

金属ナノ粒子の化学調製と応用

小山 宗孝*

1. はじめに

海洋化学とは関係の薄い話かもしれないが、本稿では、水溶液中の金属イオンを用いるという程度の接点を頼りに「金属ナノ粒子」に関するわれわれの最近の研究について紹介する。本稿で述べる研究に関しては、2001年に京都大学に国際融合創造センターという部局ができ、その中で「ナノマテリアル」と先に名称が決まっていた研究分野をひとりで担当するようになってから開始したものであるが、一昨年あたりからなんとか軌道に乗ってきた。

「ナノマテリアル」で「金属ナノ粒子」を研究するというのも非常に短絡的であるが、近年、金属ナノ粒子が様々な分野で注目を集めているのも事実である。金属ナノ粒子は、電気化学・分析化学の分野で利用されるだけでなく、光・電子・センシングなどの各種デバイス分野で応用が期待されており、さらには医療・薬剤から量子ドットなどの物理分野など広い分野で研究が展開されている。

本稿では、化学還元法による金属ナノ粒子の溶液内調製、さらには固定化と構造成長、というわれわれの現在の立場から、多少独善的な視点も交えつつ研究の背景を述べるとともに、最近のわれわれの研究成果を紹介したい。

2. 金属ナノ粒子の化学調製

金属ナノ粒子の溶液は、化学の分野では古くからコロイド溶液として知られている。コロイ

ド溶液中では、金属ナノ粒子は適当な保護剤によって凝集が防がれて安定に存在する。コロイド化学の歴史に関しては、例えば、金コロイド溶液の代表的な化学調製法としてよく引用される論文が結構古いものである[1, 2] ことから伺い知ることができる。

余談ではあるが、金属ナノ粒子の溶液の調製法を文献検索しようとした場合、“nanoparticle”で検索すると、最近の論文しか引っかけられないが、“colloid”で検索するとひと昔前の適切な文献が見つかることがある。この現状は、研究にも流行があり、金属ナノ粒子の“nano”という呼称が、最近のナノテクノロジーへの関心や、科学技術政策とも相俟って注目されていることを示しているのかもしれない。

ただ、研究レベルで言えば、ナノの状態をきちんと観測できる分析法、例えばSTM (Scanning Tunneling Microscopy), AFM (Atomic Force Microscopy), FE-SEM (Field Emission-Scanning Electron Microscopy), TEM (Transmission Electron Microscopy) などが発展し、それに伴って金属ナノ粒子の金属単体（いわゆるバルク金属）とは異なる興味ある性質が1990年代の特に後半あたりから次々と報告されるようになってきたことが最近の研究の拡大につながっている。

非常に多くの論文の緒言に、「バルクとは異なる光学的・電氣的・磁氣的性質や触媒特性によって金属ナノ粒子が注目されている」という

*京都大学国際融合創造センター創造部門助教授

第186回京都化学者クラブ例会（平成17年12月3日）講演

記述が見られるが、あたかも別の物質のような特性を示してくれる金属ナノ粒子は、研究のモチベーションの点からも格好の対象ということになる。

さて、このようなナノ粒子や、粒子に限らずフィルム、配線なども含めた金属ナノ構造の形成に用いられる方法としては、これもよく言われることであるが、トップダウン的方法とボトムアップ的方法がある。金属を粉砕して微細化するような単純なアプローチに限らずフォトリソグラフィや金属蒸着を応用するような方法は前者であり、溶液内で金属イオンを還元して原子状態にし、それを積み上げて構造化させるような化学法は後者の典型といえる。

本稿では化学法を対象としているので後者の立場から述べると、その一番の長所は、簡便かつ安価な方法であることである。ナノテクノロジーやナノ加工という言葉で現在想起される最新鋭の装置に比べて、化学合成法は驚くほど安価で単純な方法である。確かに生成したナノ構造の評価に関しては高価な分析装置が必要になる場合が多いのが現状であるが、簡便かつ安価な方法というのは、実用化に際しては利得も大きい。

われわれのグループでは、このような化学法を用いて金属ナノ粒子の調製や、その界面固定化によるナノ複合デバイスの生成を行っている。通常は化学法においても、溶媒条件の工夫や加熱程度は用いるのであるが、われわれのグループでは常温で水溶液中での金属イオンの還元反応を用いて主に研究を行っている。試薬のほかには、ビーカーと試験管が主な研究基材というような状況は、他の研究室と比較しても珍しい状況かもしれない。

