや形状を制御することができるはずである。たとえば, ステップ1の核形成過程がステップ2の成長過程よりも優先的に起これば, サイズの小さな粒子が形成されるはずである。その反対に, ステップ2の成長過程がステップ1の核形成過程よりも顕著に起これば, 粒子サイズは大きくなるはずである。前述したように, PEO-PPO ブロックコポリマー自身の特性 (分子

Fig. 6 TEM images and size distributions of gold nanoparticles produced in aqueous solutions at $\text{EO}_{37}\text{PO}_{58}\text{EO}_{37}$ concentration of (a) 0.4×10^{-3} , (b) 1.0×10^{-3} and (c) $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ¹⁷⁾.

量や PEO/PPO 比) により, $[\text{AuCl}_4]^-$ の還元能や安定化能が異なることから, それらの機能の違いを利用することにより, ステップ1, ステップ2, ステップ3を制御することができるはずである。その結果, 金ナノ粒子のサイズや形状が制御可能となることが期待される。実際に, PEO/PPO 比の異なる種々の PEO-PPO ブロックコポリマーを用いて金ナノ粒子を調製したところ, 形成した金ナノ粒子のサイズは, PEO 鎖長の長いポリマーほど大きくなる傾向にあることがわかった。さらに, 溶液中のポリマー濃度, 温度, 溶媒などにより, 形成する金ナノ粒子のサイズ・形状が大きく変化することも明らかとした。たとえば, 濃度 0.4 mM の Pluronic P105 ($\text{EO}_{37}\text{PO}_{58}\text{EO}_{37}$) 水溶液中に HAuCl_4 水溶液 (反応開始時: 0.2 mM) を混合すると, 平均粒子径が 6.9 nm (標準偏差 2.8 nm) の金ナノ粒子が形成し (Fig. 6a), ブロックコポリマー濃度を 1.0 mM に増加すると, その平均粒子径は 8.3 nm (標準偏差 4.1 nm) (Fig. 6b), さらにポリマー濃度を 5.0 mM に増加すると平均粒子径が 16.2 nm (標準偏差 10.1 nm) となった (Fig. 6c)。また, 調製温度を 25°C から 90°C に上昇させると, 形成する金ナノ粒子のサイズは大きくなった。溶媒としてホルムアミドを使用すると, 多面体金ナノ粒子が形

Fig. 7 TEM image of (a) polyhedral gold nanoparticles prepared in 10 wt % $\text{EO}_{37}\text{PO}_{58}\text{EO}_{37}$ formamide solution at $0.2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} [\text{AuCl}_4]^-$ and SEM image of (b) hexagonal gold nanoplates produced in 5.0 mM $\text{EO}_{37}\text{PO}_{58}\text{EO}_{37}$ aqueous solution at $0.8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} [\text{AuCl}_4]^-$ ^{17,19)}.

Fig. 8 TEM images of (a) spherical Ag nanoparticles synthesized in 10 wt % $\text{PO}_{19}\text{EO}_{33}\text{PO}_{19}$ formamide solutions at $0.2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{Ag}^+$ at $\sim 100^\circ\text{C}$ for 30 min and (b) Ag nanowires and networks synthesized in 10 wt % $\text{EO}_{37}\text{PO}_{58}\text{EO}_{37}$ formamide solutions at $0.2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{Ag}^+$ at $\sim 100^\circ\text{C}$ for 30 min^{20,21)}.

成された (Fig. 7a)。さらに、混合する HAuCl_4 水溶液の濃度を増加すると、三角形や六角形の板状粒子が生成することが明らかとなった (Fig. 7b)。

4. 銀ナノ粒子の合成と金－銀複合粒子の合成

最後に、銀ナノ粒子の合成と金－銀複合粒子の調製について紹介する。金ナノ粒子合成の場合と同様に、種々の PEO-PPO ブロックコポリマー水溶液と硝酸銀 (AgNO_3) 水溶液を混合して銀ナノ粒子の調製を試みたが、銀ナノ粒子は形成されなかった。そこで、溶媒としてホルムアミドを使用して、銀ナノ粒子の調製を試みた。その結果、銀ナノ粒子が形成され、Pluronic 25R4 ($\text{PO}_{19}\text{EO}_{33}\text{PO}_{19}$) ホルムアミド溶液中では、平均粒子径が 30 nm の球状銀ナノ粒子 (Fig. 8a), Pluronic P105 ($\text{EO}_{37}\text{PO}_{58}\text{EO}_{37}$)

Fig. 9 TEM images of (a) Au particle networked by Ag nanowires synthesized in 20 wt % $\text{EO}_{37}\text{PO}_{58}\text{EO}_{37}$ formamide solutions at $\sim 100^\circ\text{C}$, (b) Au-Ag core-shell nanoparticles that coexisted with Ag nanoparticles synthesized in 20 wt % $\text{PO}_{19}\text{EO}_{33}\text{PO}_{19}$ formamide solutions at $\sim 100^\circ\text{C}$, and (c) Au-networked Ag nanoparticles synthesized in 20 wt % $\text{PO}_{19}\text{EO}_{33}\text{PO}_{19}$ formamide solutions at $\sim 100^\circ\text{C}$ ^{20,21)}.

