

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月20日現在

機関番号：17201

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23651065

 研究課題名（和文） 感温性高分子ゲル吸着剤を用いた液中ナノ粒子
の高度分離・回収・再資源化

 研究課題名（英文） Development of recovery process for nanoparticles in aqueous
solution using temperature-responsive copolymer gels

研究代表者

森貞 真太郎 (MORISADA SHINTARO)

佐賀大学・大学院工学系研究科・准教授

研究者番号：60401569

研究成果の概要（和文）：本研究では、感温性を有する *N*-isopropylacrylamide (NIPA) と正電荷を有する vinylbenzyl trimethylammonium chloride (VBTA) を共重合した感温性高分子ゲル (NIPA-VBTA ゲル) を吸着剤として用いることで、温度スイング操作による白金 (Pt) ナノ粒子の吸着分離実験を行った。その結果、NIPA-VBTA ゲルは 333 K でナノ粒子を吸着し、298 K に降温するとナノ粒子の一部を脱着することが分かった。

研究成果の概要（英文）：The adsorption and desorption behaviors of Pt nanoparticles in water for the temperature-responsive adsorbent have been investigated by the temperature-swing operation. As the temperature-responsive adsorbent, the copolymer gel composed of *N*-isopropylacrylamide (NIPA) and vinylbenzyl trimethylammonium chloride (VBTA) was employed. As a result, it was found that the NIPA-VBTA gel can adsorb Pt nanoparticles at 333 K and desorb some of pre-adsorbed nanoparticles at 298 K repeatedly by the temperature-swing operation.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境技術・環境材料

キーワード：リサイクル技術，感温性高分子，高分子ゲル，ナノ粒子，ナノリスク対策，吸着

1. 研究開始当初の背景

(1) ナノ粒子を中心としたナノ材料は、バルク状態とは異なる特異な性質を示すことから、その合成や特性評価に関する研究が盛んに行われている。しかし、ナノサイズになると特異な性質を発現するという事は、バルク状態では安全・無害であった物質も、ナノサイズでは生体へ悪影響を及ぼす可能性があるということである。近年、このようなナノリスクの懸念から、ナノ粒子の生体への影響に関する研究が盛んになる兆しを見せている。その一方でナノリスク対策、すなわちナノ粒子が環境へ流出することを防ぐため

に分離除去・回収するという視点に立った研究はほとんど行われていないのが現状である。今後、ナノテクノロジーが真に発展・普及していくためには、研究開発・リスク評価と同時に、リスク対策に関する研究も必要不可欠である。

(2) ナノ粒子の調整法は、バルクから小さくしていくことでナノ粒子を得る物理的手法と、金属塩や金属錯体のような前駆体からイオンを還元して原子とし、クラスターを経てナノ粒子へと成長させる化学的方法に大別される。化学的方法はさらに気相法(乾式法)

と液相法(湿式法)に分別される。物理的手法はトップダウンプロセスとも呼ばれ、比較的安価にナノ粒子を合成できるが、粒子の微細化と粒径の均一化に限界がある。それに対し、化学法、取り分け液相法は粒径の揃ったナノ粒子の合成に適しており、多くの研究・開発事例が報告されている。

(3) 多くのナノ粒子が溶液中で合成されているが、その粒径の小ささゆえ、ろ過法や遠心沈降法により液中からナノ粒子を分離除去することは容易ではない。また、凝集剤を用いた凝集沈殿法では薬剤の添加が水質汚染の一因ともなる。さらに、分離対象であるナノ粒子自体が高付加価値を有すことから、廃棄物としてではなく、再利用できる形でナノ粒子を回収できることが理想的である。

2. 研究の目的

これまで申請者は、温度に応じて吸着特性を制御できる感温性高分子ゲルを用いた溶液中からの芳香族化合物やタンパク質の吸着分離・回収に関する研究を行ってきた。そこで本研究では、それらの知見を生かし、感温性高分子ゲルを用いた溶液中からのナノ粒子の温度スイング吸着分離・回収システムの構築を目的とした。

モデルナノ粒子として、まずは白金 (Pt) ナノ粒子を考えた。Ptナノ粒子を合成する際には、一般的に保護剤として sodium polyacrylate等のアニオン性高分子が用いられるため、得られたPtナノ粒子は水溶液中で負に帯電している。従って、感温性高分子ゲル吸着剤としては、感温性を有する *N*-isopropylacrylamide (NIPA) と正電荷を有する vinylbenzyl trimethylammonium chloride (VBTA) を共重合したNIPA-VBTAゲルを考え、このNIPA-VBTAゲルによるPtナノ粒子の温度スイング吸脱着の実現を試みた。

