

貴金属材料の持続的な活用を目指した新しいナノ粒子回収の試み

伊村くらら^{*†}

^{*}お茶の水女子大学理学部化学科 東京都文京区大塚2-1-1 (〒112-8610)

[†] Corresponding Author, E-mail: imura.clara@ocha.ac.jp

(2018年5月10日受付, 2018年6月5日受理)

要 旨

貴金属からなるナノ粒子は、先端技術を牽引する光学材料や触媒材料として重要な役割を担っていくことが期待されている。しかしながらこれらは希少な有価資源でもあることから、その優れた特性を損なうことなく持続的に活用していくことも重要である。そこで貴金属ナノ粒子の高い機能性を保持したまま循環利用を目指す研究の一端として、界面活性剤を利用した新しい回収法を紹介する。pH応答性を示す界面活性剤C16CAを利用して、液中での粒子分散からゲル状分子集合体への吸着抽出までを可逆的に制御した例を示す。ナノ粒子の種々の特性が、界面活性剤の表面保護効果によって回収前後にわたって維持されることについても述べる。

キーワード：金、銀、ナノ粒子、界面活性剤、循環利用

1. はじめに

貴金属からなるナノ結晶は、すぐれた光学特性や磁気特性、触媒特性などを示すことから、近年幅広い分野から注目される先端材料の一つである。バラエティに富んだナノ結晶の高い機能性は、ナノ結晶のサイズや形態、元素組成といった要素に大きく依存してあらわれる¹⁾。たとえば、貴金属ナノ結晶においては、表面の自由電子の集団振動が光電場を受けることで局在表面プラズモン共鳴がもたらされ、特定波長の光を吸収する性質が知られている²⁾。この吸収光波長はナノ結晶の元素やサイズ、形に鋭敏に応じて変化する。球状金ナノ粒子が呈する赤色は、ローマ時代の古くからステンドグラスなどの装飾に用いられてきた。ロッド状形態のナノ結晶では、長軸由来の吸収がより長波長側であられることから、近年では近赤外光を選択的に吸収するナノ材料としても注目を集めつつある³⁾。また、これらを触媒として用いる場合にもナノ結晶表面の電子状態が大きくかわってくるのがわかっており、ナノ結晶の形態を制御する研究が盛んに行われてきている^{1,4,5)}。とくに、ロッド構造や樹状構造といった球状以外の異方形態をもつナノ結晶は、触媒活性が高く優れたナノ触媒になると見込まれている。たとえば、パラジウムナノ結晶を樹状ナノワイヤー構造とすることで、*p*-ニトロフェノールの水素化反応における触媒活性が球状ナノ粒子における場合と比べておよそ3倍に増大することを

報告している⁶⁾。さらに、パラジウムナノワイヤーをニッケルとの合金にすることで、7倍以上の触媒活性が得られる。

こういった優れた機能性を示す貴金属ナノ結晶は、これまでに数々の方法で合成されてきた。その中でも、液中で貴金属塩を還元して結晶成長と形態制御を同時に施す手法は、簡便かつ収率の高いナノ結晶合成法として盛んな研究が行われている^{7,8)}。この手法では、貴金属の表面保護剤でもある界面活性剤が、結晶核の形成やその後の成長段階においてはもちろんのこと、分散性の制御にも大きな役割を果たしている^{9,10)}。同質量の金属結晶について粗大なバルク結晶と小さな微粒子を比較すると、全体の表面積は微粒子でのほうが大きく、バルク結晶の系よりも表面自由エネルギーが高く不安定である。このために系全体の表面自由エネルギーを押し下げようと、表面積を最小化すべく球状の形をとる傾向がある。これは金属に限らず、水滴などの他の物質の表面においても同様である。さらに、面心立方格子 (face centered cubic ; fcc) 構造をとる金ナノ結晶では、表面自由エネルギーの最も低い (111) 面が安定であることから、球状ナノ粒子の主たる構成面は (111) 面となりやすい。そうした中で、界面活性剤が結晶表面に吸着するとセチルトリメチルアンモニウム塩のように (111) 面以外の特定の結晶面を安定化できることから¹¹⁾、より機能的な異方形態を導くうえで界面活性剤の利用はきわめて重要である。こうして得られたナノ結晶は、界面活性剤の表面保護効果により長期間にわたって分散状態を維持しやすいのが特徴である。また、合成段階での初期保護分子から高分子を含めたほかの保護剤への段階的な保護分子の置換も可能であり、表面修飾の幅が広いことから機能性ナノ粒子の応用範囲は広がってきた。

貴金属ナノ粒子の応用展開が進む中で一方、金をはじめとした貴金属ナノ材料は有価資源で構成されていることから、これらは循環利用していくことが望ましいと言える。一般的に、有価金属資源の回収には電解法などをとることが多い。しかし貴



〔氏名〕 いむら くらら
 〔現職〕 お茶の水女子大学 講師
 〔趣味〕 器楽
 〔経歴〕 2011年日本学術振興会特別研究員 (DC2)。2012年東京理科大学総合化学研究科博士後期課程修了。博士 (工学)。同年日本学術振興会特別研究員 (PD)。2013年中央大学理工学部助教。2017年お茶の水女子大学理学部講師。