

平成 30 年 6 月 25 日現在

機関番号：11601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K14198

研究課題名(和文) ナノ構造変換を伴う金属ナノ粒子のマイクロ抽出システムの創出

研究課題名(英文) Development of Microextraction System for Metallic Nanoparticles with Nano-structure transformation

研究代表者

高貝 慶隆 (TAKAGAI, Yoshitaka)

福島大学・共生システム理工学類・准教授

研究者番号：70399773

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,400,000円

研究成果の概要(和文)：非イオン性の界面活性剤による曇点抽出と球形の銀ナノ粒子を使用して、高濃度のナノロッドを形成する事に成功した。このナノロッドは、硫酸カルシウム結晶であることがわかり、次世代の医療用材料への応用が期待できる。銀ナノ粒子を添加することでマイクロメートルからナノメートルまで広範囲かつ自在にサイズを制御することに成功した。

研究成果の概要(英文)：High-condensed nanorod was successfully fabricated using cloud point extraction with nonionic surfactant and spherical silver nanoparticles. The synthesized nanoparticles were defined as calcium sulfate crystal. This nanorod is expected to apply to new materials for medication. This research can easily control the size of this nanoparticles in the range from micro to nanometer levels by the addition of silver nanoparticles.

研究分野：濃縮分離科学

キーワード：ナノ粒子 濃縮分離 形状維持

1. 研究開始当初の背景

ナノサイズの制御された組織体の創製や、それらを集積させた量子ドットなどのナノ構造の形成や抽出に関する研究は、医療・診断センサー・エネルギーデバイスなどへの技術転用が期待されている。

しかしながら、抽出・濃縮の過程に課題があり、高性能な機能を発現にはその解決が不可欠であった。ナノ粒子の凝集特性を緩和・抑制する手法が求められている。

2. 研究の目的

本研究の目的は、ナノ粒子のナノ構造変換型の抽出システムを創出することである。すなわち、温度変化だけで、ナノ粒子の形状変換と抽出濃縮を同時に実現できる。安価な球形ナノ原料を付加価値の高いロッド状ナノ粒子へ15分以内に物質転換し、市販より100倍の濃度でマイクロスケールの異相中に包含させる。一般に高濃度ナノ粒子は凝集するが、金属ナノロッドを凝集させることなく、製造・濃縮・抽出プロセスを一括で行うシステム開発を行う。その製造スケールは、数マイクロからミリリットルレベルまでの微小スケールで高濃度・高密度なナノロッド量産体制を構築できる方向を確立できるように研究開発を実施する。

3. 研究の方法

実験

3.1 試薬

炭酸カルシウム、塩化カルシウム、硫酸ナトリウム、硫酸アンモニウム、水酸化ナトリウム、硝酸銀は、和光純薬工業製特級試薬を使用した。また、TritonX-114、水素化ホウ素ナトリウム、テトラクロロ金(Ⅱ)酸ナトリウム二水和物は、シグマアルドリッチジャパン株式会社製特級試薬を使用した。銀ナノ粒子溶液に関しては、同社製の silver nanoparticles, <100 nm (TEM), 10 wt.% dispersion in ethylene glycol (コード番号 65884) 及び自家合成品を使用した。金ナノ粒子は、自家合成品を使用した。硝酸は、関東化学株式会社製のEL(電子工業用)を使用した。クエン酸三ナトリウム二水和物は、ナカライテスク社製特級試薬を使用した。炭酸カルシウムは、0.1 mol L⁻¹ 硝酸を用いて溶解し 4.8 × 10⁻³ mol L⁻¹ 標準原液を調製した。塩化カルシウムは、蒸留水を用いて溶解し 4.8 × 10⁻³ mol L⁻¹ 標準原液を調製した。硫酸ナトリウムおよび硫酸アンモニウムは、蒸留水を用いて溶解し 4.8 × 10⁻³ mol L⁻¹ 標準原液を調製した。pH 調整は、0.1 mol L⁻¹ 水酸化ナトリウム水溶液を滴下して行った。非イオン界面活性剤 TritonX-114 は、蒸留水で冷却しながら 2.5 w/w% を調製し、一昼夜静置したものを使用した。

