

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 29 日現在

機関番号：32641

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26790018

研究課題名(和文) 外部刺激応答性の超分子会合体を用いた新規の金属ナノ結晶の分離回収法の創製

研究課題名(英文) Recovery-Redispersion Procedure for Noble-metal Nanocrystals Using a Stimuli-responsive Self-assemblies

研究代表者

伊村 くらら (Imura, Clara)

中央大学・理工学部・助教

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)：多彩な光学特性および触媒活性を持つ貴金属ナノ結晶について、これらの特性を保持したまま分散溶液中からナノ結晶を分離回収し、再分散させる手法を確立した。両イオン性構造を持つ長鎖アミン誘導体C16CAのラメラ状超分子体は、金や銀といった貴金属ナノ結晶を包接する作用を示した。この過程においては、アミノ基およびカルボキシル基の両方が吸着に寄与するため、回収できるナノ結晶元素は多岐に及ぶことも見出した。さらにpHによってC16CAの分子集合状態を制御し、ナノ結晶を液中へ再分散させた。C16CAの吸着による表面保護を制御することで、再分散前後でのナノ結晶の機能性が維持されることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Various applications are expected for the noble-metal nanocrystals such as gold nanorod, gold spherical nanoparticles, and silver nanoparticles, because of their unique optical and catalytic properties. In order to reduce of the noble-metal materials however, development of recovery and reuse methods are required. In this work, it is demonstrated recovery of them using a long-chain amine derivative C16CA. The nano crystals were encapsulated in the C16CA lamellar-structured supramolecules due to the strong affinity of amine and carboxylate of C16CA. Recovered nano crystals were also redispersed by changing pH, and the optical and catalytic properties of them were remained along the recovery-redispersion procedure.

研究分野：コロイド界面化学

キーワード：分子集合体 金属ナノ結晶 刺激応答性 超分子 界面活性剤 金 銀

1. 研究開始当初の背景

外部刺激に応答する両親媒性化合物は、ナノ結晶表面に吸着して保護分子膜を形成することで、分散-凝集制御などの新たな機能をもたらす。これまでに研究代表者は、アミノ基とカルボキシル基からなる両イオン性構造の長鎖アミン誘導体型両親媒性化合物 C16CA において、外部刺激応答性を見出してきた。C16CA は、pH に応答して球状ミセル（水相への溶解状態）からラメラ超分子（析出状態）へと分子集合状態が変化する。また、C16CA が持つ官能基は金や銀といった貴金属表面への親和性が高く、ラメラ超分子をはじめとした高次構造の分子集合形態を維持したまま貴金属ナノ粒子を内部に吸着し取り込むことが期待できる。

金や銀ナノ結晶は、触媒や光学分野で近年高い注目を浴びている機能性材料である。しかし、これらは高価で希少であるために、回収して再利用することも求められている。また、貴金属ナノ結晶の機能性は、その形態や表面状態に大きく左右されるため、これらを保持したままの再利用手法の開発が必要となる。

2. 研究の目的

きわめて強い表面プラズモン特性を発現する球状銀ナノ粒子について、これを C16CA ラメラ超分子中へと包接することで、分散液からの分離回収を行うこととした。C16CA の金属表面への吸着状態の検討を行うことで、回収効率に影響を及ぼす因子を見出し、高効率化の達成を目指した。さらに、ナノ粒子の光学特性が保持されたまま、再分散できる手法を確立することを目的とした。

また、高い触媒活性を示す異方形態ナノ結晶のひとつである金ナノロッドの分離回収にも取り組むこととした。回収および再分散操作による表面状態への影響を触媒活性の変化から検討した。

3. 研究の方法

C16CA は、ヘキサデシルアミンを原料として合成したものをを用いた。球状銀ナノ粒子は、硝酸銀水溶液を還元して得た直径約 10 nm のものをを用いた。金ナノロッドは、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド (CTAB) を配位子として用いながら塩化金酸水溶液を還元することで得た。

貴金属ナノ結晶の分離回収操作は、物質量比 100 倍 ~ 10 倍に相当する C16CA をナノ結晶分散液に添加し、水溶液 pH を 3 から 12 の範囲で変化することで行った。ナノ結晶の分散状態は、紫外可視分光光度計 (UV-vis) ならびに透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて観察した。

