

コア-シェル型ナノ構造体の作製と高機能性材料への応用

加工技術課 岩坪 聡、*企画管理部 松井 明

1. はじめに

近年の環境問題に対応したシステムを開発するあたり、高性能な触媒が求められている。また、快適な生活環境を実現するためには、清潔な環境を提供できる高い性能をもった抗菌材料が求められている。ナノ粒子はその広い表面積から、バルクに比べて非常に特異な性質を持っているため、触媒や抗菌性材料に適した構造であると考えられる。その中でもコア-シェル構造体は、材料の表面のみが利用できるユニークな構造を持っているため、高価な材料を使用しても、その使用量を抑えることが可能で、安価に高性能な材料を作製することができる。そこで、本研究ではナノ粒子、さらにその構造を高度化したナノ構造体であるコア-シェル型ナノ粒子の作製技術を確立し、それらを応用した材料開発を行った。

2. 実験方法及び結果

セラミックスコア材の上に Ag、Pt、Cu をシェル材としたコア-シェル構造の複合ナノ構造体を CSD (Chemical Solution Deposition) 法で作製した。図 1 に 10 nm から 60 nm の異なる径 D1 と D2 のコア材の上に、Ag をシェル材として作製した粒子の TEM 像を示す。(a) と (c) は、コア材のみの TEM 像で、コア材の滑らかな表面が観察されている。(b) と (d) は CSD 法により、そのコア材の上に Ag を析出させたものであるが、その半径は 1~3 nm と非常に小さいことが分かる。コア材の半径が大きい D1 の場合、コア材の表面に均等に付いているが、コア材の半径が 5 nm 以下と非常に小さい D2 の場合、コア材の角の部分で大きく成長することが確認できた。このような構造の違いが、Ag イオンの発生メカニズムや細胞への取り込み状態を変化させ、抗菌・触媒特性の改善が期待できる。さらにこの構造は、Ag の凝集をコア材で防ぐことができ、分散性にも優れる特徴を持つことが分かった。

図 2 に、Ag シェル構造がほとんど無く、Ag ナノ粒子が多くある場合 (a) と、Ag シェル構造が多くある場合 (b) の Ag コア-シェル構造体の熱分析の結果を示す。両者とも、室温から 300℃ の範囲と 600℃ から 650℃ 以上の範囲で、TG の減少があった。室温から 300℃ の範囲の変化は、ナノ粒子表面や粒界での水などの蒸発によるものである。600℃ 以上質量減少は、熱分析後の試料には、Ag はほとんど含まれていなかったことから、Ag の蒸発による質量減少である。これは、ナノ粒子独特の次の現象で理解できる。バルク Ag の沸点は、2210℃ であるが、ナノ粒子は

その粒径が小さくなると融点が減少する傾向があることが知られている^[1]。その温度変化は、次式で表される。

$$T_w/T_0 = 1 - k/r$$

(T_w は微粒子の融点、 T_0 はバルクの融点、 r は微粒子の半径、 k は正の比例常数で材料によるが 1~2 の範囲)

この式で、 k を 1.5 と仮定すれば、 T_w は 25 nm 以下から融点の減少が始まり、5 nm で 70%、2 nm で 25% の非常に小さな値になることが分かる。そのため、1~3 nm と非常に小さな径の Ag の沸点が 2 分の 1 程度まで減少したと考えることができる。一方、示差熱分析 DTA に関しては、Ag シェル構造をもつ (b) の方に 200~300℃ の範囲で大きな発熱ピークが現れている。これは、Ag ナノ粒子の粒界の再結合によるものであることが報告されている^[2]。