ホルムアミド溶液中では、ナノネットワーク (Fig. 8b) が形成された。このようなユニークな形状を有する金ナノ粒子、銀ナノ粒子分散液に、それぞれ AgNO_3 溶液、 HAuCl_4 溶液を添加すると、銀ナノネットワークにより連結された金ナノ粒子の複合体 (Fig. 9a)、金/銀-コア/シェル粒子 (Fig. 9b)、金ナノネットワークにより連結された銀ナノ粒子の複合体 (Fig. 9c) が形成されることがわかった。このように、PEO-PPO ブロックコポリマーの多元特性 (金属イオン還元能, 吸着能, 安定化能) を巧みに利用することにより、金属ナノ粒子のサイズ・形状制御、複合化が可能となる。

5. おわりに

以上述べてきたように、PEO-PPO ブロックコポリマーには金属イオンを還元する作用があり、還元剤を使用することなく、金属塩溶液から金属ナノ粒子を合成できることが見いだされた。また、ポリマー鎖長や PEO/PPO 比, ポリマー濃度, 調製温度, 溶媒を変化させることにより、異なるサイズや形状の金属ナノ粒子を調製できることが明らかとなった。さらには、PEO-PPO ブロックコポリマー溶液に異なる金属塩 (塩化金酸, 硝酸銀) 溶液を逐次添加することにより、異種金属 (金-銀) 複合体のワンポット合成が可能であることがわかった。これらの結果は、ブロックコポリマーのもつ多元特性 (金属イオン還元能, 吸着能, 安定化能) を巧みに利用することにより、金属ナノ粒子のサイズ・形状・複合化を制御可能であることを示している。これにより、従来知られている PEO-PPO ブロックコポリマーの界面化学的特性 (界面活性, 吸着, 自己組織化, 分散安定化など) に起因したさまざまな可能性に加え、金属ナノ粒子合成という新しい可能性を提示することができた。現在は、PEO-PPO ブロックコポリマーのもつ界面化学的特性と金属イオン還元能を組み合わせ、一次元, 二次元, 三次元構造体の調製を試みている。