3. 金属ナノ粒子のデバイス応用と固定化

化学法では、金属ナノ粒子は主にコロイド溶液として得られるが、それを各種デバイスに応用していくためには、適当な材料の中に金属ナノ粒子を埋め込んだり、材料表面に固定することが必要になる。特に、金属ナノ粒子の電気的特性や触媒特性を利用したい場合には、金属ナノ粒子を界面で露出するように固定することが重要である。

このためのアプローチとしては、例えば、コロイド溶液を表面に塗布し溶媒を揮発させるような単純なキャスト法でも目的によっては利用できる。しかしこの方法は、固定強度や分散の均一性などの点で問題がある。コロイド溶液を用いなくても、金属を基板表面にスパッタしたり、導電性の基板であれば電解還元で金属のナノ粒子を直接表面に析出させたりして利用することも可能である。しかし、これらの場合も、金属ナノ粒子の大きさ均一性という点では制御が難しい。

そのため、粒径の揃った金属ナノ粒子を界面に固定化する方法としては、接着材となる適当なポリマーや化学結合によって基板表面と金属ナノ粒子を繋ぐ架橋試薬を用いる方法が一般的であり、非常に多くの研究者によって用いられている。架橋試薬としては、例えばガラス表面に金ナノ粒子を固定化したい場合には、一方にガラスと結合するシラノール基を持ち、もう一方に金との親和性を有するチオール基やアミノ基を持った、メルカプトプロピルトリメトキシシラン ($\text{HS}-(\text{CH}_2)_3\text{-Si}-(\text{OCH}_3)_3$) やアミノプロピルトリメトキシシラン ($\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3\text{-Si}-(\text{OCH}_3)_3$) などが良く用いられている [3, 4]。これらの有機分子が基板と化学的に結合した単分子層を形成し、それを介して金ナノ粒子を固定するという方式である。実際、このようにし

て作製した基板は、表面増強ラマン分光のような光学測定[3, 4]や電気化学測定[5]に利用されている。

化学法による調製は、金属ナノ粒子を一個一個植えつけるようなことはせずに、基板をまず架橋試薬の溶液に浸漬して単分子層を形成し、そのち金属コロイド溶液に浸漬するというような簡便なステップで金属のナノ構造を作製し利用できるので、この種の固定化法の開発はひとつの大きな成功例といえる。

4. 種核成長法

それに対して、われわれのグループでは、架橋試薬を用いることなく金属ナノ粒子を基板表面に固定する新しい方法として、種核成長(Seed-Mediated Growth)法という方法[6]を提案して研究を展開している。

種核成長法自体は、元々は金や銀の棒状ナノ粒子(ナノロッド)の化学調製法としてMurphyらのグループにより報告されている[7, 8]。彼女らのアプローチは、種核となる金属ナノコロイド溶液を、金属イオン、保護剤(セチルトリメチルアンモニウムブロマイド)、還元剤(アスコルビン酸)を含む成長溶液に少量加えることで、種核を中心とした一定面方位の構造成長を促進してロッド状の金属ナノ粒子を水溶液中で得るものである。

われわれのグループでは、この方法を基板表面の修飾に応用することにより、表面に種核を固定した状態から化学的に構造を成長させ、金や銀のナノ粒子を適度な分散を保った状態で固定することに成功した[9, 10]。

と述べると、意図してそうできたように思ってもらえるかもしれないが、実のところは違っていて、従来法で架橋試薬を基板に修飾した上に種核を固定し、それを構造成長させて金属ナ

ノロッドで表面を修飾するというのが当初の実験の目論見であった。試行の結果、ロッド状の構造は成長できなかったが、ブランク実験中に、架橋試薬を表面に修飾しなくても基板に種核となるナノ粒子が基板に物理吸着する現象を、思いがけなく見出した。

この発見により、まず種核溶液に基板を浸漬して物理吸着によって基板表面に3-4 nm程度の大きさのナノ粒子を固定し、そのち洗浄した基板を成長溶液に浸漬して種核を中心とした化学還元でナノ粒子を構造成長させるという、基板表面への金属ナノ粒子の固定化法としての種核成長法を確立できた。

