

濃厚金、銀ナノ粒子ペーストの調製と塗料用色材としての応用

Preparation of Highly Concentrated Pastes of Gold and Silver Nanoparticles and Their Application to Paint Coloring

SUMMARY

Noble metal nanoparticles possess unique properties in a colloidal dispersion, which are absent in the bulk state, and are of interest to a variety of fields.

Synthesis of noble metal nanoparticles was performed by chemical reduction of Au(III) and Ag(I) ions with an aliphatic tertiary amine and stabilized with a special kind of comb-shaped block copolymer that acted as a protective colloid to prevent agglomeration. This enabled the preparation of a stable and highly concentrated paste of nanoparticles having a diameter of 5 to 20 nm. By selecting the polarity of the block copolymer, the paste can be stably diluted or mixed with aqueous and non-aqueous media.

It is well known that gold and silver nanoparticles exhibit red and yellow color, respectively, due to plasmon absorption. Thus, highly concentrated gold and silver nanoparticle pastes are expected to be a unique colorant providing an aesthetic appearance.

要旨

貴金属ナノ粒子はバルク状態では認められない特異な性質を示し、多方面の分野から注目を集めている。

筆者らは脂肪族3級アミンが金()、銀()イオンの還元能を有することを見い出した。また特定の櫛型ブロックコポリマーが保護コロイドとして顕著な機能を有し、ナノ粒子の凝集抑止に有効であることを見いだした。脂肪族3級アミンによる還元と櫛型ブロックコポリマーによる保護の併用により粒子径が5~20nmの安定かつ濃厚な金、銀ナノ粒子ペーストの調製が可能となった。櫛型ブロックコポリマーの極性を制御することでこれらの金、銀ナノ粒子ペーストは水系、非水系のいずれの媒体によっても安定に希釈、混合することができた。

金、銀ナノ粒子はプラズモン吸収に基づき、それぞれ赤、黄色に着色することがよく知られている。本研究によって得られた高濃度金、銀ナノ粒子ペーストは高外観を発現できる色材として有望であることが示唆された。



創造技術研究所
石橋 秀夫
Innovative Technology Laboratory
HIDEO ISHIBASHI

粒子径が数十nm以下の貴金属ナノ粒子はバルク状態にはない特異な機能が認められることから、近年、触媒^{1,2)}やナノ電子デバイス材料³⁾、光学材料^{4,5)}、分析⁶⁾、色材⁷⁻⁹⁾など種々の分野にて注目を集めており活発に研究されている。

金ナノ粒子の色材としての利用の歴史は古く、ステンドグラスや高級ガラス食器などに用いられる「金赤ガラス」として、鮮やかな赤色を彩ってきた。現在もガラスの最高級赤色着色材料として重用されている。一方、銀ナノ粒子の場合には黄色に着色することが知られている。

金や銀ナノ粒子の着色は金属の自由電子のプラズモン吸収に基づくものであり^{10,11)}、ルビーやサファイアといった宝石や多くの無機顔料に見られるCr、Ti、Fe、Coといった遷移金属の配位子場遷移とは異なるメカニズムによるものである。金、銀のプラズモン吸収を発現させて色材として利用するには粒子径を5~20nmの範囲内に設計することが必要であり、色の鮮やかさを得ようとすれば粒子径の均一さが要求された。

また数mmの厚みを有するガラスではなく、膜厚が数十 μ mの塗膜中でステンドグラスと同様な着色を得ようとすれば、金や銀を数十%以上含有する高濃度金、銀ナノ粒子ペーストの開発が必要であった。

金属ナノ粒子の調製法としては金属イオンを還元して金属原子、金属クラスターを経てナノ粒子に調製する化学的方法¹²⁾とバルク金属を不活性ガス中で蒸発させて微粒子となった金属をコールドトラップなどで補足したり¹³⁾、ポリマー薄膜上に真空蒸着させて金属薄膜を形成した後に加熱して金属薄膜を壊し、固相状態でポリマー中に金微粒子を分散させる¹⁴⁾物理的方法が知られている。前者は比較的単分散な金、銀ナノ粒子の調製の報告があるものの、数百ppm程度の濃度の調製例ばかりである。これは濃厚系におけるナノ粒子の成長と凝集の制御がきわめて困難であることを示している。一方後者の物理的手法では数十%の濃厚な金属ナノ粒子ペーストは得られるものの、特殊な装置を必要とするなどのプロセス上の制約を必要としたり、粒子径分布が比較的広く、色の彩度の低下といった問題が懸念された。