市販の銀ナノ粒子は、蒸留水で 0.01 wt.% に調製したのものを使用した。各溶液は、必要に応じて蒸留水にてその都度希釈し使用した。

銀ナノ粒子自家合成品は 50 mL ビーカーに 2.0 × 10⁻³ mol L⁻¹ の水素化ホウ素ナトリウム溶液 20 mL を加え、アイスバス (4 °C) で 20 分間攪拌した。その後、アイスバス中で 1.0 × 10⁻³ mol L⁻¹ の硝酸銀溶液 6.5 mL を 6.1 × 10⁻³ mL s⁻¹ で滴下し、60 分間攪拌し合成した。また、金ナノ粒子は、10 mL 遠沈管に 0.01 mol L⁻¹ のクエン酸三ナトリウムを 3.0 mL を加え、オイルバス (100 °C) で 7 分間加熱した。その後、オイルバス中で 5.0 × 10⁻⁴ mol L⁻¹ のテトラクロロ金(Ⅱ)酸ナトリウム溶液 3.0 mL を加え 9 分間加熱し合成した。

3.2 装置

紫外可視分光光度計は日本分光社製 V-650 型を使用した。その際、セルはジーエルサイエンス社製の 10 × 10 × 45 mm のガラスセル四面透過のものを使用して測定した。動的光散乱光度計 (DLS) は堀場製作所製 SZ-100 型を使用し、ホルダー温度 25 °C、測定回数 3 回とした。その際、セルは上記と同様のガラスセル四面透過のものを使用して測定した。水分計は京都電子工業株式会社製のカルフィッシャー水分計 MKC-610 を使用した。透過型電子顕微鏡 (TEM) は日本電子社製 JEM-1400 型を使用し、加速電圧 120 kV、倍率 × 30,000~50,000 で観察した。透過走査型電子顕微鏡 (STEM) は日立製作所製 HD-2700 を使用し、測定は加速電圧 200 kV、Normal モードで倍率 × 30,000~100,000 で観察した。エネルギー分散型 X 線分析装置 (EDX) は、STEM に付帯しているアメテック株式会社製の Octane T Ultra を使用した。その際、サンプルは日新 EM 社製エクセルサポートフィルム 200 メッシュ Cu グリッドに 1 滴加えたものを使用した。恒温遠心分離機は佐久間製作所製 M201-IVDH 型を使用し、回転数 3000 rpm、温度 85 °C、時間は 15 分間とした。蒸留水製造装置は、アドバンテック社製 RFD240NA を使用した。

3.3 操作

銀ナノ粒子の合成

50 mL ビーカーに 2.0 × 10⁻³ mol L⁻¹ の水素化ホウ素ナトリウム溶液 30 mL を加え、アイスバス (4 °C) で 20 分間攪拌した。その後、アイスバス中で 1.0 × 10⁻³ mol L⁻¹ の硝酸銀溶液 10 mL を 10 秒で 30 μL 滴下した。60 分間攪拌した後、紫外可視分光光度計、動的光散乱 (DLS)、透過型電子顕微鏡 (TEM) で測定した。この操作によって、粒径 30 nm の球形の分散銀ナノ粒子を得た。

3.4 曇点抽出

10 mL 遠沈管に蒸留水、銀ナノ粒子溶液 0.2 mL、2.5 w/w% の TritonX-114、をそれぞれを順に加えて溶液の全量が 5.0 mL になるように調製した。なお、水素化ホウ素ナトリウムで合成した銀ナノ粒子の濃度は 8.1 × 10⁻¹¹ mol

L⁻¹である。この遠沈管をあらかじめ 65 °C にしたウォーターバスに入れて 10 分間加熱し、2500 rpm, 65 °C, 5 分間遠心分離機にかけた。これにより、銀ナノ粒子を含む析出相が 0.1 mL、遠沈管の低部に生じた。その後、水相をパスツールピペットで分取して、紫外可視分光光度計で測定した。析出相 0.1 mL は、メタノール 3.0 mL に溶かして紫外可視分光光度計、DLS、TEM で測定した。

3.5 形状変換操作 (ナノロッド合成)

