

# セルロースナノファイバーを用いた銀ナノ粒子の合成

## Synthesis of silver nano-particle using cellulose nanofiber

古谷充章・藤井英司・川端浩二

Mitsuaki FURUTANI, Eiji FUJII and Koji KAWABATA

キーワード セルロースナノファイバー / 銀ナノ粒子 / 還元性官能基  
KEY WORDS Cellulose nanofiber / Silver nano-particle / Reducing functional group

### 1 はじめに

金属ナノ粒子は、その光学特性や抗菌性、触媒能等から、様々な分野での応用が期待されている<sup>1, 2)</sup>。しかし、金属ナノ粒子は自己凝集性が強い<sup>1, 2)</sup>ため、単体での利用は、凝集による性能の低下や操作性の面で問題がある。そのため、材料として利用する際は、ナノ粒子の状態で分散・保持するための分散剤や担体が不可欠である。

現在までに、金属ナノ粒子の担体として利用できるポリマーやグラファイト等が研究されており、近年ではセルロースナノファイバー (CNF) が注目されている。CNF は、化学処理等により得られた木質パルプをグラインダー等の粉碎機で処理して得られる天然資源由来のナノファイバーである。セルロースは化学的に安定な高分子多糖であり、様々な条件下において利用が可能であると考えられている。これまでの研究において、TEMPO 酸化により CNF 表面へ金属イオンとの反応性を有する官能基を導入する手法や、金属イオンの還元還元剤等を利用することで、CNF 表面に金属ナノ粒子を析出・担持させる手法が報告されている<sup>3, 4)</sup>。しかし、このような CNF の表面改質や還元剤を用いる手法では、多くの試薬を使用し、作製手順が複雑化するという問題があった。

セルロースの分子構造に着目すると、分子鎖末端には還元性官能基が存在することが知られている<sup>5)</sup>。さらに、CNF はセルロースが超微粉碎されているため、その表面に露出している還元性官能基が多いと推察される。そのため、CNF は表面改質や還元剤等を使用することなく、還元剤として利用できると思われる。

本研究では、銀イオンを用いて CNF の還元性を検討した。

### 2 実験方法

2 mmol/L の硝酸銀 (和光純薬工業製;  $\text{AgNO}_3$ ) 水溶液を 50 mL 調製し、固形分濃度を 1.2 mg に調製した CNF 懸濁液 (スギノマシン製; BiNF-i-s) 50 mL を加えて混合した。調製した混合溶液をナス型フラスコに入れ、上部に冷却管を取り付けスターラーで攪拌しながら 60 °C、2 h の条件で還流を行った。還流後、エバポレーターを用いて試料液量が約 20 mL になるまで濃縮を行い、試料を回収した。

回収した試料の形態観察は、透過型電子顕微鏡 (TEM: JEOL 製、JEM-2100、加速電圧 200 kV) により行った。さらに、回収した試料を凍結乾燥させ粉末試料を作製した。得られた粉末試料の結晶相を粉末 X 線回折測定 (XRD: Rigaku 製、SmartLab、管電圧 45 kV、管電流 200 mA、スキャン速度 4 °/min、ステップ幅 0.01 °) により同定した。また、還元剤として CNF 懸濁液の代わりに 99.5 %エタノール (ナカライテスク製) 50 mL 加え、アルコール還元法により同様の手順にて試料作製を行い比較試料とした。

### 3 結果

CNF とエタノールを用いて作製した各試料の粉末 X 線回折パターンを図 1 に示す。どちらの試料においても硝酸銀 (JCPDS:01-084-0713) および、金属銀 (JCPDS:00-002-1098) に帰属されるピークがみられた。金属銀のピークが確認されたことから、CNF と硝酸銀の混合溶液を還流することによ

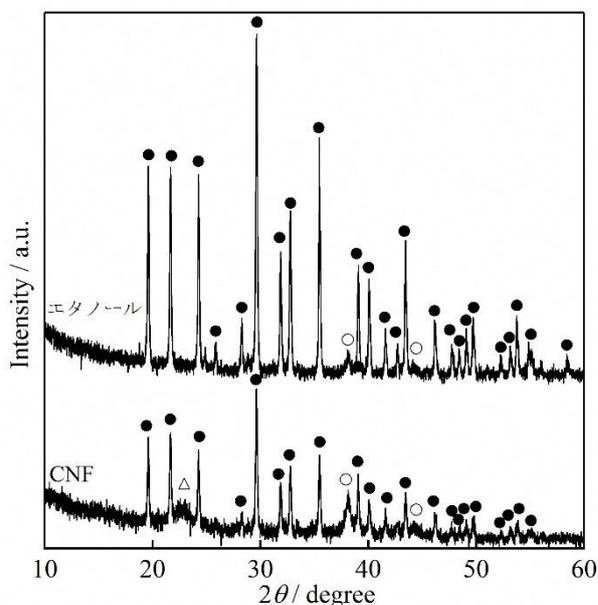


図 1 作製した各試料の粉末 X 線回折パターン (●:  $\text{AgNO}_3$ , ○: Ag, △: セルロース)