筆者らは比較的単分散なナノ粒子の調製の実績があり¹²⁾、特定の装置を必要とせずプロセス上にてより有利な化学的方法からアプローチを行い、従来よりも飛

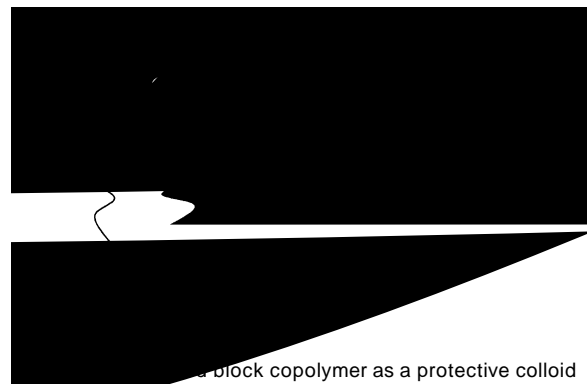
躍的に高濃度の金、銀ナノ粒子ペーストの開発を試みた。その結果、特定の櫛型ブロックコポリマーがナノ粒子の保護コロイドとして高い性能を持ち、ナノ粒子の凝集抑止に極めて有効であること、また脂肪族3級アミンが金()、銀()イオンの還元反応を効率よく進行させることを見出した。アミンを用いた還元プロセスと櫛型ブロックコポリマーによるナノ粒子の保護の組み合わせにより、物理的手法と同等の高濃度を有し、彩度と透明度の高い着色性を有する金、銀ナノ粒子ペーストを得ることができた。櫛型ブロックコポリマーの極性の調整により、水系および溶剤系のいずれの金、銀ナノ粒子ペーストをも得ることができた。さらに得られた同ペーストを着色剤として塗料用に検討した結果も併せて報告する。

2.1 保護コロイド

金属含有率が数十%の濃厚なペースト中で金、銀ナノ粒子を凝集させずに安定化させるためには保護コロイドの添加が必須である。高分子による貴金属ナノ粒子の安定化は、疎水性相互作用や配位相互作用により貴金属粒子表面へ高分子鎖の一部が吸着し、残りの高分子鎖が溶媒中に伸びて溶媒との親和性を確保し、粒子どうしの凝集を抑制する反発層を形成することによるものと考えられている²⁾。

この粒子の安定化機構は、塗料の顔料分散における高分子顔料分散剤による顔料粒子の安定化の機構とほぼ同じ考え方である。顔料分散の場合、顔料表面への吸着力を増す目的にて多点型吸着を可能とする櫛型ブロックコポリマーが近年適用されている¹⁵⁾。

そこで、濃厚な金、銀ナノ粒子ペーストを調製するために図1⁹⁾に示すようなブロックコポリマーを設計し、高分子保護コロイドとして用いて濃厚金、銀ナノ粒子ペーストの調製を試みた。



2.2 金()、銀()イオンの還元反応

濃厚な金、銀ナノ粒子ペーストを得るには、高分子保護コロイドによる粒子の安定化に加えて、還元反応速度の制御が重要なポイントとなる。水素化ホウ素ナトリウムやヒドラジンなどの還元能のきわめて高いものを用いると、金属イオンが高濃度に存在する場合には、保護コロイドの機能を超える量の金属粒子が瞬時に析出するために粒子の凝集が抑えきれなくなることが予測される。そのため比較的温和に金、銀イオンを還元できる反応条件を探索する必要があった。

ところで、いわゆる銀鏡反応は銀()イオンの還元反応に基づくものであり、グルコースなどの還元剤の作用により生成した銀を反応容器の壁面に均一に付着させて鏡面を得るものである。溶媒である水に対する銀のイオンソースの溶解性を確保するためにアンモニアが用いられる。すなわちアンモニアは銀()イオンに配位して、塩基性下でも水溶性を示すアンミン錯体を形成するものである。銀アンミン錯体は安定性が高いために銀()イオンの還元反応性自体は低下するものの、グルコースやホルムアルデヒドなどの還元剤からの外圏型の電子供与を受けるために還元反応の進行が可能になるものと考えられている。

