

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-203179

(P2017-203179A)

(43) 公開日 平成29年11月16日(2017.11.16)

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)	
C25C	5/02	(2006.01)	C25C	5/02		4K017	
B22F	1/00	(2006.01)	B22F	1/00	K	4K018	
B22F	1/02	(2006.01)	B22F	1/02	B	4K058	
B82Y	30/00	(2011.01)	B82Y	30/00			
B82Y	40/00	(2011.01)	B82Y	40/00			

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-94290 (P2016-94290)
 (22) 出願日 平成28年5月10日 (2016.5.10)

(71) 出願人 504180239
 国立大学法人信州大学
 長野県松本市旭三丁目1番1号
 (72) 発明者 森脇 洋
 長野県上田市常田三丁目15番1号 国立
 大学法人信州大学繊維学部内
 (72) 発明者 宇佐美 久尚
 長野県上田市常田三丁目15番1号 国立
 大学法人信州大学繊維学部内
 (72) 発明者 山田 貢太郎
 長野県上田市常田三丁目15番1号 国立
 大学法人信州大学繊維学部内
 Fターム(参考) 4K017 AA03 AA06 BA02 CA01 CA08
 DA09 FB07
 4K018 BA01 BB03 BB05 BC29
 最終頁に続く

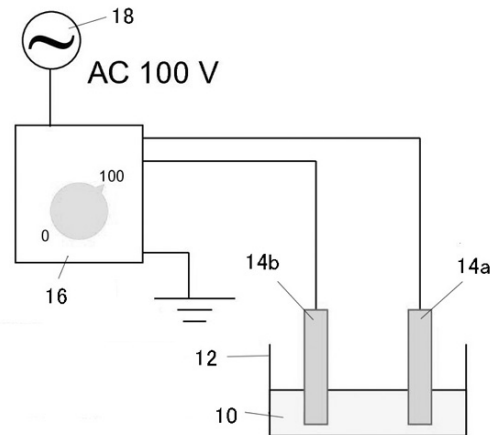
(54) 【発明の名称】 金ナノ粒子の製造方法及び金ナノ粒子

(57) 【要約】

【課題】 金属材料から、環境への負荷を軽減して容易に金ナノ粒子を製造することができる金ナノ粒子の製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明に係る金ナノ粒子の製造方法は、容器12に収容した溶液10に、陽極になる電極14aと陰極になる電極14bとを浸漬し、電極14a、14bに交流電圧を印加することにより金ナノ粒子を製造する方法であって、電極14a、14bとして、金を含む導電材料を使用し、溶液10として、リン脂質と、還元剤と、電解質とを含む液を使用することを特徴とする。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

容器に収容した溶液に、陽極になる電極と陰極になる電極とを浸漬し、前記電極に交流電圧を印加することにより金ナノ粒子を製造する方法であって、前記電極として、金を含む導電材料を使用し、前記溶液として、リン脂質と、還元剤、電解質とを含む液を使用することを特徴とする金ナノ粒子の製造方法。

【請求項 2】

前記還元剤として、HEPES ((4-(2-hydroxyethyl)-1-piperazineethanesulfonic)) を使用することを特徴とする請求項 1 記載の金ナノ粒子の製造方法。

10

【請求項 3】

金ナノ粒子の外面が、リン脂質の二重層により包囲されてなることを特徴とする金ナノ粒子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は金ナノ粒子の製造方法及び金ナノ粒子に関する。

20

【背景技術】

【0002】

金は様々な特徴的な物性を有し、材料として広く利用されている。また、近年になって、金ナノ粒子が特徴的な触媒活性を有することが明らかとなり、さかんに研究がすすめられている。

近年、資源として回収可能な枯渇元素を含む廃棄物、いわゆる都市鉱石からの有価物の抽出が注目を集めている。しかし、金の回収についての従来法は酸あるいはシアン化物による溶出あるいは加熱溶融などであり、環境への負荷、排ガス処理・高エネルギーが必要である、といった問題点があった。

30

【0003】

本発明は、こうした背景の中、金を含む材料に一般の交流電源を利用して環境負荷の低い溶液中で交流電圧を印加することにより金ナノ粒子を製造する方法を提供するものである。