10 mL 遠沈管に 2.5×10^{-3} mol L⁻¹ 炭酸カルシウム溶液 0.1 mL と 2.5×10^{-3} mol L⁻¹ 硫酸ナトリウム溶液を 0.1 mL、蒸留水を 0.8 mL、2.5 w/w% TritonX-114 水溶液 4.0 mL を順に加えた。5 分間静置後、ウォーターバスにて 85 °C で 15 分間加熱した。その後、遠沈管をウォーターバスから取り出し、直ちに恒温遠心分離器で 85 °C, 3000 rpm, 15 分間遠心分離した。完全に相分離した後、水相を分取して界面活性剤相のみを残した。この条件では、界面活性剤相が 130 μL が均一溶液から相分離した。界面活性剤相 4.7 μL を水分計で測定し、残った界面活性剤相 125.3 μL をメタノール 3 mL で溶かし TEM, STEM, EDX で観察した。

4. 研究成果

非イオン性界面活性剤である TritonX-114 をトータル濃度 1.0~2.0 w/w% の範囲で変化させた。その結果、TritonX-114 のトータル濃度が高くなるほど、析出相の色彩は徐々に透明になり、銀ナノ粒子特有の 400 nm の極大吸収波長のピークが減少した。また、TEM の結果からも、TritonX-114 のトータル濃度を高くすることでナノロッドが抽出されることが分かった。

TritonX-114 のトータル濃度を 2.0 w/w% として他の要因についても検討した。pH 5.0~4.2 の領域でナノロッドが形成されることが分かった。また、ウォーターバスでの保温時間を長くすることで銀ナノロッドが形成し、同様に、その温度を高くすることも銀ナノロッド形成に寄与することが分かった。その一方で、遠心分離の回転数が大きい場合と遠心分離時間が長い場合の両方において、析出相中のナノロッド数が多くなることが分かった。

このナノサイズのロッドを同定するために TEM-EDX にて元素分析を行った。その結果、Ca と S ならびに O のピークが検出された。これらの結果ならびに添加した原料から、この結晶は CaSO₄ であると考えられる。その一方で、検出されている Cu は、TEM グリッドの基板由来と考えられる。より明確に特定するために元素マッピングを行った。その結果、Ca および S ならびに O の元素マッピングは、TEM 画像と一致し、このナノロッドが硫酸カルシウムであることがより明らかとなった。

その一方で、本実験の非イオン性界面活性

剤による曇点抽出法は、疎水性化合物を界面活性剤相に抽出する例は多数報告されているが、イオン性化合物のような親水性化合物を抽出する例はほとんど知られていない。本実験で使用したカルシウムイオンおよび硫酸イオンは溶解度積以下の濃度条件であり、親水性のイオンが CPE される点に疑問が残る。今回、界面活性剤相に含まれる微量な水分にカルシウムイオンおよび硫酸イオンが取り込まれ、それらの濃度が溶解度積を超えることでナノロッドを形成したと推測した。界面活性剤相をカールフィッシャー水分計で測定した結果、界面活性剤相に 39.6% (± 10% (n = 3)) の水分が含まれていた (cf. 界面活性剤相体積 130 μL 中に 51.5 μg)。

溶解度積 (硫酸カルシウム: $K_{sp} = 2.4 \times 10^{-5}$, 25 °C) 以下で溶解したカルシウムイオン、硫酸イオンを含む水溶液に、非イオン性界面活性剤 TritonX-114 で添加して曇点抽出操作を行った結果、硫酸カルシウムのナノロッド (ジブサムナノロッド) が形成されることが分かった。合成における最適条件 (界面活性剤濃度 10 wt%, 温度 85 °C, pH 5) において、長辺: 2836 ± 1134 nm 短辺: 118 ± 48 nm のナノロッド状粒子を形成したが、このナノロッドはサイズバラツキが大きかった。

そこで硫酸カルシウムナノロッドの長辺を添加物によりナノオーダーで制御することを検討した。予め水素化ホウ素ナトリウム還元法で合成した球状の銀ナノ粒子 (Ag-NP) (単分散状態、波長 389 nm, DLS のモード径は 22.9 nm, 平均径は 26.3 ± 88.3 nm, TEM 画像による粒径 29.2 ± 23.4 nm (n = 50)) を添加した。