筆者らはアンモニアの代わりとして配位能のより低い水溶性脂肪族アミンを使用することで、金錯体(または銀錯体)の安定性が低下し、還元反応の抑制効果が低減されたと考えた。その結果、酸化能を有し電子供与を受け易い金()、銀()イオンでは、アミンの孤立電子対からの電子供与を受けるため、別途電子供与剤を加えなくても還元反応が進行する可能性があると考えた。そこで各種の構造を有する脂肪族アミンを用い、金()、銀()イオンの還元反応性への効果について検討し、金、銀ナノ粒子を高濃度で調製し得る条件を探索した。

3. 実験

3.1 水系金、銀ナノ粒子ペーストの調製

金、銀のイオンソースとしてテトラクロロ金()酸・4水和物、硝酸銀()をそれぞれ用いた。それぞれを水に溶解させて100mmol/lの水溶液を調製した。イオンソースに含まれる金(銀)に対して1.5倍重量の水溶性櫛型ブロックコポリマーを含んだ水溶液と上記イオンソース水溶液と混合、かくはんした。この混合液に、所定の温度でかくはんしながら脂肪族アミンを瞬時に加えて金イオン(または銀イオン)の還

元反応を開始した。2~3時間かくはんした後、イオンソース由来の雑イオンを限外ろ過により除去した。雑イオン除去後も限外ろ過を続けて金、銀ナノ粒子含有水溶液の濃縮を行い、水系金、銀ナノ粒子ペーストをそれぞれ得た。

3.2 溶剤系金、銀ナノ粒子ペーストの調製

水系金、銀ナノ粒子ペーストの場合と同じく、テトラクロロ金()酸・4水和物、硝酸銀()の100mmol/l水溶液を調製した。イオンソースに含まれる金(銀)に対して1.5倍重量の油溶性櫛型ブロックコポリマーを非極性有機溶媒に溶解させた溶液を金、銀イオンソースの水溶液と混合し、懸濁液を得た。得られた溶液に、所定の温度にてかくはんしながら脂肪族アミンを加えて金イオン(または銀イオン)の還元反応を開始した。2~3時間かくはんした後、非極性有機溶媒を蒸発乾固させると金ナノ粒子(または銀ナノ粒子)と油溶性櫛型ブロックコポリマーからなる固体ゾルの沈殿が認められた。デカンテーションにより得られた固体ゾルを水で洗浄した後、非極性有機溶媒を加えて固体ゾルを再溶解させて溶剤系金、銀ナノ粒子ペーストを得た。図2⁹⁾に水系および溶剤系金、銀ナノ粒子ペーストの調製のフローチャートを示した。

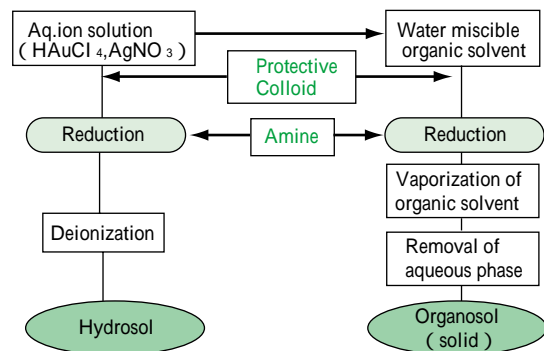


図2⁹⁾ Typical procedure for preparation of gold and silver nanoparticle pastes

3.3 塗料の調製

図3に示すように自動車メタリック塗装系のトップクリアー層に金、銀ナノ粒子が数wt%含むような2コート/1バークの塗膜を作成した。これらの塗膜のフリップフロップ性、カラーフロップ性を変角光度計などから評価した。