なお、金属ナノ粒子の分散液を製造する方法として、電解溶液に金属電極を配置し、電極間に交流電圧を印加することにより金属ナノ粒子を製造する方法が知られている。たとえば、液体中に一对の金属電極を配置し、電極間に交流電圧を印加し、放電プラズマを発生させて金属ナノ粒子分散液を製造する方法（特許文献 1）、電解質と分散剤を水に溶解した電解溶液中に電極を配置し、電極間に交流電圧を印加するとともに還元剤を投入することにより金属ナノ粒子を製造する方法（特許文献 2）、銀イオン含有電解質水溶液に分散剤を添加し、電気分解を行うことにより銀ナノ粉末を製造する方法（特許文献 3）等がある。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2016 - 27184 号公報

【特許文献 2】特表 2013 - 505357 号公報

【特許文献 3】特開 2007 - 327134 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

50

【0005】

本発明は、環境への負荷、排ガス処理、高エネルギーが必要といった課題を解消して、きわめて容易に金ナノ粒子を製造することを可能とし、金を含む廃棄物からの金ナノ粒子の回収を可能とし、すぐれた活性を備える触媒、ドラッグデリバリーをはじめとする生化学分野への応用を可能にする金ナノ粒子の製造方法及び新規な構造を有する金ナノ粒子を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明に係る金ナノ粒子の製造方法は、容器に収容した溶液に、陽極になる電極と陰極になる電極とを浸漬し、前記電極に交流電圧を印加することにより金ナノ粒子を製造する方法であって、前記電極として、金を含む導電材料を使用し、前記溶液として、リン脂質と、還元剤と、電解質とを含む液を使用することを特徴とする。

10

【0007】

前記リン脂質としては、DOPC (1,2-dioleoyl-sn-glycero-3-phosphocholine)、DMPE (dimyristoylphosphatidylethanolamine)、DMPC (dimyristoylphosphatidylcholine) 等を利用することができる。

前記還元剤は、電極から生成される金イオンを還元して金ナノ粒子を形成する作用をなすためのものである。還元剤としては、アミン系の還元剤を使用することができ、例として、生化学でよく用いられるHEPES (4-(2-hydroxyethyl)-1-piperazineethanesulfonic) を使用することができる。HEPESは安全な緩衝液であり、ドラッグデリバリーなどへの応用を考える場合には好適に使用できる。

20

電解質は電気分解を進めるために使用している。電解質としてはNaCl、KCl等を使用することができ、電解質の材料はとくに限定されるものではない。

【0008】

また、本発明に係る金ナノ粒子は、リン脂質により外面が包囲されてなることを特徴とする。リン脂質は二重層(脂質二重層構造)を形成し、球状構造を取る。この結果、リン脂質が金ナノ粒子の周囲を取り囲み金ナノ粒子の安定化を促進させる。金ナノ粒子は、リン脂質の二重層膜で覆われていることにより、細胞膜との親和性が高くなり、細胞内へ輸送されやすくなることが期待でき、ドラッグデリバリーといった用途へ有効利用できる可能性がある。

30

【発明の効果】

【0009】

本発明に係る金ナノ粒子の製造方法によれば、リン脂質により外面が包囲された形態の金ナノ粒子を容易に得ることができる。本発明に係る金ナノ粒子は、リン脂質により外面が包囲されていることにより、生化学分野へ好適に応用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】電解液に交流電圧を印加する実験使用した装置の構成を示す説明図である。

【図2】交流電圧を印加した後の溶液を試験管に収容した写真(a)と、溶液の吸収スペクトル(b)である。

40

【図3】風乾後の残渣のSEM写真、図3(b)はEDSによる金の分布を示すEDS像(b)、リンの分布を示すEDS像である。

【図4】紫色の析出物のTEM写真(a)、とその拡大写真(b)、(c)である。

【図5】本発明方法による金ナノ粒子の生成メカニズムを示す説明図である。

【図6】実験に用いたセンサーチップの外観写真(a)と、交流電圧を印加した後のチップ部分の写真(b)である。

【図7】実験に使用したゼータ電位測定用のセルに使用されていた電極の処理前(a)と処理後(b)の写真である。

【図8】処理後の溶液から得られた沈殿物のSEM写真(c)、金の分布を示すEDS像(d)、リンの分布を示すEDS像(e)である。

50

【発明を実施するための形態】**【0011】**

(溶液に交流電圧を印加する実験)

溶液に一对の電極を差し込み、電極に交流電圧を印加して析出物を生じさせる実験を行った。

図1に実験に用いた装置構成を示す。実験に用いた装置は、交流電圧を作用させる溶液10を収容する容器12と、二つの電極14a、14bと、電極14a、14bと接続する変圧器16と、60Hz、100Vの交流電源18とを備える。電極14a、14bと変圧器16とは、変圧器16の陽極と陰極にそれぞれワニ口クリップの一端を接続し、他端を電極14a、14bに接続した。