文 献

- 1) P. Alexandridis, J. F. Holzwarth, T. A. Hatton : *Macromolecules*, **27** [9], 2414 (1994).
- 2) Y. N. Lin, P. Alexandridis : *J. Phys. Chem. B*, **106** [42], 10834 (2002).
- 3) T. J. Barnes, C. A. Prestidge : *Langmuir*, **16** [9], 4116 (2000).
- 4) L. Yang, P. Alexandridis : *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **5** [1-2], 132 (2000).
- 5) A. V. Kabanov, E. V. Batrakova, V. Y. Alakhov : *J. Controlled Release*, **82** [2-3], 189 (2002).
- 6) F. Ahmed, P. Alexandridis, H. Shankaran, S. Neelamegham : *Thromb. Haemostasis*, **86** [6], 1532 (2001).
- 7) D. Cohn, A. Sosnik, A. Levy : *Biomaterials*, **24** [21], 3707 (2003).
- 8) G. J. d. A. A. Soler-Illia, E. L. Crepaldi, D. Grosso, C. Sanchez : *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **8** [1], 109 (2003).
- 9) D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky : *Science*, **279** [23], 548 (1998).
- 10) A. Corma : *Chem. Rev.*, **97** [6], 2373 (1997).
- 11) Y. Yamauchi, T. Yokoshima, H. Mukaibo, M. Tezuka, T. Shigeno, T. Momma, T. Osaka, K. Kuroda : *Chem. Lett.*, **33** [5], 542 (2004).
- 12) Y. Yamauchi, T. Ohsuna, K. Kuroda : *Chem. Mater.*, **19** [6], 1335 (2007).
- 13) M. Malmsten, B. Lindman : *Macromolecules*, **25** [20], 5440 (1992).
- 14) P. Alexandridis, D. L. Zhou, A. Khan : *Langmuir*, **12** [11], 2690 (1996).
- 15) P. Alexandridis, U. Olsson, B. Lindman : *Langmuir*, **14** [10], 2627 (1998).
- 16) T. Sakai, P. Alexandridis : *Langmuir*, **20** [20], 8426 (2004).
- 17) T. Sakai, P. Alexandridis : *Nanotechnology*, **16** [7], S344 (2005).
- 18) T. Sakai, P. Alexandridis : *J. Phys. Chem. B*, **109** [16], 7766 (2005).
- 19) T. Sakai, P. Alexandridis : *Langmuir*, **21** [17], 8019 (2005).
- 20) T. Sakai, P. Alexandridis : *Mater. Lett.*, **60** [16], 1983 (2006).
- 21) T. Sakai, P. Alexandridis : *Chem. Mater.*, **18** [10], 2577 (2006).
- 22) P. Raveendran, J. Fu, S. L. Wallen : *J. Am. Chem. Soc.*, **125** [46], 13940 (2003).
- 23) C. J. Murphy : *J. Mater. Chem.*, **18** [19], 2173 (2008).
- 24) J. H. Fendler : *Nanoparticles and Nanostructured Films*, Wiley-VCH : Weinheim (1998).
- 25) T. Sugimoto : *Fine Particles-Synthesis, Characterization, and Mechanisms of Growth*, Marcel Dekker, Inc. : New York (2000).
- 26) M. -C. Daniel, D. Astruc : *Chem. Rev.*, **104** [1], 293 (2004).
- 27) C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M. A. El-Sayed : *Chem. Rev.*, **105** [4], 1025 (2005).
- 28) T. K. Sau, C. J. Murphy : *J. Am. Chem. Soc.*, **126** [28], 8648 (2004).
- 29) C. Ni, P. A. Hassan, E. W. Kaler : *Langmuir*, **21** [8], 3334 (2005).
- 30) M. Mandal, S. K. Ghosh, S. Kundu, K. Esumi, T. Pal : *Langmuir*, **18** [21], 7792 (2002).
- 31) R. A. Caruso, M. Ashokkumar, F. Grieser : *Langmuir*, **18** [21], 7831 (2002).
- 32) L. Longenberger, G. Mills : *J. Phys. Chem.*, **99** [2], 475 (1995).
- 33) M. Iwamoto, K. Kuroba, V. Zaporozhchenko, S. Hayashi, F. Faupel : *Eur. Phys. J. D*, **24** [1-3], 365 (2003).
- 34) X. Sun, X. Jiang, S. Dong, E. Wang : *Macromol. Rapid Commun.*, **24** [17], 1024 (2003).
- 35) T. Ishii, H. Otsuka, K. Kataoka, Y. Nagasaki : *Langmuir*, **20** [3], 561 (2004).
- 36) 小林敏勝 : 表面科学, **26** [2], 107 (2005).
- 37) 石橋秀夫 : *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, **79** [6], 251 (2006).
- 38) S. Yanagida, K. Takahashi, M. Okahara : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50** [6], 1386 (1977).
- 39) A. Warshawsky, R. Kalir, A. Deshe, H. Berkovitz, A. Patchornik : *J. Am. Chem. Soc.*, **101** [15], 4249 (1979).
- 40) M. Andersson, V. Alfredsson, P. Kjellin, A. E. C. Palmqvist : *Nano Lett.*, **2** [12], 1403 (2002).
- 41) Y. Lin, P. Alexandridis : *J. Phys. Chem. B*, **106** [42], 10834 (2002).
- 42) P. Barnickel, A. Wokaun : *Mol. Phys.*, **69** [1], 1 (1990).
- 43) L. M. Liz-Marzan, I. Lado-Tourino : *Langmuir*, **12** [15], 3585 (1996).
- 44) L. Wang, X. Chen, J. Zhan, Z. Sui, J. Zhao, Z. Sun : *Chem. Lett.*, **33** [6], 720 (2004).

Amphiphilic Block Copolymers for Nanomaterial Fabrication

Toshio SAKAI ^{*,†}

** International Young Researchers Empowerment Center, Shinshu University*

4-17-1 Wakasato, Nagano, Nagano 380-8553, Japan

† Corresponding Author, E-mail : tsakai@shinshu-u.ac.jp

(Received June 23, 2009 ; Accepted September 7, 2009)

Abstract

Recently, we found spontaneous formation of metal nanoparticles by simply mixing of metal salt solutions with poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide) (PEO-PPO) block copolymer solutions at ambient temperature in the absence of any other reducing agent. Namely, PEO-PPO block copolymers act in tandem as the reductants for metal ions and stabilizers for metal nanoparticles formed in solutions. This paper introduces the mechanism of metal ion reduction by PEO-PPO block copolymers in solutions, size/shape control of metal nanoparticles formed and one-pot synthesis of bimetallic nanomaterials using PEO-PPO block copolymers in solutions.

Key-words : *Gold nanoparticles, Silver nanoparticles, Poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide) block copolymers, Metal ion autoreduction, Bimetallic nanomaterials*