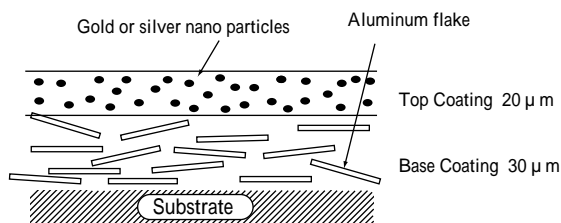


図3 Cross section of paint film colored with gold or silver nanoparticle

4. 結果と考察

4.1 金、銀イオンの還元反応性への脂肪族アミンの構造の影響

100mmol/lのテトラクロロ金(Ⅲ)酸水溶液に水溶性櫛型ブロックコポリマーを加えた後に、各種アミンを室温下で添加し、金ナノ粒子の生成によるプラズモン吸収に基づく溶液の赤変までに要する時間を表1にまとめた。金(Ⅲ)イオンの還元反応性は添加した脂肪族アミン構造に大きく影響され、 $R_3N > R_2NH > RNH_2$ となり、2級および3級アミンでは他の添加物を加えることなく金(Ⅲ)イオンの還元反応の進行が認められた。特にN,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミンを除く3級アミンの場合、添加直後に赤変が認められた。一方1級アミンの場合には還元反応の進行は認められなかった。これは1級アミンの場合には金(Ⅲ)イオンへの配位性が高く安定な錯体を形成するために還元反応性が低下したものと考えられた。すなわち金(Ⅲ)イオンへの配位性が高くより安定な錯体を形成するほど活性化エネルギーが増大し、還元反応性が低下するものと考えられた。このことは3級アミンでもキレート状に配位してより安定な錯体を形成するN,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミンの場合においても金(Ⅲ)イオンの還元反応性の低下が認められたことから支持された。

表1 Relationship between reduction reactivity of Au³⁺ and structure of aliphatic amines

Amines	Times need to reduce 100mM Au ³⁺ (s)
2-Aminoethanol(primary)	No change
2-Methyl aminoethanol(secondary)	360
Diethanolamine(secondary)	1200
Diethylmethylamine(tertiary)	30
2-Dimethylaminoethanol(tertiary)	30
Methyldiethanolamine(tertiary)	50
N,N,N',N'-tetramethyl ethyrenediamir(tertiary)	700

100mmol/l硝酸銀水溶液に水溶性櫛型ブロックコポリマーを添加して混合した後、金(Ⅲ)イオンの還元反応に有効であった脂肪族3級アミンを室温下で添加し、かくはんすると数十分後には濃黄色を呈し銀ナノ粒子の生成が示唆された。金に比べ銀イオンは還元反応性が低いため室温下では反応の進行に長時間を必要とするものと考えられた。ただし反応温度を70℃とすることにより、100%近い転化率にて銀(Ⅰ)イオンの還元反応が進行することを確認できた。

4.2 金、銀ナノ粒子ペーストの特性

脂肪族3級アミンを還元剤として、水溶性櫛型ブロックコポリマーを保護コロイドとして用いて得られた水系金、銀ナノ粒子ペーストの吸光曲線を図4⁹⁾に示した。図4に示した吸光曲線はいずれも、金属含有率が20%となるようにいったん濃縮したペーストを再度200ppmとなるように希釈して測定した結果である。プラズモン吸収に基づき、金で530nm、銀で420nmにピークトップを有するシャープな吸収が認められた。本結果から濃厚な状態においても櫛型ブロックコポリマーはナノ粒子の凝集抑止に有効であることを確認できた。また溶剤系金、銀ナノ粒子ペーストの場合にも同様な結果が得られた。

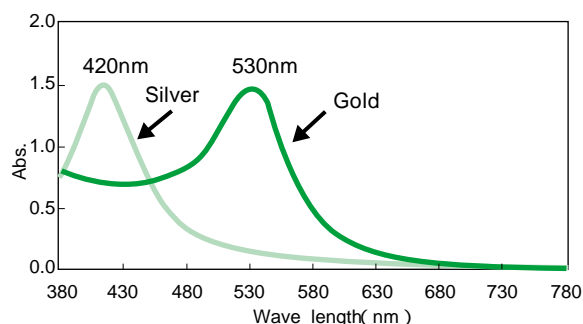


図4⁹⁾ Light absorption spectra of silver and gold nanoparticles

図5⁹⁾に溶剤系の金、銀ナノ粒子の透過型電子顕微鏡(TEM)写真を示した。金の場合には平均粒径が十数nmの比較的単分散なナノ粒子であることがわかった。一方銀の場合には平均粒径が3~5nmのナノ粒子であることを確認できた。