10

本実験では電極14a、14bとして金ワイヤ(径1mm、長さ2cm)を使用した。金ワイヤは、ワニ口クリップが接続された上端を溶液10の液面から上方に露出させ、金ワイヤの下端部が溶液10中に浸漬するように支持した。

【0012】

本実験では、リン脂質としてDOPC(1,2-dioleoyl-sn-glycero-3-phosphocholine)、緩衝液としてHEPES(4-(2-hydroxyethyl)-1-piperazineethanesulfonic)、電解質としてNaClを使用し、0.01MのHEPESと0.15MのNaClからなるHBS-Nバッファに、ミセルを形成させたDOPCを0.5mMとなるように添加して溶液とした。

この溶液(4mL)を、容器12として用いたシャーレに入れ、電極14a、14bを用いて交流電圧を印加した。交流電圧の印加操作は、変圧器16により電圧を100Vに上げて5秒間通電した後、0Vに戻す操作で行った。通電時に溶液10は激しく泡立った。

20

【0013】

図2(a)は、交流電圧を印加した後の溶液10を試験管に収容した写真である。試験管に収容した溶液10は濃い紫色を呈した。

図2(b)は、通電後の溶液10の吸収スペクトルである。この吸収スペクトルは540nmにピークを有している。

金ナノ粒子は表面プラズモン共鳴のため、そのサイズに依存して独特の吸収スペクトルを生じることが知られており、金ナノ粒子の吸収スペクトルは500-550nmの間に表面プラズモン共鳴に起因する吸収ピークを有する。図2に示した吸収スペクトルは金ナノ粒の吸収スペクトルとして観測されるピークと一致する。

30

【0014】

上述した電極14a、14bを用いて溶液10に交流電圧を印加する操作を行った後の溶液を遠心分離(10000rpm, 3min)し、上澄み溶液を廃棄した後、再度、水を加えて攪拌したところ、残渣は水中に分散し、溶液が紫色を呈した。

次いで、塩など析出物以外の物質を洗浄するために遠心分離し、上澄み液を廃棄した後、残渣を12時間、フリーズドライした。フリーズドライ後の残渣の重さは1.4mgであった。

この残渣を王水に溶解させ、ICP発光分析により測定したところ、80μgの金が含まれていることを確認した。分析に供した残渣がすべて析出物によると仮定すると5.7重量%が金によるものであるといえる。

40

【0015】

(比較実験)

次に、溶液の組成を変えたときに、金が析出するかどうかについて調べた。

まず、HEPESを使用せず、1M NaClと0.5mMのDOPCミセル液からなる溶液(4mL)を調製し、上記実験と同一の実験条件(電圧100V、5秒間通電)で溶液に交流電圧を印加する操作を行った。処理後の溶液中には紫色の析出物が確認されなかった。

【0016】

次に、DOPCミセル溶液を使用せず、HEPESと0.15M NaClからなる溶液(4mL)を調製し、上記と同一の実験条件(電圧100V、5秒間通電)で溶液に交流電圧を印加する操作を行った。処理後の溶液は黒変し、紫色の析出物は確認できず、金の析出物は認められなかった

50

。

【0017】

さらに、リン酸バッファー（1.37MのNaCl、0.27MのKCl、0.081MのNa₂HPO₄、0.0147MのK₂H₂PO₄を含む）とDOPCミセル液からなる溶液を（4mL）を調製し、上記と同一の実験条件（電圧100V、5秒間通電）で溶液に交流電圧を印加する操作を行った。処理後の溶液には析出物は認められなかった。

これらの実験結果から、溶液に交流電圧を印加して、紫色の析出物を生成させるにはDOPCミセル（リン脂質）とHEPES（緩衝液）と電解質とが必要であると考えられる。

【0018】

（紫色の析出物の同定）

10

上述したように、溶液に交流電圧を印加して、紫色の析出物を生成させるにはDOPCミセルとHEPESと電解質とが必要であると考えられること、表面プラズモン共鳴の吸収スペクトルとの比較から、前述した実験により得られた紫色の析出物はリポソームに包まれた金ナノ粒子なのではないかと考えられる。

【0019】

そこで、次に、この析出物を走査型電子顕微鏡/エネルギー分散型X線分析装置（SEM/EDX）及び透過型電子顕微鏡（TEM）により測定した。

紫色の析出物を遠心分離（10000 rpm）により単離し、さらに水を加えよく攪拌した後、再度、遠心分離を行い、沈澱物中に残存していると考えられるNaClを除去した。次いで、残渣を風乾した後、走査型電子顕微鏡/EDS（エネルギー分散型検出装置）により測定した