3. 研究の方法

(1) Ptナノ粒子の合成

前駆体として K_2PtCl_4 、保護剤として sodium polyacrylate (SPA, 分子量2,100)、還元剤として H_2 ガスを用いた。 1.0×10^{-4} Mの K_2PtCl_4 水溶液50 mLにモノマー換算で0.1 MのSPA水溶液を0.5 mL加えた後、0.1 MのHCl水溶液を用いてpHを4.2に調整した。この溶液中に N_2 ガスを30分間通気し、さらに H_2 ガスを5分間通気した後、313 Kで12時間静置することでPtナノ粒子分散液を得た。反応後の溶液のpHを測定したところ3.7に変化していた。

(2) Ptナノ粒子の評価

透過型電子顕微鏡 (TEM) によって得られ

たPtナノ粒子の観察を行い、300個の粒径を測定した。また、Ptナノ粒子のゼータ電位(表面電位)をゼータ電位測定装置により測定した。

(3) 感温性高分子ゲルの合成

モノマーであるNIPAおよびVBTAと架橋剤である *N,N'*-methylenebisacrylamide を重合溶媒である dimethyl sulfoxide (DMSO) に溶解させた。ただし、モノマーの全濃度は4 Mとし、モル比(仕込み比)をNIPA/VBTA=95/5とした。また、架橋剤の濃度は0.1 Mとした。この溶液に重合開始剤である2,2'-azobisisobutyronitrileを0.002 g加え、容積が20 μ L、内径が0.92 mmのガラスキャピラリー中にて窒素雰囲気下、333 Kでラジカル重合を行った。24時間後、ガラスキャピラリーからゲルを取り出し、298 Kおよび333 Kの蒸留水で繰り返し洗浄することにより、未反応のモノマーを除去し、溶媒をDMSOから水に置換した。同様の操作によりNIPAのみからなるゲル(NIPAゲル)も作製した。

(4) 感温性高分子ゲルの評価

合成したNIPAゲルおよびNIPA-VBTAゲルのゼータ電位をゼータ電位測定装置により測定した。ただし、測定に用いたサンプルは、室温で膨潤したゲル(乾燥重量0.03 g)を湿潤状態のままメノウ乳鉢を用いて細かくすり潰し、0.1 MのHCl水溶液を用いてpH 3.7に調製した水溶液10 mLに分散させて行った。

また、水中およびPtナノ粒子分散液とpH, SPA濃度が等しい溶液(以下、SPA水溶液と呼ぶ)中におけるNIPAゲルおよびNIPA-VBTAゲルの膨潤度を次のようにして求めた。設定温度において、ゲルの直径 d を数時間おきに光学顕微鏡を用いて測定し、一定となったときの値をゲルの平衡直径 d とした。この直径 d と合成時のゲルの直径 d_0 (=0.92 mm)を用いて次式により膨潤度 r_s を算出した。

$$r_s = \frac{d}{d_0} \quad (1)$$

ただし、温度は293–343 Kの範囲を5 K間隔で昇温させた。また、SPA水溶液のpHは3.7であり、SPAの濃度は0.1 mMである。

(5) 感温性高分子ゲルによるPtナノ粒子の吸着実験

Ptナノ粒子分散液45 mLに乾燥重量で0.03 g相当のNIPAゲルまたはNIPA-VBTAゲルを投入したサンプルを、298 Kまたは333 Kの恒温水槽中で振とうし、任意の時間に2 mLサンプリングした。サンプリングした液に王水1 mLを加え、323 Kで16時間振とうを行うこと

で、Ptナノ粒子を溶解させ、誘導結合プラズマ発光分析装置を用いて溶液中のPt濃度を測定した。得られたPt濃度を用いて吸着量 q_n を次式より算出した。

$$q_n = \frac{V_0 C_0 - V_n C_n - V_s \sum_{n=1} C_{n-1}}{w} \quad (2)$$

ただし、 V_0 および C_0 は初期溶液量およびPtナノ粒子の初期濃度、 V_n および C_n は n 回目のサンプリング時における溶液量とPt濃度、 V_s はサンプリング量、 w は投入したゲルの乾燥重量である。

4. 研究成果

(1) Ptナノ粒子のTEM観察

Ptナノ粒子のTEM像をFigure 1に示す。また、TEM像から求めた粒径分布をFigure 2に示す。平均粒径は10.5 nm、CV (Coefficient of Variation) 値は13%であった。このように、単分散なPtナノ粒子を得ることができた。

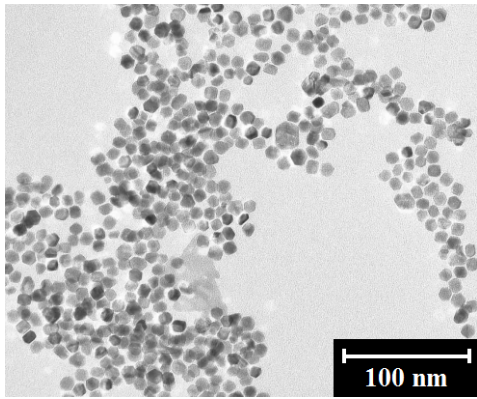


Figure 1 TEM image of Pt nanoparticles.