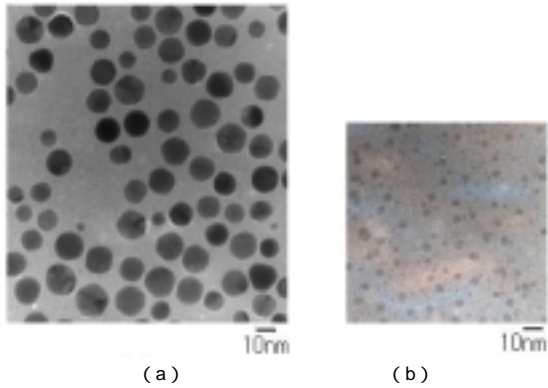


図5⁹⁾ TEM photograph of gold(a) and silver(b) nano particles

以上の結果から脂肪族3級アミンを選元剤として、櫛型ブロックコポリマーを保護コロイドとして用いた手法が、数十%と濃厚な金、銀ナノ粒子ペーストの調製に対してきわめて有効であることがわかった。

4.3 金、銀ナノ粒子含有塗膜の特性

銀ナノ粒子ペーストをクリアー塗料に添加、かくはんして得られた黄色塗膜と、高彩度用途に用いられる Pigment Yellow 110を分散させた塗膜の彩度比較をCIE座標上で行った。結果を図6⁹⁾に示した。明度(Y値)を一定として比較した場合、銀ナノ粒子の方が高着色であったことから、Pigment Yellow 110に比べて銀ナノ粒子はさらに高彩度な色材であることが認められた。

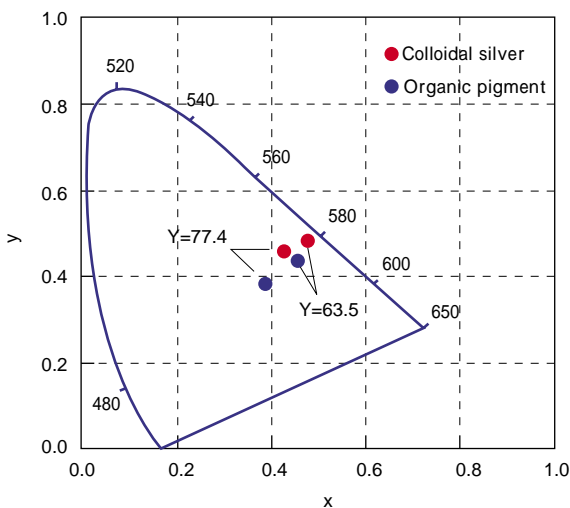


図6⁹⁾ Chroma of silver nanoparticle(CIE coordinate)

高輝顔料であるアルミフレークを分散したベース塗膜上に金、銀ナノ粒子含有クリアー塗料を塗布、焼付

けて得られた塗板を図7に示した。このうち金粒子を含有した塗板のフリップフロップ性を変角光度計にて評価した(図8)。投光角 -45° で波長が700nmの光を入射させたところ、受光角 45° でシャープな反射光ピークが認められた。したがって金ナノ粒子により赤く着色されたオーバーコートを通してアルミフレーク由来のフリップフロップ性が保持されていることを確認できた。すなわち金ナノ粒子は高着色力であるが、きわめて粒子径が小さいため、金ナノ粒子含有塗膜中を透過する光は散乱されず、下地塗膜のフリップフロップ性などの意匠特性が隠蔽されることなく観測されることを示していた。