この方法の詳細に関しては文献[9]を参照いただきたいが、一例として、酸化インジウムスズ(Indium Tin Oxide; ITO)表面に金ナノ粒子を種核成長法で固定した様子を図1に示す。

4通りの異なった組成の種核溶液で処理した段階で基板表面をFE-SEMで観測した結果を左側に示しており、右側のSEM像は左の種核溶液で処理した基板を全て同一組成の成長溶液中で構造成長させ観測した結果である。右側のSEM像からわかるように、それぞれの条件でかなり異なったナノ構造の成長が観測できた。背面に見える構造はITOの結晶であり、白く見える粒子が金である。種核となる金ナノ粒子は左側に示すようにFE-SEMの分解能では完全に可視化できるわけではなく、また、条件によっては種核溶液の処理だけである程度の大きさの金ナノ粒子が成長してしまうが、いずれの場合も成長溶液中での処理により表面に観測できる金ナノ粒子が著しく増加している様子がわかる。特に、同一組成の成長溶液を用いているにもかかわらず、異なった密度や大きさで金ナノ粒子を固定化できることが種核成長法の面白さであり、種を核とした構造成長が実際に起こってい

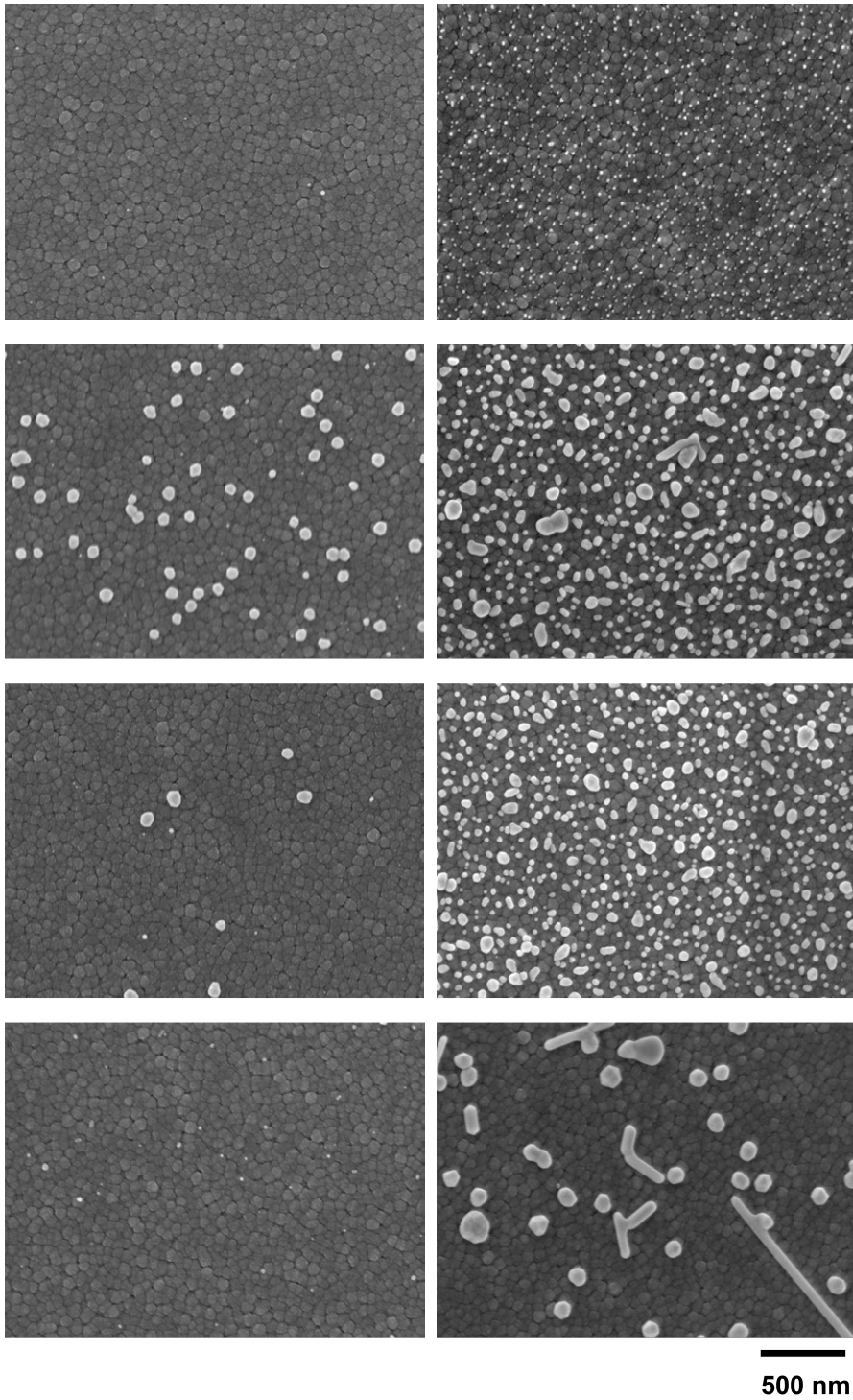


図1. 種核成長法により ITO 基板の上に成長した金ナノ粒子の SEM 像

る証拠でもある。

種核成長法は基板の種類によらず、グラッシーカーボンやガラス、マイカ、ポリマー樹脂、ステンレスなどにも、修飾密度や成長する金ナノ粒子の大きさは異なるものの、金ナノ粒子の固定化の点では適用できる。また、同様の原理で、ITO 基板上に銀ナノ粒子や銀ナノワイヤーの構造成長も可能である[10]。

種核溶液については、いわゆるコロイド溶液をそのまま用いているので、そこに基板を浸漬するだけで何故金属コロイドが表面に固定できるのかは、よく疑問を持たれる。実験事実に基づけば間違いなく固定できるため、その原因について、われわれは、ナノ粒子の界面への接近しやすさ、保護剤による付着機能、ナノ領域での電子の偏りによる引力の影響などで説明をしていた[9, 10]。しかし、このようなナノ粒子の物質への付着現象についてはすでに触媒化学の分野で precursor 法として知られていたようであり[11]、そうなってくると、われわれのオリジナリティーは種核となる金属コロイドを構造成長させただけということになる。ともあれ、このような展開の中、種核成長法を端緒として現在金属ナノ粒子に関する研究を展開している。