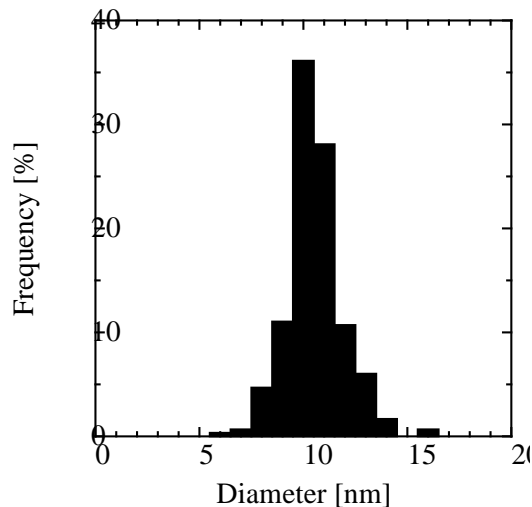


Figure 2 Size distribution of Pt nanoparticles..

Table 1 Zeta potentials of Pt nanoparticles, the NIPA and the NIPA-VBTA gel in aqueous solutions at pH 3.7 and 298 K.

Sample	Zeta potential [mV]
Pt Nanoparticle	-38.5
NIPA gel	2.6
NIPA-VBTA gel	30.3

(2) Ptナノ粒子および感温性高分子ゲルのゼータ電位

Ptナノ粒子、NIPAゲル、NIPA-VBTAゲルのゼータ電位をTable 1に示す。本研究では、Ptナノ粒子を合成する際の保護剤としてアニオン性高分子であるSPAを用いている。そのため、Ptナノ粒子のゼータ電位はいずれの温度でも負の値となった。一方、NIPAゲルはほぼ中性であり、カチオン性モノマーとの共重合体であるVBTA/NIPA-VBTAゲルのゼータ電位は正の値となった。これより、NIPA-VBTAゲルは負に帯電したPtナノ粒子を静電的に吸着できることが期待できる。

(3) 感温性高分子ゲルの膨潤度

293–343 KにおけるNIPAゲルとNIPA-VBTAゲルの膨潤度をFigure 3に示す。水中におけるNIPAゲルの膨潤度は、293–308 Kの範囲では温度が上昇するにつれて連続的に減少し、308 K以上の範囲では温度によらず一定の値となった。これは、NIPAゲルが306 K付近に相転移温度を有し、その温度を境に膨潤・収縮するという棋王の研究報告と一致する。また、NIPAゲルはSPA水溶液中においても水中とほとんど同じ膨潤・収縮挙動を示した。一方、水中におけるNIPA-VBTAゲルの膨潤度は、293–343 Kの範囲で温度上昇に伴っ

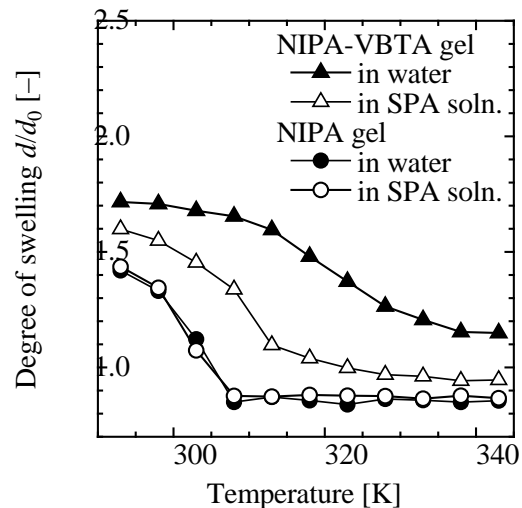


Figure 3 Swelling degrees of the NIPA and the NIPA-VBTA gels in water and SPA aqueous solution at 293–343 K.

で連続的に減少するが、320 K付近に変曲点を示した。このようにNIPA-VBTAゲルの膨潤度がNIPAゲルと比べて非常に大きくなったのは、VBTAの有する正電荷同士の静電反発のためだと考えられる。また、SPA水溶液中におけるNIPA-VBTAゲルの膨潤・収縮挙動は、水中のもの比べると、膨潤度が小さく、また変曲点も低温側にシフトした。これはSPA水溶液中のSPAとCl⁻がVBTAの正電荷を遮蔽し、反発を弱めたためだと考えられる。