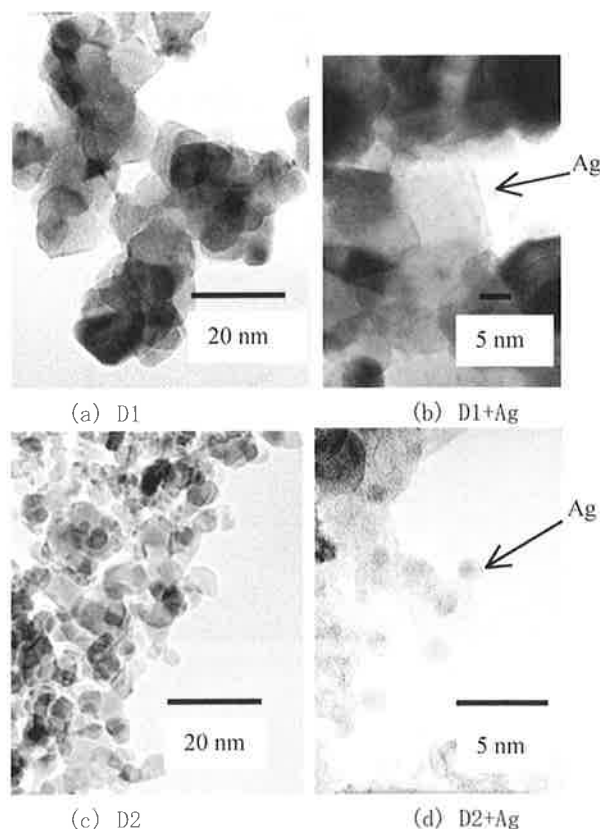
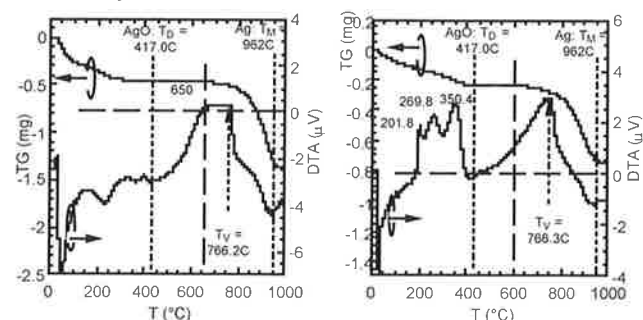


図1 異なる径の Ag コア-シェル構造の TEM 像

次に、作製した Ag と Cu 複合ナノ粒子の抗菌性を評価した。その結果を表 1 に示す。Ag の場合、黄色ブドウ球菌に関する MIC (最小発育阻止濃度) は、0.033 ppm と、従来の Ag 系無機抗菌剤の約 50 倍以上優れた性能を示すことが分かった。また、大腸菌に関しては従来の 30 倍の 0.053 ppm の値、エアコンなどに付着する黒カビに対し

*現 生活工学研究所

でも従来の 45 倍の 0.134 ppm の値を示した。一方、Cu の場合の黄色ブドウ球菌に関する MIC は、0.6 ppm と Ag よりも 200 倍悪い値になった。一般に Cu は、微に向いていると言われているので、このような差が生まれたと考えられる。



(a) シェル構造が無い場合 (b) シェル構造が有る場合

図2 Ag シェル構造の変化による熱分析の変化

表1 作製したコア-シェル構造体の代表的な MIC 値

MIC (ppm)	Staphylococcus aureus (NBRC12732)	Escherichia coli (NBRC 3972)	Cladosporium cladosporioides (NBRC 6348)
Ag コア-シェル	0.033	0.053	0.134
Cu コア-シェル	0.6	-	-
Ag イオン ^[4]	1.6~10	~1.6	~6

次に、この高い抗菌性の原因を調べるために、ナノ粒子を含む水溶液を遠心分離し、その上澄みを濾過後の Ag 濃度 C_{Ag^+} を ICP を用いて測定した。まず、Ag コア-シェル濃度が 0.2 mol/l の溶液を用意し、そのときの C_{Ag^+} を測定した。それとナノ粒子を含む水溶液を蒸留水にて 20 倍の 0.01 mol/l に薄めたときの C_{Ag^+} の時間変化を調べた。図 3 に、その時間依存性を示す。0.2 mol/l の C_{Ag^+} は、15.3 ppm の値を示した。それを 20 倍に希釈した場合は、 C_{Ag^+} は 0.765 ppm の値を示すはずであるが、攪拌後直ちに分析したものは、10 ppm もの C_{Ag^+} を示した。この C_{Ag^+} は、十分抗菌性のある濃度になっていることが分かった。この結果を、Ag コア-シェル溶液中の Ag と Ag の比率 $R_{Ag^+/Ag}$ で見るとその値は 0.23 から 3.5% に上昇し、ナノ粒子を含む溶液を希釈した場合、Ag⁺ がナノ粒子の表面から効率よく溶液中に放出されることが分かる。この効果が、高い抗菌性を示す原因になったと考えることができる。