種核となる金属ナノ粒子の固定に関しては、種核溶液を表面にのせ叩いて固定化を促進する方法[12] や、基板が存在する溶液中で金ナノコロイドを生成する操作を行って in situ で固定する方法[13] についても報告している。

5. 金属ナノ粒子を固定した ITO の応用展開

(1) 電極材料

種核成長法で作製した金属ナノ粒子固定化 ITO の応用としては、まず金属ナノ粒子の導電特性や電極触媒能を活かした電子デバイスや

機能性電極としての利用が挙げられる。

架橋試薬を用いずに金属ナノ粒子を固定化したメリットとして、界面での電荷移動抵抗は格段に減少する[14]。有機物の架橋試薬が存在しなければ、電荷移動に対して有利に働くのは道理である。この特性を活かして、種々の生体関連物質の酸化還元応答が観測できた[14, 15]。また、金のヘムタンパクとの親和性を活かして、ミオグロビンやヘモグロビンの還元挙動の測定や、それを用いた過酸化水素の定量分析が可能になった[16, 17]。さらには、金ナノ粒子の表面固定化により酸化チタン膜に導電性を付与することも可能である[18]。このほかにも、特に高密度で金ナノ粒子を固定した ITO 電極はキノンなどの電気化学測定にも有効である[19]。これらの詳細については各文献を参照いただきたい。

以上はわれわれのグループで金ナノ粒子固定化 ITO 電極を用いて得られた成果であるが、金ナノ粒子固定化 ITO 電極をインドの IIT Roorkee 校の Goyal 教授のグループに送付して共同研究も行っており、paracetamol や atenolol などの電気化学応答に関して興味ある結果が得られている[20-22]。

(2) 光学材料

われわれの方法で金属ナノ粒子を固定した ITO 基板に関しては、ポーランドの Jana Dlugosz 大学の非線型光学を専門とする物理学者の Kityk 教授に興味を持っていただき、現在共同研究を進めている。といっても、当方はサンプルとして金属ナノ粒子を 1 cm 角程度の ITO 基板に固定したものを数個ずつ、必要に応じて国際郵便で送るだけで、測定はポーランドや Kityk 教授の共同研究先のフランスで行われている。この共同研究は2004年10月頃から

始まったものではあるが、すでに金ナノ粒子や銀ナノ粒子を固定した ITO の光学特性に関して多数報告している [23-29].