(4) 感温性高分子ゲルによるPtナノ粒子の吸着挙動

298 Kおよび333 KにおけるPtナノ粒子吸着量の経時変化をFigure 4に示す。これより、いずれの温度においてもNIPAゲルはほとんどPtナノ粒子を吸着しないが、正電荷を有するNIPA-VBTAゲルは負に帯電したPtナノ粒子を吸着できることが分かる。また、NIPA-VBTAゲルによる吸着量は、298 Kよりも333 Kの方が大きな値となった。これは、333 KにおいてNIPA-VBTAゲルが収縮し、表面電化密度が高くなったためだと考えられる。

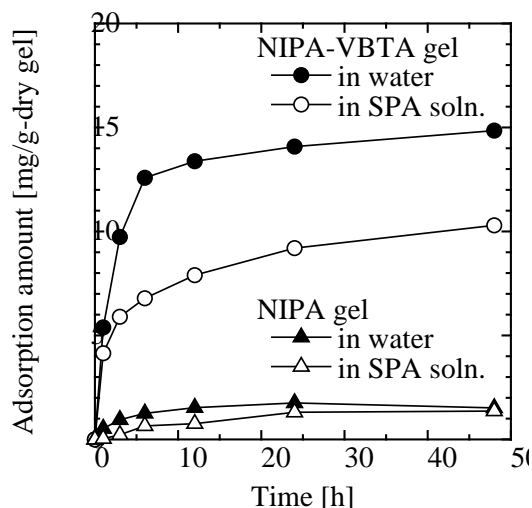


Figure 4 Amount of Pt nanoparticles adsorbed onto the NIPA and the NIPA-VBTA gels at 298 and 333 K, as a function of time.

Figure 4に示したように、NIPA-VBTAゲルによる298 Kと333 KにおけるPtナノ粒子の吸着量にある程度の差が見られたことから、NIPA-VBTAゲルを用いた温度スイング法によるPtナノ粒子の吸脱着実験を行った。得られた結果をFigure 5に示す。これより、NIPA-VBTAゲルは333 KでPtナノ粒子を吸着し、100時間後にこの溶液を298 Kにすると、速やかに吸着したPtナノ粒子の一部を脱着していることが分かる。もう一度、この溶液を333 Kにすると、再びPtナノ粒子を吸着し、298

Kにすると脱着した。このように、NIPA-VBTAゲルはPtナノ粒子を可逆的に高温吸着/常温脱着できることが分かった。

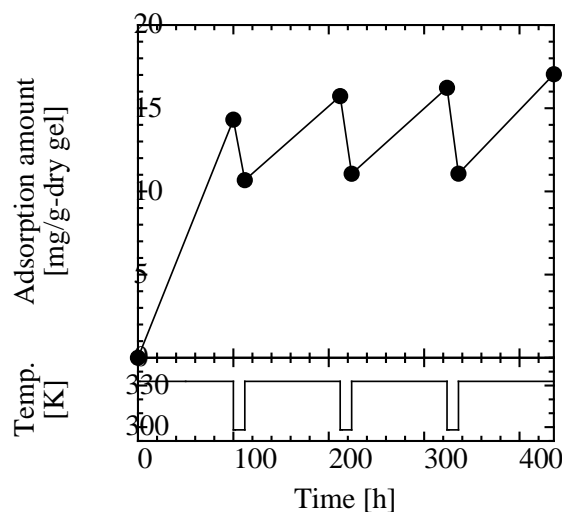


Figure 5 Time and temperature dependences of amounts of Pt nanoparticles adsorbed onto the NIPA-VBTA gel.

(5) まとめ

本研究では、感温性を有するカチオン性高分子ゲルにより、水溶液中のPtナノ粒子を高温で吸着し、降温することで吸着したPtナノ粒子を脱着することに成功した。しかし、このような温度スイング操作による吸脱着において重要な脱着量が吸着量の3割程度であったことから、感温性高分子ゲルの改良による脱着量の増大が今後の課題である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計3件)

① 前田悠介, 川喜田英孝, 大渡啓介, 森貞真太郎, 感温性高分子ゲルによるPd(II)の温度スイング吸着・分離, 第15回化学工学学生発表会, 2013年3月2日, 北九州市立大学

② 前田悠介, 川喜田英孝, 大渡啓介, 森貞真太郎, 感温性高分子ゲルによる貴金属イオンの温度スイング吸着, 第23回九州地区若手ケミカルエンジニアリング討論会, 2012年7月21日, 北九州八幡ロイヤルホテル

③ 森貞真太郎, 飯野秀章, 廣川能嗣, 中野義夫, 感温性高分子ゲルによる白金ナノ粒子の温度スイング吸着, 第25回日本吸着学会研究発表会, 2011年11月11日, 沖縄産業支援センター

6. 研究組織

(1) 研究代表者

森貞 真太郎 (SHINTARO MORISADA)

佐賀大学・大学院工学系研究科・准教授

研究者番号：60401569

(3) 連携研究者

新戸 浩幸 (HIROYUKI SHINTO)

京都大学・大学院工学研究科・講師

研究者番号：80324656