糖系界面活性剤逆ミセルを用いる 金属ナノ粒子のサイズ制御と高濃度合成

Size Controlled and Highly Concentrated Synthesis of Metal Nanoparticles Using Reverse Micelles of Sugar Surfactants

乗富 秀富

首都大学東京 都市環境学部 分子応用化学コース
〒192-0397
東京都八王子市南大沢 1-1

Hidetaka NORITOMI
Department of Applied Chemistry,
Faculty of Urban Environmental Sciences,
Tokyo Metropolitan University
1-1 Minami-Ohsawa, Hachioji, Tokyo 192-0397,
Japan

論文要旨：糖系界面活性剤は再生可能資源から創製され、生体適合性や生分解性を示す。また、糖系界面活性剤は優れた可溶性や分散性を発揮する。糖系界面活性剤であるショ糖脂肪酸エステルやアルキルグルコシドは有機溶媒中で安定な逆ミセルを形成することができるので、これらの界面活性剤からなる逆ミセルを反応場として金属ナノ粒子を合成することが可能である。本稿では、糖系界面活性剤の分子形状を選択することによる金属ナノ粒子のサイズ制御やワンポットで高濃度の金属ナノ粒子分散液を合成する方法について紹介する。

Abstract: Sugar surfactants are derived from renewable resources, and have biocompatible and biodegradable properties. Moreover, sugar surfactants exhibit good solubilization and dispersion. Since sucrose fatty acid esters and alkyl glucosides stably form reverse micelles in organic solvents, metal nanoparticles can be synthesized by using their reverse micelles as reaction fields. This paper introduces the size-controlled synthesis of metal nanoparticles by selecting the molecular shape of sugar surfactants, and the one-pot method of synthesizing metal nanoparticles at high concentrations.

Key words: sugar surfactant, reverse micelle, metal nanoparticle, size control, solid-liquid extraction

1 はじめに

近年、ナノテクノロジーの発展にともなって、各種産業における基幹材料としての金属ナノ粒子の需要がますます増加している¹⁾。バルク結晶に比べて電気的あるいは光学的、磁氣的、化学的に優れた金属ナノ粒子の特性はその形状とサイズに強く依存することが知られている。したがって金属ナノ粒子を精緻に合成するために、メカノケミカル法やアトマイズ法、ガス中蒸発法、スパッタリング法、ゾル-ゲル法などの金属ナノ粒子製造技術が開発されている。特に液相法（湿式法）の1つとして

有機溶媒中に形成された界面活性剤分子集合体である逆ミセル中のナノサイズの水滴をナノ粒子の形成反応場として利用する方法は、特別な装置が要らず、簡便かつ省エネルギー的であり、スケールアップも容易であるのでさかんに研究されている²⁾。従来、界面活性剤として化石資源由来のイオン性界面活性剤やノニオン界面活性剤を用いた逆ミセル法による金属ナノ粒子の合成がおこなわれている。

一方、バイオマス由来の糖系界面活性剤は優れた乳化能や分散能、気泡能、湿潤能を発揮することから、食品や化粧品、医薬品、農薬などの分野でさかんに用いられている³⁾。筆者らは、近年、糖系界面活性剤の1つであるショ糖脂肪酸エステル（SE）からなる逆ミセルを用

連絡者：乗富 秀富
E-mail : noritomi@tmu.ac.jp

いる液液抽出により目的タンパク質を原料水相から逆ミセル有機相へ高収率で抽出することができること、回収水相への後方抽出が容易なこと、さらに回収温度を制御することによりタンパク質を分離・濃縮できることを見出した⁴⁻⁶⁾。また、SE 逆ミセルは変性タンパク質に対して優れたリフォールディング（再生）機能を有することを実証した⁷⁾。さらに、アルキルグルコシド（AG）を用いる逆ミセル抽出により水質汚染物質である水溶性染料を水相から逆ミセル有機相へ高効率で抽出・除去できることを明らかにした⁸⁾。これらの研究から、糖系界面活性剤により形成される逆ミセルは分離場および形態形成場として有効であることがわかった。本稿では、糖系界面活性剤逆ミセルを金属ナノ粒子合成の反応場として用いるとき、糖系界面活性剤分子の特性を活用した粒子サイズの制御や高濃度合成について紹介する。

