

令和 3 年 6 月 9 日現在

機関番号：12611

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2020

課題番号：18K18217

研究課題名（和文）界面活性剤の識別吸着による金属ナノ結晶のゼロエミッション型元素精製

研究課題名（英文）Purification of metal nanoparticles using adsorption molecular layer of pH-responsive surfactants

研究代表者

伊村 くらら（IMURA, Clara）

お茶の水女子大学・基幹研究院・講師

研究者番号：60707107

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：機能性材料として有用な金属ナノ粒子を識別しながら自在に取り出すシステムを構築するため、機能性界面活性剤を表面保護剤に用いた油相抽出法の開発に取り組んだ。pHに応答する両イオン性界面活性剤が金属ナノ粒子の油相抽出に有用であること、ならびにこの表面保護剤が金属元素ごとに異なる吸着作用を示すことを見出した。これらの知見を基にして刺激応答性界面活性剤の分子構造や濃度制御を通じて保護層形成の違いを引き出し、ナノ粒子の構成元素を識別しうるナノ粒子抽出法を導いた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

貴金属ナノ粒子は、高機能ナノ触媒など多方面で極めて優れた機能性を示す材料である。これらが示す機能はナノ粒子の形態のみならず構成元素の種別にも強く依存するため、分離抽出を導く本研究成果は、ナノ粒子のさらなる機能開発への有用な知見となる。本法における界面活性剤型の保護剤はナノ形態を抽出前後にわたって安定に保持する作用を示しており、その元素識別能の発現によって貴金属ナノ粒子の循環利用への寄与が見込まれる。

研究成果の概要（英文）：Noble-metal nanoparticles have attracted much attention for various applications such as color materials, biosensors, high-performance catalysts, and drug delivery systems. For developments of them, it is necessary to achieve an extraction method to identify the elements of NPs. One of the effective strategies is the phase-transfer of NPs by capping NPs surface with appropriate ligands. To achieve the desired extraction of NPs, it is suitable to utilize capping agents that identify the elements and respond to external stimuli. In this study, zwitterionic surfactants whose water-solubility changes by pH were used as capping agents for gold NPs and silver NPs, respectively. Furthermore, the effect of the adsorption of CnCA on the metal on the water-to-oil extraction of NPs was investigated.

研究分野：コロイド界面化学

キーワード：貴金属ナノ結晶 金 銀 界面活性剤 外部刺激応答 抽出 吸着

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

貴金属ナノ粒子は、バルク状態の金属とは異なる多彩な特性を示すことが知られている。例えば、光学的性質においては、金属表面の自由電子の集団振動が光の電場振動と共鳴する局在表面プラズモン共鳴がもたらされる。これによって特定波長の光吸収が起こるため、直径 10 nm 程度の球状の金ナノ粒子の分散液は赤色を呈する。この特性を活用し、ナノ粒子は色材のほかバイオセンサーなどへ幅広く利用されてきた。さらに、バルク状態と比べてきわめて高い表面エネルギーを有する金属ナノ粒子は、触媒性能が著しく向上することも知られており、高機能触媒としての有用性が指摘されている。

このようにナノ粒子を機能性材料として発展させるには、ナノ粒子の機能を大きく左右する形態制御のみならず、任意の構成元素ごとにナノ粒子を精製する手法の開発も望まれる。その有望な手段の 1 つが、分散溶媒への選択的抽出である。これまでに溶媒中でのナノ粒子の分散性制御を目的とし、表面保護剤分子による表面被覆が数多く行われてきた。貴金属ナノ粒子の表面保護剤分子として長鎖アルカンチオールや長鎖アルキルアミンを用いると、ナノ粒子を水中から油中へ抽出することができる。このような表面保護剤分子による保護層の形成を、表面元素の違いに基づいて制御することができれば、ナノ粒子の種類に基づいた「油相抽出分離」が行えると考えた。自在なナノ粒子抽出に向けては、保護層の形成を外部刺激に基づいて調節する機構の構築も必要であり、ナノ粒子の表面元素および外部条件に応じて機能を発揮する新たな表面保護剤の開発が求められる。