また、通常は蒸着した金を用いる表面プラズモン共鳴分光法に、金ナノ粒子固定化ガラスを応用する研究も京大内で共同で進めており、一定の成果が得られている [30].

6. 種々の金属ナノ構造体の化学調製

電気分析化学を専門とするわれわれのグループでは、電極材料や生体関連物質との親和性で馴染みのある金や銀のナノ粒子からはじめて、そこから白金やパラジウム、さらに現在ではニッケルや銅なども対象にして研究を展開している.

その過程では、意図の有無にかかわらず、いろいろな形状のナノ構造体を調製できている. 実際は、それらの形状よりも応用展開（何に利用できるか）がはるかに重要な点ではあるが、漠然とでも興味を持っていただけるとありがたいので、本稿では、以下、少し変わった金属ナノ構造体の調製例を、詳細な生成条件の記述は省略して SEM 像を中心に紹介する.

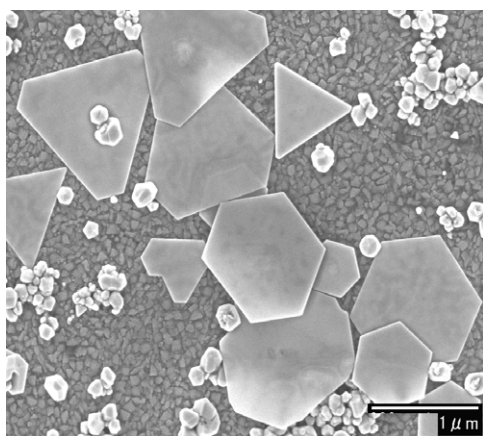


図2. ITO 基板上に成長した金ナノプレートの SEM 像

(1) 金ナノプレートの生成

ITO 表面に金ナノ粒子を固定する種核成長法において、成長溶液の組成を変えるだけで、図2に示すような金ナノプレートを ITO 表面に固定できる [31]. 三角形や六角形の構造は原子レベルでの構造成長を示しており、特定の面方位が露出したプレート構造は、電極や光学デバイスへの応用が期待できる. 実際、チトクローム c に対しては通常金電極では観測できない電位電流応答が観測できたので、新しい機能電極として特許出願中である [32].

(2) 白金ナノクラスター

白金ナノ粒子に関しては、炭素などに担持して電極触媒として広く利用されているが、溶液に基板を浸漬した状態での化学的還元法によっても、例えば ITO 基板表面上に、数十 nm の白金ナノ粒子を分散した状態で固定化することが可能である. この方法の詳細や電気化学特性に関してはすでに最近報告した [33] が、ひとつのナノ粒子がさらに小さなナノ粒子が集合したクラスターから構成されており、それが興味ある電気化学特性を示す原因になっている.

基板を ITO からグラッシーカーボンに代え

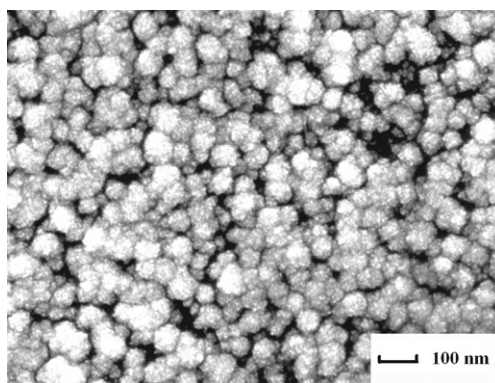


図3. グラッシーカーボン基板上に成長した白金ナノクラスターの SEM 像

ると、分散したナノクラスターでなく、図3に示すような粒塊が連結したようなナノクラスターフィルムが基板を覆うように生成する様子が観測できた。メタノール酸化反応に関しては、こちらの方が高い電極触媒特性を示している。

(3) パラジウムナノキューブの化学調製

基板表面での固定化とは異なる話だが、溶液内での化学還元法でパラジウムイオンを還元すると、ある条件では図4上に示すように大きさが一辺85nm程度でよく揃った直方体（ナノキューブ）が調製できた。ただ、溶液のpHを少し変化させただけで図4下に示すようにナノキューブとともに短冊状のナノ構造体の生成も見られ