2 糖系界面活性剤逆ミセル

ショ糖脂肪酸エステルは、一般にショ糖エステルやシュガーエステル、SE と呼ばれており、ショ糖を親水基とし、食用油脂の脂肪酸を親油基とする非イオン性界面活性剤である（Fig. 1）⁹⁾。ショ糖脂肪酸エステルは、安全性が高く、食品用乳化剤として多くの食品に利用されている。ショ糖脂肪酸エステルのショ糖分子中には8つの水酸基があるので脂肪酸の1分子と結合させたモノエステル（1置換体）から脂肪酸の8分子と結合させたオクタエステル（8置換体）まであり、それぞれが異なる分子形状と幅広いHLB値（親水親油バランス）などの界面化学的特性を示す（Fig. 2）¹⁰⁾。モノエステルの分

Fig. 1 Structure of sucrose fatty acid ester.

子形状は親水基が底面となる円錐形であり、ジエステルとトリエステルは円柱形に近い。テトラエステル以上になると親水基に比べて疎水基側の底面の面積が相対的に大きくなる。

ショ糖脂肪酸エステルは非水溶媒中で逆ミセルを形成する⁴⁾。DK-F-110（SEのモノエステルとポリエステルの混合物）有機相と水相を接触させると Fig. 3 に示されるように界面活性剤濃度が10 g/L から有機相の含水量が増加した。したがって、この付近から逆ミセルが形成されると考えられる。

一方、アルキルグルコシド（AG）は糖類と高級アルコールから得られる非イオン性界面活性剤である（Fig. 4）。アルキルグルコシドは泡立ちや洗浄性に優れ、低刺激性でかつ生分解性も良好なことからトイレットリー分野で利用されている。アルキルグルコシド中の高級アルコールの鎖長を変えることによりアルキルグルコシドの特性を調整することができる。

アルキルグルコシドもまた非水溶媒中で逆ミセルを形成する¹¹⁾。*n*-ヘプチルグルコシド（AG7）有機相と水

Fig. 2 Molecular shape models of sucrose fatty acid esters.

Fig. 3 Dependence of water concentration in the organic phase containing DK-F-110 on the concentration of DK-F-110.

Fig. 4 Structure of alkyl glucoside.

Fig. 5 Dependence of water concentration in the organic phase containing AG7 on the concentration of AG7.

相を接触させたとき、界面活性剤濃度が 59 mM から有機相の含水量が著しく増加した (Fig. 5)。また、このような溶解度曲線の屈曲点を見かけの臨界ミセル濃度 (CMC) とすると、CMC はアルキル鎖長の増加とともに減少傾向を示した。すなわち、アルキルグルコシドはアルキル鎖長の長いものほどより高い逆ミセル形成能を有することが明らかとなった。

3 ショ糖脂肪酸エステル逆ミセルを用いたパラジウムナノ粒子の合成

金属ナノ粒子の合成における SE 逆ミセルの特性を検討するために、ガソリン自動車の排ガス中の有害成分を浄化する触媒などに用いられているパラジウムのナノ粒子の合成をおこなった。SE/*n*-ブタノール/イソオクタン系で塩化パラジウム酸 (H_2PdCl_4) 水溶液を可溶化した逆ミセル溶液とヒドラジン ($\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$) 水溶液を可溶化した逆ミセル溶液を混合することによりパラジウムナノ粒子が形成された (Fig. 6)¹²⁾。SE 系で形成されたパラジウムナノ粒子の粒径は逆ミセル溶液中の界面活性剤に対する水のモル比 W_o ($= [\text{H}_2\text{O}]/[\text{SE}]$) の増加とともにわずかに増加傾向を示した。

従来、逆ミセル法による金属ナノ粒子合成においてはサイズ制御パラメータとして主に W_o 値や原料濃度、反応温度に関して検討されている。一方、SE はエステル化度によりさまざまな分子形状と界面化学的特性を示すので、これらの特徴を生かしてパラジウムナノ粒子の合成をおこなった。その結果、SE 系で形成されたパラジウムナノ粒子の粒径が異なるエステル化度の SE の配合比率に強く依存することを見出した。パラジウムナノ粒子の調製に用いられた SE のモノエステル、ジエステルとトリエステル、テトラエステル以上の重量分率をそれぞれ x , y , z とすると合成されたパラジウムナノ粒子の粒径 d (nm) は以下の式で良好に相関することができた。

$$d = 6.364x - 2.28y + 15.866z \quad (1)$$

また、Fig. 7 は SE/*n*-ブタノール/イソオクタン系における SE の混合比率と合成されたパラジウムナノ粒子の粒径の関係を表したものである。相関式である (1)

Fig. 6 Transmission electron micrograph of palladium nanoparticles synthesized in DK-F-110 reverse micelles.