この Ag-NP を添加剤として加えた場合、微小で一定形状、一定粒状のナノロッドを形成することができ、そのサイズは、長辺: 89 ± 15 nm, 短辺: 25 ± 4 nm で高精度に制御することができた。これは、カルシウムイオンが Ag-NP に帯電する負電荷によって微視的に引き寄せられ、また、Ag-NP は、親和性がある界面活性剤相へ移動し、局所的に硫酸カルシウムが微結晶化したものと考えられる。したがって、マイクロエマルジョンの大きさがナノ物質の粒径に相関性があると考えている。このように、誰もが簡便にできるワンステップ抽出操作により、100 nm のジブサムナノロッドを、粒子径を揃えつつ高濃度に合成することができた。

結論として、界面活性剤 TritonX-114 の曇点抽出においてナノロッドを形成する現象を見出した。実験条件によりこのナノロッドを形成の成長 (サイズ) を制御できた。また、このナノロッドは、硫酸カルシウム結晶であることがわかり、次世代の医療用材料への応用が期待できる。溶解度積以下で溶解したカルシウムイオンと硫酸イオンを含む水溶液を TritonX-114 による曇点抽出でこの硫酸カルシウムのナノロッドのサイズをさらに精密制御に成功した。合成における最適条件は、

界面活性剤濃度 10 w/w%, 温度 85°C, pH 5) を見出し, 長辺: 2836 ± 1134 nm, 短辺: 118 ± 48 nm であった。銀ナノ粒子を添加することでマイクロメートルからナノメートルまで広範囲かつ自在にサイズを制御することに成功した。これらにより, 球形の銀ナノ粒子を使用することでエッジング効果が生じ, その球形の形状を失うと同時に, ロッド状の硫酸カルシウムが生成される。その結果, 形状変換効果が生じることが分かった。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 4 件)

1. T. Ohtomo, A. Yokoyama, M. Konno, O. Ohno, S. Igarashi, Y. Takagai, *Analytical Sciences*, 32(6) 623-629 (2016). " -Cyclodextrin as a metal-anionic porphyrin complexation accelerator in aqueous media". 査読有 DOI: 10.2116/analsci.32.623
2. Y. Takagai, R. Miura, A. Endo, W. L. Hinze, *Chemical Communication*, 52(65), 10000-10003 (2016). " One-pot synthesis with in situ preconcentration of spherical monodispersed gold nanoparticles using thermoresponsive 3-(alkyldimethylammonio)-propyl sulfate zwitterionic surfactants ", 査読有 DOI: 10.1039/C6CC04584G
3. M. Furukawa, Y. Takagai, *Analytical Chemistry*, 88(19), 9397-9402 (2016). " Split Flow Online Solid-phase Extraction Coupled with ICP-MS system for One-shot Data Acquisition of Quantification and Recovery Efficiency ", 査読有 DOI: 10.1021/acs.analchem.6b03195
4. Y. Takagai, R. Abe, A. Endo, A. Yokoyama, M. Konno, *Environmental Chemistry Letters*, 14(4), 565-569 (2016). " Unique aluminosilicate-based natural nanoparticles in the volcanogenic Goshiki-numa pond ", 査読有 DOI: 10.1007/s10311-016-0592-0

[学会発表](計 15 件)

1. 森萌芽, W.L. Hinze, 高貝慶隆, " ベタイン型界面活性剤の曇点抽出による高濃度金平糖形金ナノ粒子のワンポット合成抽出法 ", 日本分析化学会第 66 年会 (東京, 東京理科大葛飾キャンパス) 2017.9.10.
2. 【招待講演】W.L. Hinze, Y. Takagai, R. Miura, A. Endo, H.T. Thi, " Surfactant mediated one-pot synthesis with in situ preconcentration of metal nanomaterials using thermoresponsive zwitterionic type surfactants ", 254th

ACS National Meeting & Exposition (Washington DC, USA), 2017. 8. 22.