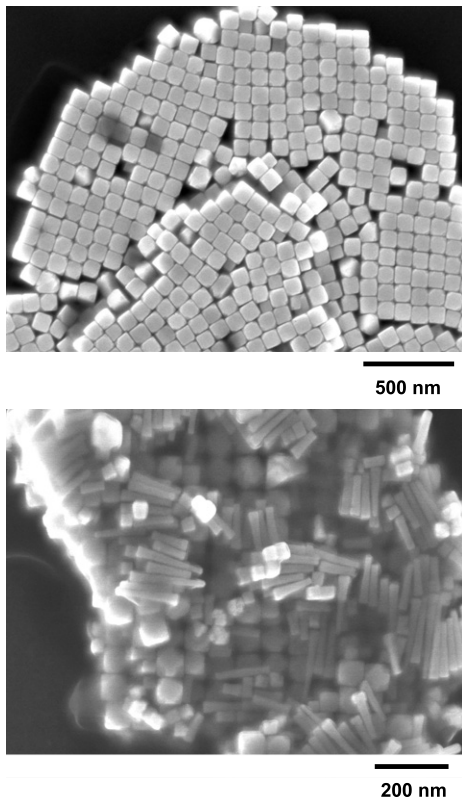


図4. 溶液内で調製したパラジウムナノキューブやナノ構造体のSEM像

た。

パラジウムナノ粒子に関しては、種核成長法を用いてITO基板に固定することも可能であるが、溶液内で調製したナノキューブは表面に固定することは難しい。それでも、特定の面方位が出ているナノキューブは何か利用できないのか現在検討している。

(4) ニッケルナノフィルム

ニッケルを化学還元してITO基板表面に固定する試みでは、図5に示すようにナノサイズの粒塊やフィルム状のナノ構造を、調製方法によって制御してITO上に生成できることがわかった。特にフィルム構造は、これまで検討し