図 4 に、体積が 14×10.5×9cm³ の試験室にアンモニア

キーワード: ナノ粒子、細菌、銀、銅

Preparation of nanoparticles with core-shell structure

IWATSUBO Satoshi, MATSUI Akira

Nanoparticles with core-shell structure of Ag, Cu and Pt were prepared. The size of the Ag shell was in the range between 1 and 3 nm. MIC (Minimum Inhibitory Concentration) of the particles was investigated. For Staphylococcus aureus, the value of the nanoparticles of Ag shell was equal to 0.033 ppm. The deodorant effect of the particles fixed on glass substrate was much higher than that of sputtered Ag films.

を充填し、その中に(1)ガラスのブランク、(2)スパッタ法にて Ag をコートした試料、(3)Ag コア-シェルナノ構造体をゾル-ゲル膜にて固定化した試料を入れたときのアンモニアガス濃度の変化を示す。単位体積のガスを単位面積あたりの表面で、1 分当たり臭いを吸着した値を d_{CHN3} (波線) で示してある。試料サイズは、5cm 角の板で、ガス濃度は、臭いセンサー (新コスモ電気社製 XP-329N) を用いて測定した。Ag スパッタ膜のガス濃度は、最初の 10 分程度は少し減少するが、その後は飽和し、48 ppm で一定値になることが分かった。一方、Ag コア-シェルナノ構造体を固定化した膜のガス濃度は、急激に減少し、Ag スパッタ膜に比べて、 d_{CHN3} は銀ナノ粒子の値は約 9 倍近く大きく、その効果も 60 分近くまで維持し、非常に高い脱臭性能を示すことが分かった。この原因としては、Ag コア-シェル膜が、スパッタ膜よりも表面積が大きいことも考えられるが、それは、ゾル-ゲル膜で固定化してあるため、表面積にこれほど大きな差があるとは考えにくい。不安定な Ag 粒子表面での分解機構が働いている可能性がある。

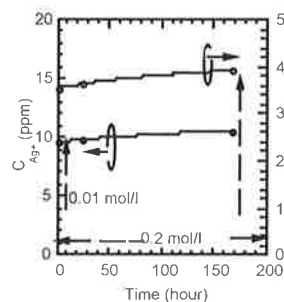


図3 Ag 濃度 C_{Ag^+} の時間依存性

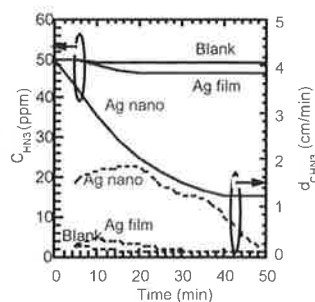


図4 臭いの変化

3. まとめ

高密度な Ag シェル構造を実現することで非常に高い抗菌脱臭性能を示すナノ構造体を作製することができた。今後、様々な用途開発を行って行く予定である。

「参考文献」

- [1] G. L. Allen et al., Thin Solid Films, Vol. 144 p.239 (1986)
- [2] K. Moon, H. Dong, S. Pothukuchi, Y. Li, C. P. Wong, Nanometal particles for low temperature interconnect technology, Electronic Components and Technology Conference proceedings, Vol. 2, 1-4, pp. 1983-1988 (2004)
- [3] 内田真志, 古橋秀喜 (シナネンゼオミック), 山本達雄 (中国パール化成), 中田真一, 中川善兵衛 (秋田大 工学資源), "最小発育阻止濃度環境における銀イオンの抗菌作用", 防菌防黴 Vol.32, No.3, Page.115-12