3. 永作美有, W. L. Hinze, 高貝慶隆, " 銀ナノ粒子のワンポット合成とマイクロ相への高密度パッケージ ", 平成 29 年度日本分析化学会東北支部若手交流会 (仙台, 秋保リゾート ホテルクレセント) 2017.7.15
4. 【招待講演】中川太一, Willie L. Hinze, 高貝慶隆, " ナノ粒子によるナノロッドの制御 ~ 熱感応性界面活性剤によるジブサムナノロッドのサイズ制御 ", 平成 29 年度日本分析化学会東北支部若手交流会 (仙台, 秋保リゾート ホテルクレセント) 2017.7.15
5. 永作美有, W. L. Hinze, 高貝慶隆, " 曇点抽出法を利用する銀ナノ粒子のワンポット合成と両性イオン界面活性剤相への超高密度濃縮法の開発 ", 第 77 回日本分析化学会討論会 (京都, 龍谷大学) 2017.5.27
6. 【招待講演: Keynote speaker】W.L. Hinze, Y. Takagai, A. Endo, R. Miura, H.T. Thi, L. Zhang, D.J. Kippenberger, R.P. Frankewich¹, J.M. Braun¹, " Surfactant Mediated Extraction as a Means of Synthetic and Sample Preparation and Preconcentration ", The 41st International Symposium on Capillary Chromatography & the 14th GCxGC Symposium (Texas, USA), 2017.5.14-19.
7. T. Nakagawa, W. Hinze, Y. Takagai, " One-Pot Size-Controllable Synthesis with In Situ Preconcentration of Calcium Sulfate Nanorods via Use of Thermoresponsive Nonionic Surfactants ", Pittcon 2017 conference & Expo (Chicago, USA), 2017.3.9. [2380-1]
8. A. Endo, R. Miura, W. Hinze, Y. Takagai, " Utilization of Zwitterionic Thermoresponsive Surfactants for the Synthesis and In Situ Preconcentration of Monodispersed Spherical Gold Nanoparticles ", Pittcon 2017 conference & Expo (Chicago, USA), 2017.3.8. [2080-8]
9. Y. Takagai, " Smart Condensation of Spherical Gold Nanoparticles in Surfactant-Rich Medium ", the 12th Japan-Korea Symposium on Materials and Interfaces, International Symposium on Frontiers in Chemical Engineering, 2016.11.4. (Gotanda, Shizuoka, Japan)
10. 中川太一, W.L. Hinze, 高貝慶隆, " ナノワイヤへの形状変形を伴う球形銀ナノ粒子のマイクロ抽出システム ", 日本分析化学会第 65 年会 (北海道, 北海道

- 大学工学部) 2016.9.14.
11. 遠藤新, 三浦亮, W.L. Hinze, 高貝慶隆, “温度感応性界面活性剤による金ナノ粒子のワンステップ合成・濃縮法”, 日本分析化学会第65年会(北海道, 北海道大学工学部) 2016.9.14.
 12. 【招待講演】Y. Takagai, T.T. Hue, W. L. Hinze, "One-pot preparation of nanoparticle chains via self-assembly of in situ synthesized gold nanoparticles in a zwitterionic surfactant-rich medium", 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (2015 Pacifichem) (Hawaii, USA) 2015.12.19.
 13. A. Endo, Y. Takagai, "Cloud point extraction of metallic nanoparticles using zwitterionic surfactants", 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (2015 Pacifichem) (Hawaii, USA) 2015.12.19.
 14. 遠藤新, 高貝慶隆, “両性イオン界面活性剤を用いた金ナノ粒子の曇点抽出”, 日本分析化学会第64年会(福岡, 九州大学伊都キャンパス) 2015.09.17-19.
 15. A. Endo, R. Abe, Y. Takagai, Discovery of Imogolite-like Aluminosilicate-based Colloidal Stumpy Hollow Nanoparticles in Goshiki-numa Pond Community and Its Electron Tomographic Analysis, RSC Tokyo International Conference, RSC Tokyo International Conference (Chiba, Makuhari-Messe), 2015.9.4.

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.takagai-lab.com/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高貝 慶隆 (TAKAGAI, Yoshitaka)

福島大学・共生システム理工学類・准教授

研究者番号: 70399773

(2) 研究協力者

Willie L. Hinze