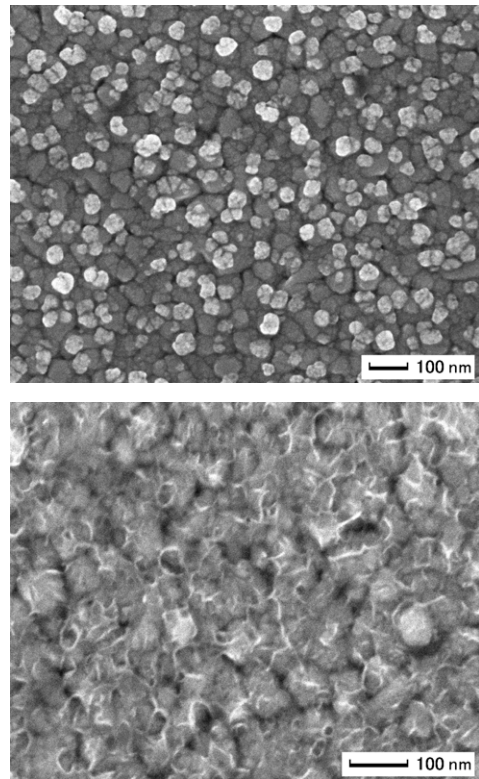


図5. ITO基板上に成長したニッケルナノ粒子やナノフィルムのSEM像

たほかの金属では生成できておらず、基板のITOの表面構造がナノフィルムの下に観測できるほど薄いという特性がある。これに関しても現在応用を検討中である。

(5) 酸化銅のナノキューブ

酸化銅のナノキューブに関しても、化学調製

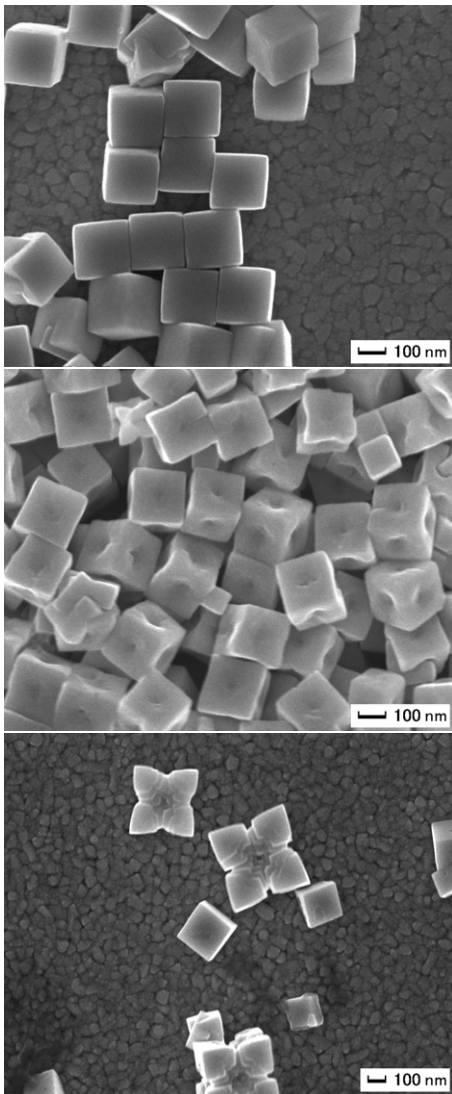


図6. 化学法により調製した酸化銅のナノ構造体のSEM像

における微妙なコントロールで図6に示すように種々のナノ構造の成長が見られる。直方体でエッジがきちんと出ているものや各面の中心がへこんだようなもの、段階的に構造が成長したあとが見られるものなど様々である。これらの観測は、ナノ構造の成長過程を解明する上で興味深い。

(6) 酸化カドミウムナノワイヤー

酸化銅に加えて、酸化亜鉛や酸化カドミウムなどの半導体に関しても化学法による調製が可能である。酸化カドミウムに関しては、ITO表面にナノ構造を成長させたところ、図7に示すようなナノワイヤーでびっしりと表面が覆われたような構造が観測された。化学法では結晶のような剛直なナノ構造体だけができるのではない例としてお示しする。

7. おわりに

本稿では、われわれのグループで現在研究をすすめている金属ナノ粒子の化学調製と固定化・

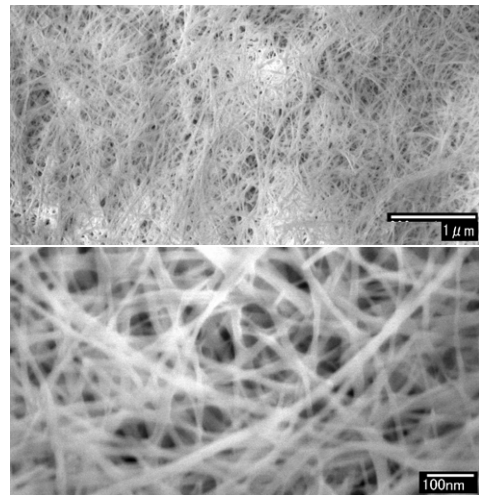


図7. 化学法により調製した酸化カドミウムのナノワイヤーのSEM像

構造成長に関して紹介させていただいた。すでに成果となっている部分に関しては論文を引用して詳細の記載を省き、おもに、どのような背景で研究に着手し現在まで進めているかという点と、化学法で調製できるナノ構造体の紹介を中心とした。

雑多な内容になってしまい申し訳ありませんが、もしそれぞれのナノ構造体の利用や化学法による金属ナノ粒子の調製に関して何かご興味・ご質問がありましたらご連絡いただければ幸いです (e-mail : oyama@iic.kyoto-u.ac.jp)。

なお、本稿で述べた研究に関しては、当初から文部科学省知的クラスター創成事業「京都ナノテククラスター」の援助をいただいております。また、最近の研究の進展に対しては、村田学術振興財団およびホソカワ粉体工学振興財団より研究助成をいただきました。記して謝意を表します。

また、研究の遂行に際しては、実際に携わった過去から現在までのポスドク (張敬東博士, Akrajas Ali Umar 博士, 何漢平博士) および学生諸氏 (常鋼君, 上林みやこさん, 星子賢二君, 山口伸也君, 堀部敏弘君, 田中昌吾君, 辰上晴彦君, 本田哲士君) に感謝いたします。

参考文献：

[1] J. Turkevitch, P.C. Stevenson, J. Hillier, *Discuss. Faraday Soc.*, **11**, 55 (1951).
[2] G. Frens, *Nature*, **241**, 20 (1973).
[3] R.G. Freeman, K.C. Grabar, K.J. Allison, R.M. Bright, J.A. Davis, A.P. Guthrie, M.B. Hommer, A.A. Jackson, P.C. Smith, D.G. Walter, M.J. Natan, *Science*, **267**, 1629 (1995).

