

総説

J. Jpn. Soc. Colour Mater., 93 [7], 205-209 (2020)

水と有機溶媒への分散性を示す金ナノ結晶と結晶構造ごとの分離

伊村 芳郎^{*,†}・伊村 くらら^{**}・河合 武司^{*}

^{*}東京理科大学工学部工業化学科 東京都新宿区神楽坂1-3 (〒162-8601)

^{**}お茶の水女子大学基幹研究院自然科学系 東京都文京区大塚2-1-1 (〒112-8610)

[†] Corresponding Author, E-mail: imura@rs.tus.ac.jp

(2020年3月25日受付, 2020年4月14日受理)

要 旨

金はナノサイズまで小さくすることで、光学特性や触媒特性が劇的に変化する。この金ナノ結晶は保護剤を含む溶液中で金イオンを還元する手法によって、簡便に得ることができる。保護剤は、金ナノ結晶の溶媒に対する分散安定性や形状を制御するために、必要不可欠なものである。本総説では、保護剤として長鎖アミンC18AAを用いることにより付与される、pH応答性金ナノロッドの水およびクロロホルムへの分散性とその相間移動について紹介する。このpH変化に基づくナノ結晶の可逆的な相間移動手法を応用することで、ナノ結晶の結晶面構成に基づいた分離を行うことも可能である。そこで、C18AAを用いた金ナノ結晶の結晶構造ごと、結晶形状ごとの抽出分離の例についても解説する。

キーワード：金、ナノ結晶、pH応答性、相間移動、分離

1. 緒 言

金ナノ結晶は、表面プラズモン共鳴と呼ばれる特有の光吸収を示し、サイズや形態を変えることで赤や青、緑などのさまざまな色を呈しはじめる¹⁻³⁾。金ナノ結晶形状の変化は、色調に影響を与えるだけでなく、結晶表面の原子配列を制御することにもつながり、これによる触媒活性の大幅な向上さえも可能である³⁻⁵⁾。金ナノ結晶は、保護剤が存在する液中で金イオンを還元する液相法により、簡便に得ることができる¹⁻¹¹⁾。このとき、保護剤分子は金ナノ結晶表面に吸着あるいは結合し、溶媒と金ナノ結晶との界面自由エネルギーに影響を及ぼす。そのため、目的に合わせた適切な保護剤選定が肝要である。保護剤が果たす役割はいくつかあるが、最も重要なものは「金ナノ結晶の分散性向上」である。保護剤が存在しない場合には、金ナノ結晶は溶媒中で凝集融合してしまい安定に分散することはできないが、適切な保護剤を用いることで、分散できる溶媒の種類が劇的に拡張される。一般的には、水あるいは有機（非水）溶媒のいずれかへの分散性であることが多いが、応用の観点からは、水系と非水系溶媒の双方に分散できる金ナノ結晶の作製が理想的である⁸⁾。保護剤の二つ目の役割には、「金ナノ結晶

の形状制御能」が挙げられる。保護剤が形成する会合体を鋳型として利用することによって、あるいは金表面への結晶面選択的な吸着特性を用いることで可能となる⁷⁻¹²⁾。ここで結晶面選択的な吸着特性をもたせるために、しばしばアミノ基をもつ保護剤が選ばれる^{3,4,7-12)}。これは、アミノ基の金(111)面に対する吸着能が(100)面や(110)面に比べて低いためである¹²⁻¹⁴⁾。金(111)面への吸着能が低くなる理由には諸説あるが、(111)面上の金原子とアミノ基の結合間距離が長くなることによる(111)面上への保護剤の吸着エネルギー低下に起因すると考えられている¹³⁾。さらに、金ナノ結晶の特性はその形状や表面構造に強く依存するため、それらの条件が揃った金ナノ結晶を得ることが好ましい。このため、特定の金ナノ結晶のみを選択的に形成する手法のほか、望みの特性をもつ金ナノ結晶を分離回収する手法が必要とされる。そこで保護剤の三つ目の役割として、金ナノ結晶に対する「刺激応答性付与」が挙げられる。金ナノ結晶への刺激応答性付与を達成するには、保護剤自身に刺激応答性をもたせる必要がある。pH応答性を付与するには、弱酸のカルボキシ基や弱塩基のアミノ基をもつ保護剤を使用するのが、一般的である^{8,14-17)}。このような刺激応答性保護剤を用いることで、金ナノ結晶の溶媒間での移動（相間移動）や分散凝集状態を外部刺激に応じて制御することが可能になり、それにより金ナノ結晶の抽出分離や回収・再利用などももたらせる^{8,14-17)}。本総説では、最初に複数のアミノ基をもつC18AA (図-1 (a)、N-(2-アミノ-エチル)-3-[2-(2-アミノ-エチルカルバモイル)-エチル]-オクタデシル-アミノ}-プロピオンアミド)を用いたpH応答性金ナノロッドの水およびクロロホルム分散性とその相間移動について紹介する。次に、pH変化に基づく球状金ナノ粒子の可逆的な相間移動と、それを利用した結晶構造ごとのナノ結晶分離について説明する。最



〔氏名〕 いむら よしろう
〔現職〕 東京理科大学工学部 講師
〔趣味〕 軟式テニス
〔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)。2015年東京理科大学工学部助教。2019年より現職。

【図表について】電子ジャーナルサイト「J-STAGE」ではカラーでご覧いただけます。https://www.jstage.jst.go.jp/browse/shikizai-char/ja/