2. 研究の目的

本研究では、水相と油相の間で自在にナノ粒子を移動させることで、ナノ粒子の種類に基づいた自在な「油相抽出分離」を目指した。外部条件に応答する両親媒性化合物は、溶媒親和性を可逆的に変化させる保護剤としての有用性が見込まれる。そこで刺激応答性を示す両イオン性界面活性剤分子に着目し、pH 変化に基づいて保護剤機能を制御できる機構の検討を行った。同時に、これらの pH 応答性が表面元素の識別に寄与する条件の策定を行った。

さらに、この両親媒性構造の外部刺激応答性分子を貴金属ナノ粒子の表面保護に用い、特定の元素からなる貴金属ナノ粒子を油相に抽出分離する手法の確立を目指した。CnCA の被覆膜の構築がナノ粒子抽出効率におよぼす影響を明らかにし、元素識別抽出に寄与するナノ粒子抽出法への有用性を検討した。

3. 研究の方法

本研究の研究目的に照らし合わせ、pH によって水への可溶性が変化する両イオン性界面活性剤を貴金属ナノ粒子の表面保護剤に用い、水相からクロロホルム相への相間移動によるナノ粒子抽出の制御を行った。両イオン性界面活性剤 CnCA ($n = 12, 14, 16$) (図 1) は、長鎖アルキルアミンから合成して得た。種々の条件における CnCA の金属表面への吸着能は、水晶振動子マイクロバランス法 (QCM) から評価した。

液相合成法により得た金ナノ粒子および銀ナノ粒子の水分散液をそれぞれ CnCA 水溶液と任意の比率で混合し、CnCA / ナノ粒子初期水分散液とした。これに、希塩酸を滴下し pH を調整することで、pH 応答機能に基づいたナノ粒子のクロロホルム相抽出を行い、その抽出効率を表面プラズモン共鳴吸収から算出した。

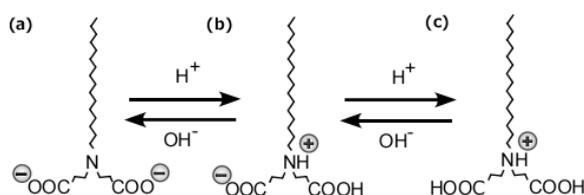


図 1 CnCA の分子構造および pH 応答機能。

4. 研究成果

(1) CnCA による pH 応答性表面保護層の導入

まず、水相 pH に応じた CnCA の油相分配特性の変化を検証した。C16CA は等電点である pH = 3 になると水中で不溶化し、ゲル状の会合体が相分離する性質を持つ^[1, 2]。pH を変化させて CnCA の平衡状態での水 / クロロホルム相間の分配係数を求めたところ、pH = 3 で最大値をとることが示された。この pH 依存性には、アルキル鎖長による影響はほとんどあられず、親水部官能基の挙動に強く依存するものであると言える。

次いで、液相合成法によって得た金ナノ粒子および銀ナノ粒子を CnCA 分子膜で被覆し、pH 変化による分子膜の性状変化がナノ粒子の水分散性におよぼす影響を検証した。C16CA で表面保護されたナノ粒子は、pH = 11 の水中で高い分散安定性を保っていた。その一方で、等電点である pH = 3 条件下では、CnCA の水溶性低下に伴いナノ粒子の水分散性も急激に低下した。これらの結果から、CnCA は pH に応答する表面保護剤として、ナノ粒子保護層の溶媒親和性を鋭

敏に変化させる働きを持つことが示された。水分散性が低下した pH は、前述の水 / クロロホルム系での分配係数が上昇した条件とおおよそ同程度である。この pH 条件において、ナノ粒子のクロロホルムへの相間移動が可能になると考えた。