[4] G. Chumanov, K. Sokolov, B.W. Gregory, T.M. Cotton, *J. Phys. Chem.*, **99**, 9466 (1995).
[5] W. Cheng, S. Dong, E. Wang, *Anal. Chem.*, **74**, 3599 (2002).
[6] 小山宗孝, 上林みやこ, 特開 2005-187915.
[7] N.R. Jana, L. Gerheart, C.J. Murphy, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 4065 (2001).
[8] D.B. Busbee, S. Obare, C.J. Murphy, *Adv. Mater.*, **15**, 414 (2003).
[9] M. Kambayashi, J. Zhang, M. Oyama, *Cryst. Growth Des.*, **5**, 81 (2005).
[10] G. Chang, J. Zhang, M. Oyama, K. Hirao, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 1204 (2005).
[11] H. Bönemann, G. Braun, W. Brijoux, R. Brinkmann, A. Schulze Tilling, K. Seevogel, K. Siepen, *J. Organometallic Chem.*, **520**, 143 (1996).
[12] A. Ali Umar, M. Oyama, *Cryst. Growth Des.*, **5**, 599 (2005).
[13] J. Zhang, M. Oyama, *Anal. Chim. Acta*, **540**, 299 (2005).
[14] J. Zhang, M. Kambayashi, M. Oyama, *Electrochem. Commun.*, **6**, 683 (2004).
[15] J. Zhang, M. Kambayashi, M. Oyama, *Electroanalysis*, **17**, 408 (2005).
[16] J. Zhang, M. Oyama, *Electrochim. Acta*, **50**, 85 (2004).
[17] J. Zhang, M. Oyama, *J. Electroanal. Chem.*, **577**, 273 (2005).
[18] J. Zhang, M. Oyama, *Electrochem. Solid State Lett.*, **8**, E49 (2005).
[19] A. Ali Umar, M. Oyama, *Indian J. Chem. A*, **44**, 938 (2005).

- [20] R.N. Goyal, M. Oyama, A. Sangal, S.P. Singh, *Indian J. Chem. A*, **44**, 945 (2005).
- [21] R.N. Goyal, V.K. Gupta, M. Oyama, N. Bachheti, *Electrochem. Commun.*, **7**, 803 (2005).
- [22] R.N. Goyal, V.K. Gupta, M. Oyama, N. Bachheti, *Electrochem. Commun.*, **8**, 65 (2006).
- [23] I.V. Kityk, A. Ali Umar, M. Oyama, *Physica E*, **27**, 420 (2005).
- [24] I.V. Kityk, A. Ali Umar, M. Oyama, *Physica E*, **28**, 178 (2005).
- [25] I.V. Kityk, J. Ebothé, I. Fuks-Janczarek, A. Ali Umar, K. Kobayashi, M. Oyama, B. Sahraoui, *Nanotechnology*, **16**, 1687 (2005).
- [26] I.V. Kityk, K.J. Plucinski, J. Ebothé, A. Ali Umar, M. Oyama, *J. Appl. Phys.*, **98**, 084304 (2005).
- [27] I.V. Kityk, A. Ali Umar, M. Oyama, *Appl. Opt.*, **44**, 6905 (2005).
- [28] I.V. Kityk, J. Ebothé, G. Chang, M. Oyama, *Phil. Mag. Lett.*, **85**, 549 (2005).
- [29] I.V. Kityk, J. Ebothé, K. Ozgad, K.J. Plucinski, G. Chang, K. Kobayashi, M. Oyama, *Physica E*, **31**, 38 (2006).
- [30] K. Hamamoto, R. Micheletto, M. Oyama, A. Ali Umar, S. Kawai, Y. Kawakami, *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, **8**, 268 (2006).
- [31] A. Ali Umar, M. Oyama, *Cryst. Growth Des.*, in press.
- [32] 小山宗孝, アクラジャス・ビン・アリウマ, 平尾一之, 特願 2005-330762.
- [33] G. Chang, M. Oyama, K. Hirao, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 1860 (2006).