ナノ粒子の抽出化学

1　ナノ粒子およびその抽出

ナノ粒子（NPs）は，粒径が 1～100 nm 程度の物質であり，独特な特性を示し，幅広い領域で活用されている[1]．その一方で，近年，NPs 材料の回収・再利用などの観点から，コロイド分散する NPs を抽出する技術も大きな関心が寄せられている．また，環境中の希薄な NPs を調査するため，NPs を分析対象とした前段濃縮の需要も増えてきている．古典的には，NPs の抽出分離として遠心分離法やフィルタリングろ過法が知られている．しかし，NPs は高濃度になると凝集体の形成や形状が変化するなど，本来の性質・状態が失われる．NPs の抽出や濃縮では，凝集を回避することが不可避な課題であり，これを回避する方法として，近年，イオン液体や界面活性剤を利用した溶媒抽出法に基づく抽出法が報告されている．このミニファイルではその幾つかを紹介する．

2　イオン液体による溶媒抽出

イオン液体は，アニオンとカチオンから構成される塩で，強い静電的相互作用，低い蒸気圧，優れた熱安定性のため機能性溶媒として期待されている．NPs の分散媒としてイオン液体を利用する研究例だけでなく，NPs をイオン液体中へ抽出分離する研究例も多くある．例えば，Wei らは[2]，イオン液体を用いる金ナノ粒子（Au-NPs）と Au ナノロッドの抽出を報告している．彼らはイオン液体に 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate（[C_4MIM] [PF_6]）を用い，また，カチオン性界面活性剤の tetradecyltrimethylammonium bromide（TTAB）を添加して Au-NPs とともに攪拌することで，Au-NPs を形状や粒径を変えずに，水相からイオン液体相へ完全に移行させることに成功した．このようなイオン液体による抽出メカニズムは，NPs とイオン液体の静電的相互作用または疎水性相互作用によって説明されることが多い．この事例における抽出機構を図 1 に示す．NPs 表面に界面活性剤 TTAB の疎水基が結合し，プラスに帯電した親水基が水相側に向くことで水相では分散性を維持していると考えられる．イオン液体による抽出を行ったとき，[C_4MIM]$^+$と [PF_6]$^-$が NPs 表面を層状に覆うことで，ミクロでは帯電状態を保つため凝集を防ぐものの，マクロでは見かけ上，電荷を相殺できるため無電荷状の物質としてイオン液体相に抽出することができる．

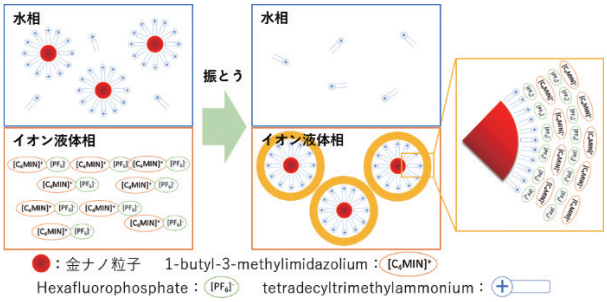

図 1　イオン液体による金ナノ粒子抽出

この事例からも分かるように，NPs のイオン液体相への安定した抽出は，ナノ粒子表面の帯電状態（ゼータ電位）が関係していることがわかる．

Au-NPs 以外にもカチオン性安定剤で被覆された CdTe-NPs のイオン液体抽出が報告されている[3]．また，チオール基を有するイオン液体を使用することで，Au-NPs 表面にイオン液体を直接配位させて，効率的に抽出した例もある[4]．

3　界面活性剤を用いた抽出

NPs の安定剤としてイオン性界面活性剤の利用，特に上述のようなカチオン性界面活性剤を利用する例が多い．対比して，NPs を抽出する場合には，非イオン性界面活性剤を利用する場合が多い（まだ例は少ないが両性イオン界面活性剤を用いる報告もある）．

一部の非イオン性界面活性剤には，曇点（cloud point, CP）と呼ぶ特徴的な相転移温度があり，水相に溶解している界面活性剤が CP を境に急激に溶解度が低下して界面活性剤が分離する現象がある．分離した相は，水に不溶な液体相（界面活性剤相）を形成し，水相に溶解していた溶質は界面活性剤（もしくはミセル）との親和性に応じて分離した相に抽出される．この抽出法を曇点抽出法（CPE）と呼ぶ．トリトン X-114（Tx-114，図 2）の場合，CP は 23 ℃ であり，CP 以上に加熱することで相分離する．

Liu らは[5]，Tx-114 を用いて様々な NPs 分散液（CdSe/ZnS，Fe_3O_4，TiO_3，Ag，Au，フラーレンおよびカーボンナノチューブ）の CPE を実施した．NPs は分散剤によって分散状態を保っている．すなわち，親水性となっているため NPs を溶媒抽出することは難しい．

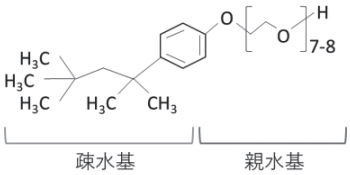

図 2　トリトン X-114 の構造式

同様に，抽出後，NPs が帯電状態を失うと凝集することが一般的であった．この報告によって，Tx-114 による保護が単分散を保ちつつ抽出できる因子であること，さらに，NPs の表面電位が抽出挙動に影響することを指摘している（図 3）．