(2) pH 応答型 CnCA によるナノ粒子の油相抽出

油相としてクロロホルムを加えた系において、金および銀ナノ粒子それぞれの相間移動 (図 2) を試みた。C16CA 保護ナノ粒子が水中で分散している二相系に希塩酸を滴下していくと、pH = 3 でナノ粒子の水分散性が急激に低下し、直ちにナノ粒子が水相からクロロホルム相へと移動した。相間移動操作前後での表面プラズモン吸収のピーク面積の比から相間移動効率を算出した。金ナノ粒子の相間移動効率は pH = 3 付近で最大となった。これよりも高いあるいは低い pH では相間移動効率は著しく低下し、油相への抽出は pH に鋭敏に応答することが示された。この傾向は、銀ナノ粒子の場合にも同様であった。相間移動の最適 pH 条件は前項で述べた CnCA の等電点とよく一致し、pH に応じた C16CA の溶媒親和性変化が金ナノ粒子の相間移動をもたらししていると確認できた。

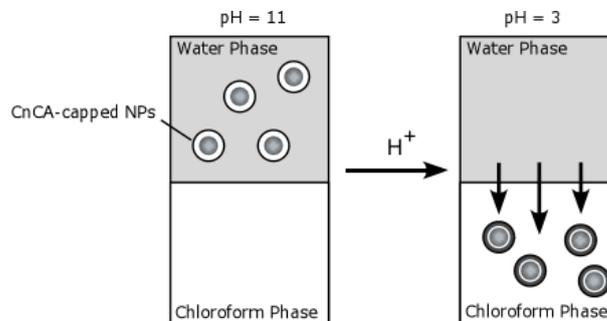


図 2 pH 応答性 CnCA によるナノ粒子の水-クロロホルム相間移動。

pH = 3 における金ナノ粒子の最大相間移動効率の推移を、CnCA の炭化水素鎖長の違いに基づいて比較した。いずれの炭化水素鎖長でも、CnCA 添加濃度を増すことでナノ粒子の相間移動効率が上昇し、[CnCA] = 18 mM 付近で相間移動効率は 100% に達した。しかし、C16CA よりも炭化水素鎖の短い C14CA と C12CA では、添加濃度を 18 mM まで上昇させても、金ナノ粒子の最大相間移動効率はそれぞれ 45%、40% に留まった。相間移動効率が低い系では、CnCA がナノ粒子表面保護の役割を十分に果たしていないために、クロロホルム相への移動を促すことができなかったと推測できる。つまり、CnCA を用いた相間移動法による分離抽出には、CnCA のナノ粒子表面への吸着状態の制御が必要となる。

(3) CnCA 吸着における元素識別能の検証

金および銀表面に対する CnCA の吸着様式を明らかにし、相間移動との関係を理解できれば、本法による抽出法を金ナノ粒子と銀ナノ粒子を識別して抽出手段として構築していくことができる。そこで、CnCA 吸着量と相間移動効率の関係性を検討するために、QCM によって金および銀基板への CnCA の吸着量測定を行った。

油相へのナノ粒子抽出

を達成するには、水相中だけではなく相間移動先のクロロホルム相中においても、CnCA が十分にナノ粒子へ吸着することが必要である。相間移動操作を行う pH = 3 での CnCA のイオン状態は、アミノ基がプロトン化した両イオン性 (図 1 b) と想定される。よって、この両イオン性条件における CnCA の吸着量測定を行った。クロロホルム相中での金属基板への両イオン性 CnCA 吸着量は、CnCA 濃度の上昇に伴って増し、[CnCA] = 1 mM 付近で最大吸着となった。いずれの炭化水素鎖長でも、単位面積あたりの CnCA 最大吸着量は金よりも銀に対してより高い値となり (図 3a)、CnCA の吸着は金と銀で明瞭な違いがあることが明らかになった。炭化水素鎖が短いほど両者の差はより顕著にあらわれた。これは、官能基による表面元素との親和性に加えて、保護剤分子間の相互作用の違いがもたらしたためと考えられる。よって、銀に対する CnCA 吸着は概して密であり、反対に金に対しては短鎖 CnCA であるほど疎な吸着となる。一連の結果から、金基板と銀基板の間に見られる CnCA 吸着量の違いを利用することで、金ナノ粒子と銀ナノ粒子の相間移動による振り分けが可能になると期待できる。