金および銀表面への C16CA 吸着量測定は、水晶振動子マイクロバランス法 (QCM) にて行った。

触媒活性の評価には、*p*-ニトロフェノール

が *p*-アミノフェノールへと還元する反応を用いた。反応物の吸光度を経時測定することで、反応速度および速度定数を得た。

4. 研究成果

C16CA の会合体形成と貴金属表面への吸着評価

C16CA は pH6 以上では溶解状態にあるが、等電点である pH4 付近ではラメラ構造を有する超分子体を析出する。赤外吸収スペクトルから、この会合体変化はアミノ基とカルボキシル基の静電相互作用とアルキル鎖の疎水性相互作用によるものであると示された。

C16CA は金表面には 1 分子あたり 13 \AA^2 の分子占有面積をもって吸着するが、銀表面へは 1 分子あたり 12 \AA^2 で吸着した。この差異は、金表面と銀表面では吸着した C16CA 分子の配位の仕方が異なるためであると考えられる。つまり、C16CA は金ナノ結晶のみならず、銀ナノ結晶の回収に対してもより効果的にはたらくことが想定できた。

球状銀ナノ粒子の回収 - 再分散

これまでに、研究代表者らは C16CA のラメラ超分子体へ球状金ナノ結晶を包接し回収することに成功している。しかし、球状金ナノ結晶においては、ラメラ超分子体内部での金の凝集も見受けられていた。

本研究では、金と同様に有用な貴金属ナノ結晶である銀ナノ結晶について、より確実かつフレキシブルな回収 - 再分散を実現することがのぞまれた。C16CA で被覆した球状銀ナノ粒子は、pH10 の初期分散溶液において、表面プラズモン共鳴由来の吸収を 400 nm に示した (図 1)。分散溶液の pH を 4 に変化すると、ただちにラメラ超分子体が析出し透明な上澄み液と相分離した。これは、分散していた銀ナノ粒子のほぼ全てが超分子体へと包接回収され、溶液中には残っていないことを示す。

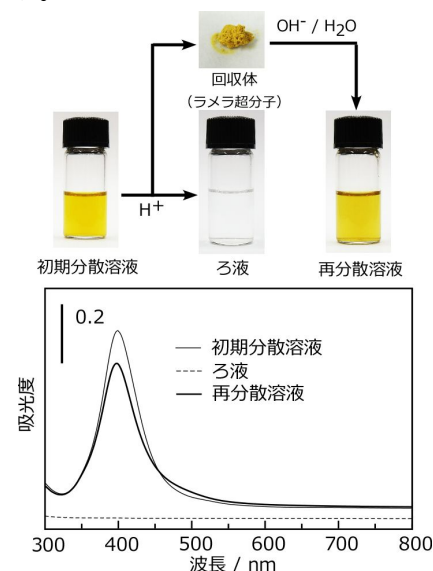


図 1. 球状銀ナノ粒子の回収 - 再分散の操作フローならびに分散溶液の吸収スペクトル。

さらに、水酸化ナトリウム水溶液を超分子析出体に加えると、C16CA の溶解と共にナノ粒子が再分散し、初期分散溶液と同等の表面プラズモン吸収を示した(図1)。銀ナノ粒子の再分散は、金ナノ粒子と比べて安定であり、水酸化ナトリウム溶液以外の非水系に対しても適用できることが示された。

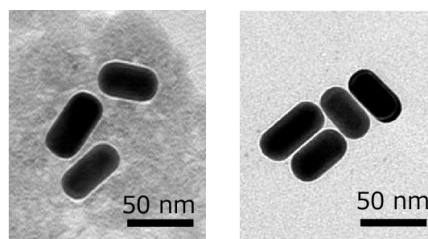
また、銀の表面は一般的に極めて酸化されやすく、ナノ結晶表面が酸化銀へと変化する恐れが非常に高い。しかし本手法では、C16CA による表面保護機能が非常に高く、pH 変化による回収 - 再分散操作を行っても表面の酸化は起きていないことが制限視野電子回折 (SAED) から確認された。

金ナノロッドの回収 - 再分散および触媒活性の評価

金ナノ結晶は、本来であれば表面エネルギーが最も小さい球状形態をとるのが最安定である。それ以外の異方形態を安定化させるには、ナノ結晶調製段階での制御のみならず、分散保持においても適切な表面保護配位子を用いることが重要である。一般に、四級アンモニウム塩型両親媒性化合物である CTAB は、金ナノロッドの保護配位子として広く用いられている。しかし CTAB には pH や温度に対する応答性は現れないため、外部刺激による回収 - 再分散には適さない。そこで本研究では、CTAB と類似の長鎖アミン構造を持つ C16CA を用いて、金ナノロッド表面を安定に保護し、かつロッド形態と光学および触媒的機能性を維持したまま回収 - 再分散することを試みた。