20

【0020】

図3(a)は、風乾後の残渣のSEM写真、図3(b)はEDSによる金の分布、図3(c)はEDSによるリンの分布をそれぞれ示す。

この測定結果は、得られた残渣が1 μm以下の粒子の凝集体であり、金とリンとを含んでいること、すなわち金がリン脂質とともに存在することを示す。また、この測定結果は、析出物中に金が含まれていることをICP発光により確認した結果と合致する。

【0021】

図4(a)は、交流電圧を印加した後の紫色の析出物のTEM写真、図4(b)、(c)はその拡大写真である。

30

図4(a)、(b)、(c)から、析出物は球状の粒子であることがわかる。また、その大きさは平均して13.9 ± 5.7 nmであった(図4(a))。図4(b)、(c)から、析出物に格子縞が観察され、その幅は0.23 nmである。この格子縞間隔は金結晶の面間隔111 (0.235 nm)に近い値であることから、得られた沈澱物は金のナノ粒子であると考えられる。

また、図4(b)、(c)には、金ナノ粒子の周辺に非金属性の物質が存在することが確認できる。これらの観察結果から、紫色の析出物はリポソームに包まれた金ナノ粒子が凝集したものではないかと考えられる。

【0022】

（金ナノ粒子の生成メカニズム）

40

上述したように、紫色の析出物はリポソームに包まれた金ナノ粒子が凝集したものと考えられること、交流電圧を印加して紫色の析出物を生成させるにはDOPC（リン脂質）とHEPES（緩衝液）とが溶液中で共存する必要があることから、本発明方法における金ナノ粒子の生成メカニズムとして図5に示す作用が考えられる。

【0023】

図5(a)は、電極に電圧を印加する前の状態である。この状態では、溶液中にミセル状にDOPC（リン脂質）が存在している。

図5(b)は、電極に電圧を印加した状態で、溶液に電場がかかることにより、リン脂質二重層が均一に電極の表面を覆うようになる。

図5(c)は、電極に交流電圧が印加され、交流電流が流れている状態であり、この状態で金が酸化され、金が陽イオンとなる。

50

図5(d)は、金の陽イオンがHEPES(緩衝液)あるいは電極からの電子により還元され、金ナノ粒子を形成し、金ナノ粒子がリン脂質により囲まれて安定化する状態になる。

アミンが還元剤として働き、金ナノ粒子を形成する報告例がある。図5に示すメカニズムにおいても、アミンが金ナノ粒子の形成に重要な働きをしていると考えられる。

【0024】

(他の実施例)

図1に示した実験例では、電圧を印加する電極として金ワイヤを使用した。交流電圧を印加する電極は金ワイヤである必要はなく、金の薄膜や、金あるいは金めっきが施されている廃棄物等であっても、電極に使用することにより図1に示した実験例と同様にして金ナノ粒子を作製することができる。

金ワイヤに替えて、分析機器のセンサーチップに用いられている、ガラス板の表面に金(1cm×1cm)を付着させた基板を電極として、金ナノ粒子を抽出する実験を行った。使用したセンサーチップは使用済みのものである。

【0025】

図1に示したと同様に、センサーチップにワニ口クリップをつなぎ、変圧器の陽極と陰極とセンサーチップとを導通し、溶液10中にセンサーチップを浸漬させ、100Vの交流電圧を5秒間印加した。図6(a)は実験に用いたセンサーチップの外観写真である。

交流電圧を印加することにより、センサーチップの周辺が紫色の溶液となり、目視により金ナノ粒子が生成されたことを確認した。

図6(b)は交流電圧を印加した後のセンサーチップのチップ部分である。センサーチップの金が付着していた領域のうち、溶液に浸漬していた部位の金が溶解している。センサーチップに用いられていた金が金ナノ粒子の形成に利用されたことを示す。

【0026】

図7、8は、金ナノ粒子を形成する他の実験例として、ゼータ電位測定用のセルに使用されていた電極を使用した例を示す。実験に使用した電極は銅基材の表面に金めっきを施したものである。図7(a)は処理前の電極の写真である。