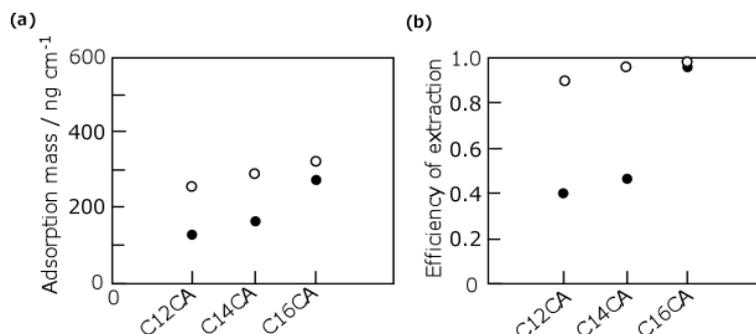


図 3 (a) CnCA の金属基板への吸着量. (b) [CnCA] = 18 mM における金および銀ナノ粒子の最大抽出効率. (いずれも黒丸: 金, 白丸: 銀を示す.)

最終的に、ナノ粒子の表面元素の違いに基づき最大相間移動効率を比較した (図 3b)。いずれの元素の場合にも CnCA の炭化水素鎖が長くなるほど最大相間移動効率が上昇する傾向があるが、金ナノ粒子の場合にはその変化がより大きいことが示された。また、銀ナノ粒子の方が金ナノ粒子よりも相間移動効率が高くなり、いずれの鎖長の CnCA であっても、銀ナノ粒子の場合には 90% 以上の高効率での相間移動をもたらした。これらの結果より、ナノ粒子相間移動にはクロロホルム相における CnCA 吸着が強く影響していることが示唆された。炭化水素鎖の短い C12CA あるいは C14CA を用いた系における、金ナノ粒子の相間移動効率の低迷は、これらの界面活性剤の金表面への吸着能が乏しいことに起因したと言える。また、金ナノ粒子と比べて銀ナノ粒子の相間移動効率が高くなったのは、銀表面に CnCA が密に吸着しており、ナノ粒子の表面保護が十分になされたためと結論付けた。このような金ナノ粒子と銀ナノ粒子の間でみられた差異は、CnCA を用いることによるナノ粒子抽出識別の実現を示唆するものである。両者の相間移動効率の差異が大きい条件を利用することで、金ナノ粒子と銀ナノ粒子の混合物から銀ナノ粒子のみを選別するといった元素分離抽出が可能である。