CTAB 配位によって得られた金ナノロッドは、短軸 25.1 nm および長軸 51.9 nm の形態であった(図2)。長軸由来の表面プラズモン吸収が波長 633 nm に現れることから、分散溶液は青色を呈した。表面保護配位子を C16CA に交換しても、これらの形態および光学特性は変化せず、アミノ基を持つ C16CA を用いることで金ナノロッドを安定に保護できることが分かった。球状銀ナノ粒子の場合と同様に、C16CA は pH4 でラメラ超分子体を析出し、その中に金ナノロッドを包接した。分離したろ液からはナノ結晶による吸収が見られず、一方で析出した超分子体の反射スペクトルには金ナノロッドに起因するピークが確認された。つまり、C16CA は金ナノロッドの回収にも十分有効であることが示された。しかし、C16CA の金表面への吸着は、銀に対するものよりもやや弱いため、金ナノロッドの回収に要する C16CA の必要最低限量は球状銀ナノ粒子よりも多く、球状金ナノ粒子と同程度であった。

回収した金ナノロッドは、水酸化ナトリウム溶液中で再分散した。再分散溶液の吸収スペクトルは回収前のものと変化していなかった。さらに TEM 観察からも形態変化が無いことが確認された(図2)。



金ナノロッド (回収前) 金ナノロッド (再分散後)

図2. 回収 - 再分散前後における金ナノロッドの TEM 像 .

一般に、異方形態をもつ貴金属ナノ結晶は、特異的な光学特性のみならず触媒活性の高さにおいても注目を浴びている。この触媒活性は、貴金属の異方形態や表面状態によって大きく影響を受けてしまう。そこで、回収 - 再分散前後で金ナノロッドの触媒特性に変化があるかどうかを検証した。図3に示す通り、*p*-ニトロフェノールが *p*-アミノフェノールへと還元する反応における速度定数は、回収前の金ナノロッドで 0.0046 s^{-1} 、再分散後で 0.0045 s^{-1} とほとんど変化が見られないことがわかる。つまり、回収 - 再分散前後での金ナノロッドの表面状態はよく保持されていると言え、本手法による貴金属ナノ結晶の分離および再利用は、幅広い機能性ナノ結晶へと適用されうるものだということが示唆された。

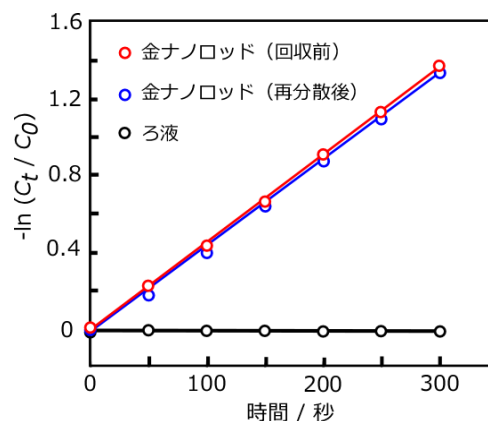


図3. 回収 - 再分散前後における金ナノロッドの触媒活性評価 .

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計4件)

Yoshiro Imura, Shinya Furukawa, Kenichi Ozawa, Clara Morita-Imura, Takeshi Kawai, Takayuki Komatsu, *RSC Advances*, 査読有, 6 巻, 2016 年, 17222-17227, 10.1039/C5RA27146K.

Clara Morita-Imura, Takahiro Kobayashi, Yoshiro Imura, Takeshi Kawai, Hitoshi Shindo, pH-induced recovery and redispersion of shape-controlled gold nanorods for nanocatalysis, *RSC Advances*,

査読有, 5巻, 2015, 75889-75894, 10.1039/C5RA17369H.

Yoshiro Imura, Katsura Tsujimoto, Clara Morita, Takeshi Kawai, Preparation and Catalytic Activity of Pd and Bimetallic Pd-Ni Nanowires, *Langmuir*, 査読有, 30巻, 2014年, 5026-5030, 10.1021/la500811n.