CPE は，イオン液体による溶媒抽出と比較して，抽出相体積を微少量（数 μL）に制御できるため，高倍率濃縮が可能となる．この特徴を利用して CPE は，希薄な環境水中の NPs を高倍率濃縮するために活用されている．例えば，環境水中の NPs の人体・生態への影響が懸念されているが，それを正しく評価するためには，粒状や粒子径に影響を与えずに高倍率に濃縮する必要がある．Liu らは，環境水中（湖水，河川水）の Ag-NPs に対して Tx-114 による CPE を行った[6]．CPE は濃縮だけでなく，遊離の Ag イオンと Ag-NPs を識別するために利用されている[7]．すなわち，Ag イオンは CPE で抽出されず，その一方で，NPs は CPE で抽出されて分離できることを報告した．計測は誘導結合プラズマ質量分析計を利用しており，今後，CPE はイオン成分と NPs の分離にもさらに貢献できそうである．

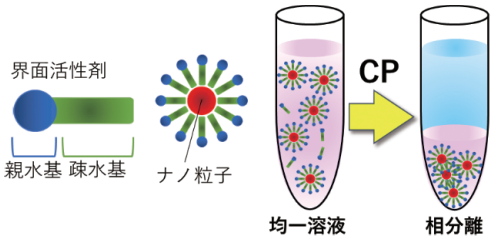

図 3　NPs の曇点抽出

4　界面活性剤による NPs のワンポット抽出

近年，溶液中に可溶するイオンから NPs を合成し，同時に抽出を行うワンポット抽出が報告されている．この方法は，可能な限り整った粒径の調整と高濃度な NPs 分散液の調製に役立つため，分析化学の素子としてだけでなく工業材料としても有益である．従来エマルジョン法なども知られているが，今回は界面活性剤の CPE を利用する方法を紹介したい．

一部の両性イオン界面活性剤（図 4：$C_{10}APSO_4$）は，先述した CP を有し相分離現象を生じるものがある．

特筆すべきは，先述の Tx-114 は低温で均一溶液，高温で相分離を引き起こすが，$C_{10}APSO_4$ はその逆である．この特性を利用して，NPs 合成と抽出をワンポットで行う抽出合成が報告された[8]．抽出メカニズムは，非イオン性界面活性剤と異なり，図 5 のようなナノ粒子表面と親水基の静電的相互作用による被覆が，提示されている[9]．

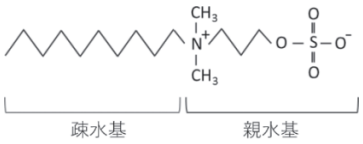

図 4　両性イオン界面活性剤（3-(decyldimethyl ammonio)-propyl sulfate，$C_{10}APSO_4$）

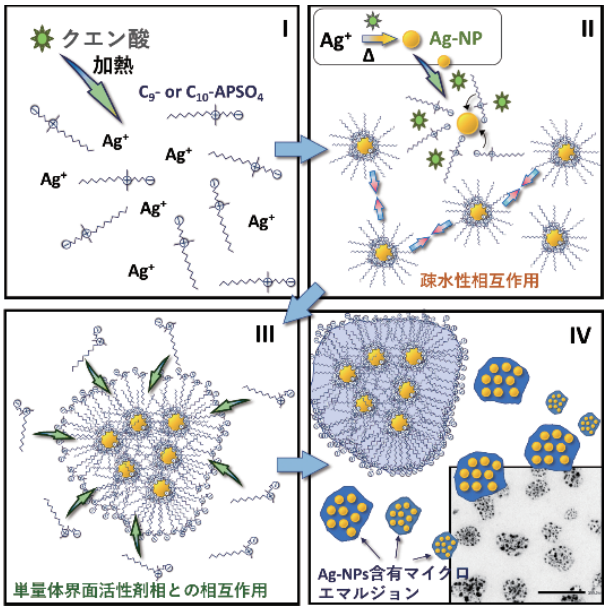

図 5　両性イオン界面活性剤による Ag-NPs 合成[9]

この方法は，合成後の NPs から界面活性剤を取り除く必要があり，実用性には課題が残っているが，粒径および粒状が整った高濃度 NPs が短時間で合成できるためメリットは大きく，今後の進展に期待が持てる．

5　おわりに

産業・学術の両面において，NPs の重要性やその位置づけは今後も大きくなると考えられる．NPs の分析技術の進展が今後の NPs の進展に直結することは予想に難くない．そのなかで，NPs の抽出分離技術の開発，ならびに，NPs と様々な化学物質との相互作用の創出は，NPs の新しい機能材料の開発や宇宙や深海・原子力分野をはじめとする広義の環境動態把握への貢献，さらには，医学などのセンシングの一助となりうる．

文　献

1) A. Henglein : *Chem. Rev.*, **89**, 1861 (1989).
2) G. T. Wei, Z. Y. Yang, C. Y. Lee, H. Y. Yang, C. R. C. Wang : *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 5036 (2004).
3) T. Nakashima, T. Kawai : *Chem. Comm.*, **12**, 1643 (2005).
4) H. Itoh, K. Naka, Y. Chujo : *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 3026 (2004).
5) J. F. Liu, R. Liu, Y. G. Yin, G. B. Jiang : *Chem. Comm.*, **12**, 1514 (2009).
6) J. F. Liu, J. B. Chao, R. Liu, Z. Q. Tan, Y. G. Yin, Y. Wu, G. B. Jiang : *Anal. Chem.*, **81**, 6496 (2009).
7) W. J. Wei, Y. Yang, X. Y. Li, P. Huang, Q. Wang, P. J. Yang : *Talanta*, **239**, 123117 (2022).
8) Y. Takagai, R. Miura, A. Endo, W. L. Hinze : *Chem. Comm.*, **65**, 10000 (2016).
9) T. Nakagawa, A. Hibara, W. L. Hinze, Y. Takagai : *RSC Adv.*, **10**, 34161 (2020).

福島大学共生システム理工学類　中川 太一
福島大学共生システム理工学類・
福島大学環境放射能研究所　高貝 慶隆