<引用文献>

- [1] Clara Morita-Imura, Yoshiro Imura, Takeshi Kawai and Hitoshi Shindo, *Chemical Communications*, Vol. 50, pp. 12933-12936 (2014).
- [2] Clara Morita-Imura, Katsuya Zama, Yoshiro Imura, Takeshi Kawai, Hitoshi Shindo, *Langmuir*, Vol. 32, pp. 6948-6955 (2016).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Imura Yoshiro, Kan Ryota, Akiyama Ryota, Saito Haruna, Morita-Imura Clara, Kawai Takeshi	4. 巻 5
2. 論文標題 Magnetic Fe3O4-Supported Gold Nanoflowers with Lattice-Selected Surfaces: Preparation and Catalytic Performance	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 15755 ~ 15760
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.0c02340	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 MORITA-IMURA Clara	4. 巻 20
2. 論文標題 Advantages of Stimuli-responsive Surfactant Gel for Removal of Nanomaterials from Water	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Oleoscience	6. 最初と最後の頁 431 ~ 437
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5650/oleoscience.20.431	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Morita-Imura Clara, Sakurai Yuka, Uchiyumi Anna, Shindo Hitoshi	4. 巻 43
2. 論文標題 Ion-selective molecular inclusion of organic dyes into pH-responsive gel assemblies of zwitterionic surfactants	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 New Journal of Chemistry	6. 最初と最後の頁 8465 ~ 8471
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9NJ01335K	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Imura Yoshiro, Kataoka Hiroki, Saito Haruna, Minakawa Muneharu, Morita Imura Clara, Kawai Takeshi	4. 巻 4
2. 論文標題 Morphological Stability and Catalytic Performance of Supported and Unsupported Dendritic Gold Nanowire Catalysts	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ChemistrySelect	6. 最初と最後の頁 9908 ~ 9914
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/slct.201902594	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Morita-Imura Clara, Mita Saeko, Shindo Hitoshi	4. 巻 35
2. 論文標題 Effect of the Air/Water Interfacial Properties of Amine Derivatives on the in Situ Fabrication of Microsized Gold Sheets	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 4029 ~ 4036
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.8b04049	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Imura Yoshio, Akiyama Ryota, Furukawa Shinya, Kan Ryota, Morita-Imura Clara, Komatsu Takayuki, Kawai Takeshi	4. 巻 14
2. 論文標題 Au-Ag Nanoflower Catalysts with Clean Surfaces for Alcohol Oxidation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry - An Asian Journal	6. 最初と最後の頁 547 ~ 552
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.201801711	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Imura Yoshio, Kataoka Hiroki, Akiyama Ryota, Morita Imura Clara, Kawai Takeshi	4. 巻 3
2. 論文標題 Preparation and Reconstruction of Long Branched Palladium Nanowires Exhibiting High Catalytic Activities	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ChemistrySelect	6. 最初と最後の頁 13387 ~ 13390
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/slct.201803487	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計16件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 飯島紗生, 伊村くらら
2. 発表標題 両イオン性界面活性剤のゲル形成による金ナノ粒子の可逆的な回収 再分散
3. 学会等名 日本油化学会第59回年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 按田 侑子, 伊村 くらら
2. 発表標題 両イオン性界面活性剤を用いた金ナノ粒子の油相抽出効率における電解質添加の影響の追跡
3. 学会等名 日本油化学会第59回年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 石塚 陽奈子, 伊村 くらら
2. 発表標題 両イオン性界面活性剤のゲル状分子集合体形成における電解質添加の影響
3. 学会等名 日本油化学会第59回年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 按田侑子, 北岡夏海, 伊村くらら
2. 発表標題 刺激応答性界面活性剤の吸着分析に基づく貴金属ナノ粒子の分離抽出法の開発と制御
3. 学会等名 日本分析化学会第68年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 伊村くらら
2. 発表標題 カチオン添加に応答する界面活性剤ゲルを用いた有機色素の包接と分子識別挙動の制御
3. 学会等名 日本油化学会第58回年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 按田侑子, 北岡夏海, 伊村くらら
2. 発表標題 両イオン性界面活性剤を用いた貴金属ナノ粒子の油相抽出における対イオン効果の検証
3. 学会等名 日本油化学会第58回年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Clara Imura, Yuko Anda, Saki Iijima
2. 発表標題 Advantages of Stimuli-responsive Amphiphiles for Removal of Noble-metal Nanoparticles from Water
3. 学会等名 Material Research Meeting 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yoshiro Imura, Ryota Akiyama, Masami Tanaka, Haruna Saito, Clara Morita-Imura, Takeshi Kawai
2. 発表標題 Gold and Gold - Palladium Nanoflower Catalysts with High Catalytic Activity for Alcohol Oxidation
3. 学会等名 Material Research Meeting 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 飯島紗生, 伊村くらら
2. 発表標題 金ナノ粒子の可逆的な捕捉と再分散を指向した界面活性剤-金属酸化物複合体の構築
3. 学会等名 日本化学会 第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 伊村くらら, 北岡夏海
2. 発表標題 pH応答性界面活性剤による貴金属ナノ結晶の相間移動の制御
3. 学会等名 第69回コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

http://www.sci.ocha.ac.jp/chemHP/labos/imura/

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	伊村 芳郎 (IMURA Yoshiro) (70756288)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------