Clara Morita-Imura, Yoshiro Imura, Takeshi Kawai, Hitoshi Shindo, Recovery and redispersion of gold nanoparticles using the self-assembly of a pH sensitive zwitterionic amphiphile, *Chemical Communications*, 査読有, 50巻, 2014年, 12933-12936, 10.1039/C4CC04935G.

〔学会発表〕(計13件)

村山千明, 座間克也, 伊村くらら, 新藤斎, Ca²⁺, Mg²⁺への配位がもたらす pH 応答性界面活性剤の高次分子集合形態の制御, 日本化学会第96年会, 2016年3月25日, 同志社大学(京都府京田辺市)

小林孝博, 伊村くらら, 新藤斎, 刺激応答性長鎖アミン誘導体のラメラ構造を用いた金ナノロッドの回収と再分散, 日本化学会第96年会, 2016年3月25日, 同志社大学(京都府京田辺市)

秋元良裕, 伊村くらら, 新藤斎, 界面活性剤存在下でのマイクロ金結晶の溶解と再成長による異方形態制御, 日本化学会第96年会, 2016年3月27日, 同志社大学(京都府京田辺市)

Clara Imura, Zama Katsuya, Takahiro Kobayashi, Yoshiro Imura, Takeshi Kawai, Hitoshi Shindo, Recovery and Redispersion of Noble-metal Nanomaterials Using Stimuli-responsive Supramolecules of Zwitterionic Amphiphiles, 6th Asian Conference on Colloid and Interface Science, 2015年11月25日, アルカス佐世保(長崎県佐世保市)

伊村くらら, 波多野萌, 座間克也, 小林孝博, 刺激応答性界面活性剤との複合化による貴金属ナノ結晶の分離回収制御, 第66回コロイドおよび界面化学討論会, 2016年9月11日, 鹿児島大学(鹿児島県鹿児島市)

座間克也, 伊村くらら, 新藤斎, pH変化による分子集合転移を用いた有機色素の可溶化と分離回収機能の発現, 第66回コロイドおよび界面化学討論会, 2016年9月12日, 鹿児島大学(鹿児島県鹿児島市)

座間克也, 伊村くらら, 新藤斎, pHによる長鎖アミン誘導体を用いた有機・無機色材物質の可溶化と分離回収, 2014年色材研究発表会, 2014年10月23日, 名古屋市工業研究所(愛知県名古屋市)

小林孝博, 伊村くらら, 新藤斎, 刺激応答性を有する長鎖アミン誘導体を用いた金ナノ結晶の回収と再分散, 2014年10月23日, 名古屋市工業研究所(愛知県名古屋市)

Clara Morita-Imura, Moe Hatano, Yoshiro Imura, Takeshi Kawai, Hitoshi Shindo, pH-responsive transition of self-assembled structure for single surfactant system of zwitterionic amphiphile, 1st Asian Conference on Oleo Science, 2014年9月8日, ロイトン札幌(北海道札幌市)

伊村芳郎, 古川森也, 小澤健一, 森田くらら, 河合武司, 小松隆之, アルミナ担持ナノフラワーの調製と保護剤除去による触媒活性への影響, 日本油化学会第53回年会, 2014年9月9日, ロイトン札幌(北海道札幌市)

小林孝博, 伊村くらら, 新藤斎, 刺激応答性の長鎖アミン誘導体を用いた金ナノロッドの回収と再分散, 第65回コロイドおよび界面化学討論会, 2014年9月3日, 東京理科大学(東京都新宿区)

伊村くらら, 長鎖アミン誘導体による多重刺激応答材料の創製, 第65回コロイドおよび界面化学討論会, 2014年9月3日, 東京理科大学(東京都新宿区)

座間克也, 伊村くらら, 新藤斎, 長鎖アミン誘導体による銀ナノ粒子の回収と再分散, 第65回コロイドおよび界面化学討論会, 2014年9月3日, 東京理科大学(東京都新宿区)

〔その他〕

ホームページ

<http://www.chem.chuo-u.ac.jp/~surface/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

伊村 くらら (IMURA, Clara)

中央大学・理工学部応用化学科・助教

研究者番号: 60707107

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

新藤 斎 (SHINDO, Hitoshi)

中央大学・理工学部応用化学科・教授

河合 武司 (KAWAI, Takeshi)

東京理科大学・工学部工業化学科・教授

伊村 芳郎 (IMURA, Yoshiro)

東京理科大学・工学部工業化学科・助教