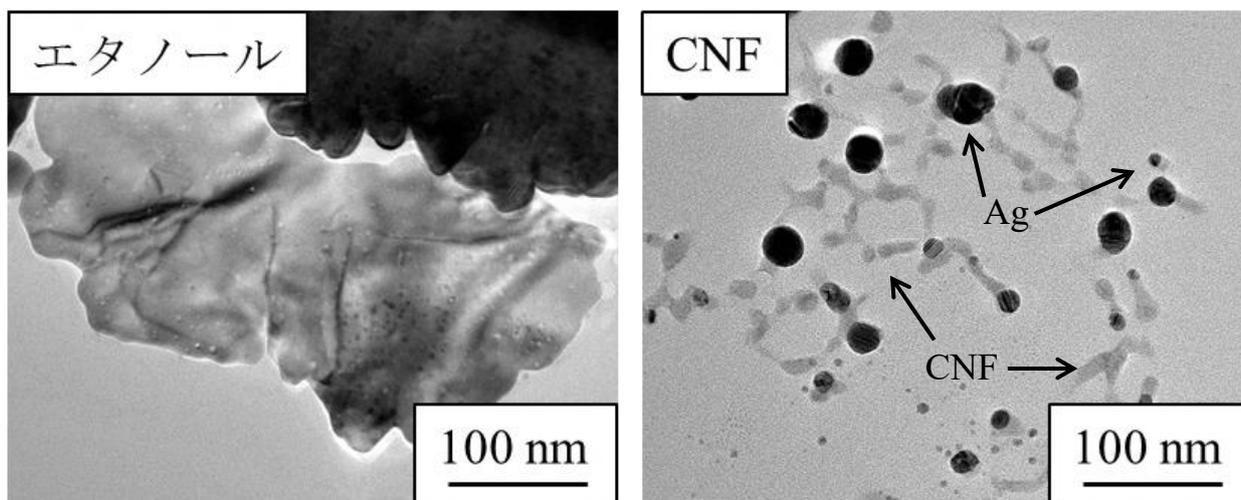


図2 エタノール還元（左）と CNF 還元（右）で合成した試料の TEM 観察像

り、溶液中の銀イオンが還元され、金属銀が析出することが明らかとなった。また、試料中には硝酸銀が残存しており、未反応の原料が存在することが確認された。各試料中の硝酸銀と金属銀のピーク強度比から、CNF を用いた反応系はエタノールを用いた反応系と比較して、還元反応が進行していると考えられる。さらに、CNF を用いて作製した試料には、セルロースの I 型結晶 (JCPDS:00-056-1718) のピークが確認された。よって、還流後でもセルロースは結晶構造を維持したまま、試料中に存在していると思われる。

CNF とエタノールを用いて作製した各試料の TEM 観察像を図 2 に示す。エタノールを用いて作製した試料は、1  $\mu\text{m}$  を超える塊状の粒子形状となっており、粒成長している様子が確認された。XRD の結果より、この粒子は硝酸銀であると思われる。CNF を用いて作製した試料は、CNF 上に粒子径 5 nm から 100 nm 程度の粒子が存在していることが確認でき、CNF により銀粒子が析出していることがわかった。

反応機構として以下のことが考えられる。CNF 上にはセルロースの分子鎖末端に由来する還元性官能基が存在しており、溶液中の銀イオンが CNF 上の還元性官能基と反応し、金属銀の結晶核が CNF 上に形成される。形成した結晶核に対して、溶液中に存在する銀イオンが供給されることにより、粒成長が起こり観察されたナノサイズの銀粒子が析出したと思われる。また、粒子径が不均一になった要因として、以下のことが考えられる。今回のようなバッチ式合成法では、結晶核の生成と粒成長が同時かつ連続的に起こるため、粒成長のみを制御することが難しく、形成する粒子の粒度分布は不均一となる。さらに、溶液中の CNF は完全には分散しておらず、凝集体を形成している。そのため、凝集体の内部と表面では溶液中の銀イオンとの接触頻度が異なるため、粒成長の速度も異なる。これらのことから不均一な粒成長となり、

CNF を用いた系において様々な粒子径をもつ銀粒子が生成したと考えられる。

今回のバッチ式合成法では、粒子径の制御に限界があると考えられるため、反応系自体を検討する必要があると思われる。マイクロリアクターのような、結晶核生成や粒成長を制御しやすい微小空間反応場を利用することにより、より均一なナノ粒子の作製が可能であると思われる。

#### 4 まとめ

CNF を還元剤として用いることにより、銀イオンを還元し銀粒子が作製できることを見出した。形成した銀粒子は、小さいもので 10 nm 以下の粒子径であり、CNF 上に形成していることが確認された。また、CNF はエタノールよりも強い還元力を示したことから、アルコール還元法により合成可能な銀以外の金属についても、本手法により合成が可能であると思われる。今後、より均一なナノ粒子を作製するため、反応系や濃度条件を検討する予定である。

#### 5 参考文献

- 1) I. Sondi, B. Salopek-Sondi : J. Colloid. Interf. Sci., 275, 177, (2004)
- 2) Y. Li, Y. Wu, and B. S. Ong : J. Am. Chem. Soc., 127, 3266, (2005)
- 3) H. Koga, E. Tokunaga, M. Hidaka, Y. Umemura, T. Saito, A. Isogai, T. Kitaoka : Chem. Commun, 46, 8567, (2010)
- 4) A. Azetsu, H. Koga, A. Isogai, T. Kitaoka : Catalysts, 1, p.83-, (2011)
- 5) E. J. Parks, R. L. Hebert : Tappi. J., 55, 1510, (1972)