この電極を二つ用意し、それぞれワニ口クリップに挟み、図1と同様の方法で、電極を溶液に浸漬し、100Vの交流電圧を5秒間印加した。

図7(b)は、交流電圧を印加した後の電極の写真である。処理により電極の表面に付着していた金が溶解され除去されている。

【0027】

上記処理により溶液は紫色に変色した。処理後の溶液を静置して沈殿した固体を取り出し、SEM-EDXにより測定した結果を図8に示す。図8(c)は、沈殿物のSEM写真、図8(d)は金の分布を示すEDS像、図8(e)はリンの分布を示すEDS像である。図8(d)、(e)から、沈殿物が金およびリンを含むことがわかる。

【0028】

本発明方法は、電気化学的な一段階による操作により金ナノ粒子を生成する新規な金ナノ粒子の製造方法を提案するものであり、本発明方法を利用することにより、電子部品など金を多く含む廃棄物を利用して金を抽出する方法として好適に利用することができる。また、本発明方法によれば、リン脂質により外面が包囲された形態の金ナノ粒子として得ることができ、ドラッグデリバリーをはじめとする生化学分野への応用が期待できる。ドラッグデリバリー等の医療分野に使用するような場合には、リン脂質によって包囲された金ナノ粒子は細胞内に取り込まれやすいという利点がある。

【符号の説明】

【0029】

- 10 溶液
- 12 容器
- 14 a、14 b 電極
- 16 変圧器
- 18 交流電源

10

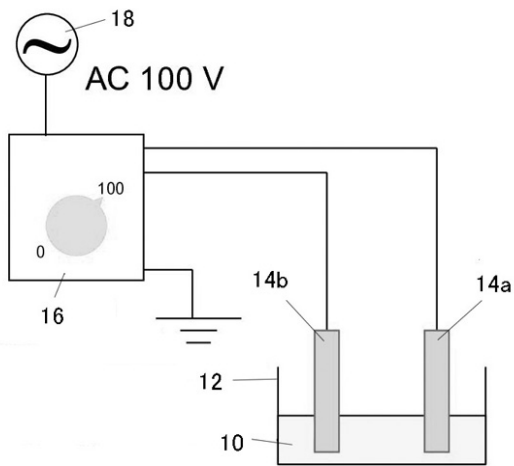
20

30

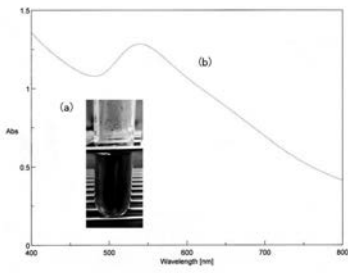
40

50

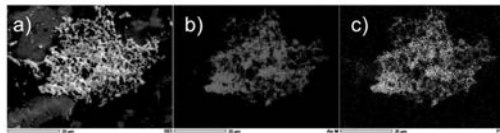
【 図 1 】



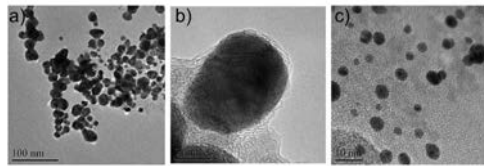
【 図 2 】



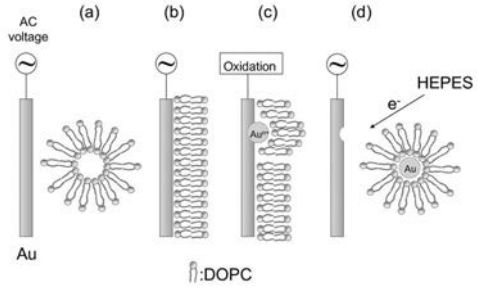
【 図 3 】



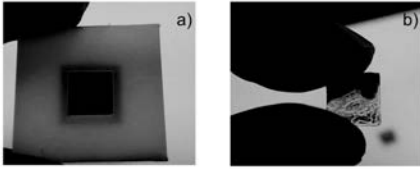
【 図 4 】



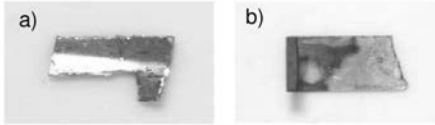
【 図 5 】



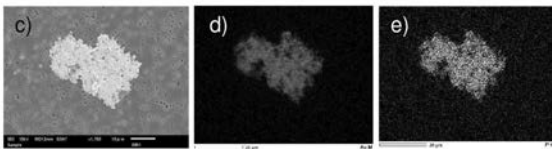
【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 8 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
B 2 2 F 9/24 (2006.01) B 2 2 F 9/24 E

Fターム(参考) 4K058 AA01 AA04 BA22 BB04 CA02 CA03 CA09 CA11 DD08 EA10
EB13 EC04