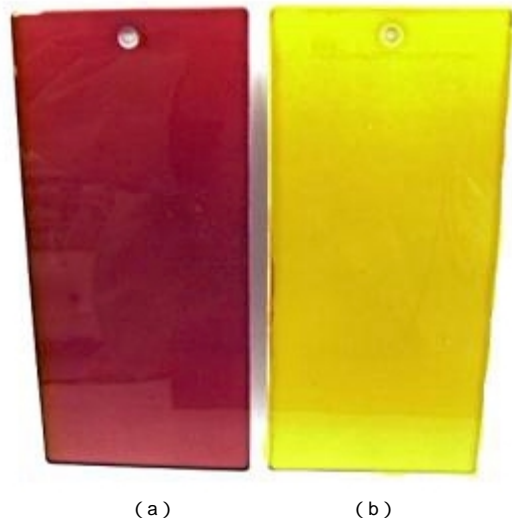


図7 Paint panel colored with gold(a) and silver(b) nanoparticles

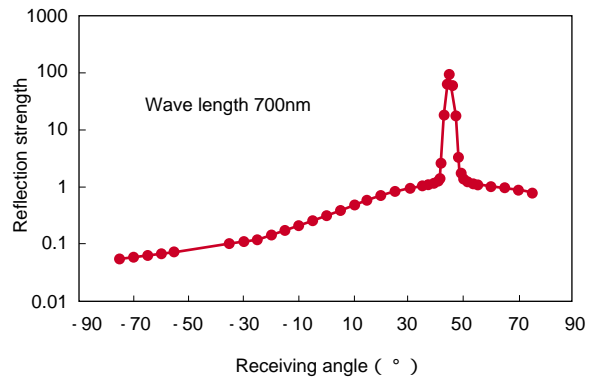


図8 Surface reflection strength for paint film colored with gold nanoparticle

図9にアルミフレーク含有ベース塗料と金ナノ粒子含有クリアー塗料を塗布、焼付けた自動車モデルの写真を示した。図9に示したように、シェード部とハイライト部を比べると、明るさだけでなく色相まで変化して見えるカラーフロップ性が認められることが示唆された。

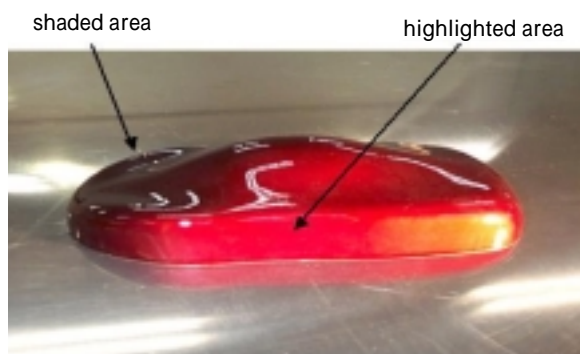


図9 Automotive model colored with gold nanoparticle

以上の結果から金、銀ナノ粒子は高着色力かつ高透明性を有する高彩度色材であり、従来の顔料では不可能な高意匠を発現しうる可能性が示唆された。

5 . 結論

保護コロイドとして特定の櫛型ブロックコポリマーの共存下にて、金() 銀() イオンを脂肪族3級アミンの作用により還元反応を行うことにより、数十%の金属含有率を示す濃厚な金、銀ナノ粒子ペーストの調整法を確立した。櫛型ブロックコポリマーの極性の制御により水へ分散性を示すもの、溶剤へ分散性を示すもののいずれの金、銀ナノ粒子ペーストをも調整することが可能となった。金、銀ナノ粒子ペーストはプラズモン吸収により、金は赤色に、銀は黄色に着色し、高彩度、高透明性かつ高着色力を有する色材として機能し、従来にはない高意匠を発現できる可能性を有していることが明らかとなった。

金、銀などの金属ナノ粒子は色材以外にも光学材料、電子材料や触媒用途などの分野においても期待される材料である。今後これらの分野への応用についても、さらに検討を深めたいと考えている。

6 . 参考文献

- 1) 春田正毅, 現代化学, 5月号, 42 (1998)
- 2) 米沢徹, 戸嶋直樹, 表面, 34, 426 (1996)
- 3) 寺西利治, 長谷田光保, 芳賀正明, 三宅幹夫, 日本化学会第79春季年会要旨集, p423, 2 J 329 (2001)
- 4) S. Ogawa, Y. Hayashi, N. Kobayashi, T. Toki-zaki, A. Nakamura, Jpn. I. Appl. Phys., 33, Pt. 2, No. 3A, L331 (1994)
- 5) 長山智男, 前田智弘, 横山正明, M & BE最前線, 8, 189 (1997)
- 6) J. Wieser, A. Wokaun, H. Hofman, Progr. Coll-oid Polym. Sci., 76, 271 (1988)
- 7) Y. Nakao, K. Kaeriyama, J. Appl. Polym. Sci., 36, 269 (1988)
- 8) 中尾幸道, 高分子, 43, 852 (1994)
- 9) 小林敏勝, 加茂比呂毅, 化学と工業, 53, 909 (2000)
- 10) 黒川洋一, 細谷洋介, 表面, 34, 100 (1996)
- 11) J. Turkevich, G. Garton, P. C. Stevenson, J. Colloid Sci., 9, 26 (1954)
- 12) 鳥越幹二郎, 江角邦雄, 触媒, 41, 521 (1999)
- 13) 渡辺一弘, 大嶋道広, 瀬戸口和弘, 日特開平 3-34211
- 14) 川原正人, 佐用浩一, 後藤和生, 野口徹, 山口良雄, 出来成人, 日特開平 5-98195
- 15) A. C. D. Cowley, J. Oil Colour Chem. Assoc., 70, 687 (1987)