Fig. 7 Triangle graph on the relationship between the diameter of palladium nanoparticles and the composition of sucrose fatty acid esters.

式より、SEのモノエステルとテトラエステル以上のポリエステルは粒子サイズの増加に寄与し、ジエステルとトリエステルは粒子サイズの減少に寄与していることがわかった。SEの幾何学的な充てんの性質の観点からは、SEのエステル化度が高いものほど油中水滴型(W/O)マイクロエマルションの形成能が向上する傾向にある¹³⁾。したがって、SEのエステル化度と粒子サイズの間に一連の関係が予想されるが、反応物質を別々に可溶化した逆ミセル間の融合により反応が開始し、さらに生成した微粒子にSEが吸着しながら反応が進行するので、各過程におけるSEの分子形状がパラジウムナノ粒子の形成に複雑に影響を与える結果となった。

4 ショ糖脂肪酸エステル逆ミセルを用いた銀ナノ粒子の合成

金属ナノ粒子の合成におけるSE逆ミセルの効果をさらに検討するために、プリンテッド・エレクトロニクスにおける導電ペースト、さらに医療における感染症対策や食品衛生における食中毒対策、その他の抗菌・防臭のための抗菌材料として注目されている銀ナノ粒子の合成をおこなった。SE/*n*-ブタノール/イソオクタン系で硝酸銀(AgNO_3)水溶液を可溶化した逆ミセル溶液とヒドラジン($\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$)水溶液を可溶化した逆ミセル溶液を混合することにより速やかに銀ナノ粒子が形成された(Fig. 8)¹⁴⁾。SE系で形成された銀ナノ粒子の粒径はWo値($=[\text{H}_2\text{O}]/[\text{SE}]$)にほとんど依存しなかった。

一方、異なるエステル化度のSEの配合比率を変えることにより銀ナノ粒子の粒径が平均エステル化度の増加

Fig. 8 Transmission electron micrograph of silver nanoparticles synthesized in DK-SS reverse micelles.

Fig. 9 Effect of average esterification degree of surfactants on the size of silver nanoparticles synthesized in reverse micelles of DK-SS and DK-F-20W.

とともに減少することを見出した(Fig. 9)。SEの平均エステル化度 x と合成された銀ナノ粒子の粒径 d (nm)は以下の式で良好に相関することができた。

$$d = -3.0x + 19 \quad (2)$$

さらに、形成される銀ナノ粒子の粒子サイズに対する異なる種類の界面活性剤の混合効果を検討するために、界面活性剤としてSEモノエステル(DK-SS)とポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート(TW-80F)の配合比率を変えて銀ナノ粒子の合成をおこなった。SEモノエステルの配合比率の増加とともに銀ナノ粒子の粒径は増加した(Fig. 10)。SEモノエステルの重量分率 x と合成された銀ナノ粒子の粒径 d (nm)は以下の式で良好に相関することができた。

$$d = 8.6x + 6.7 \quad (3)$$

Fig. 10 Effect of composition of surfactants on the size of silver nanoparticles synthesized in reverse micelles of DK-SS and TW-80F.

以上より、幾何的形狀の異なった界面活性剤を用いることにより銀ナノ粒子の粒子サイズを効果的に制御できることが明らかとなった。

5 アルキルグルコシド逆ミセルを用いた銀ナノ粒子の合成

金属ナノ粒子の合成における糖系界面活性剤の効果をさらに検討するために、アルキルグルコシド (AG) を用いて銀ナノ粒子の合成をおこなった。AG/*n*-ブタノール/イソオクタン系で硝酸銀 (AgNO_3) 水溶液を可溶化した逆ミセル溶液とヒドラジン ($\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$) 水溶液を可溶化した逆ミセル溶液を混合することにより速やかに銀ナノ粒子が形成された (Fig. 11)¹⁵⁾。AG系で形成された銀ナノ粒子の粒径は W_0 値 ($= [\text{H}_2\text{O}]/[\text{AG}]$) にほとんど依存せず、たとえば W_0 値が5のときに合成された

Fig. 11 Transmission electron micrograph of silver nanoparticles synthesized in AG12 reverse micelles.

Fig. 12 Effect of alkyl chain length of surfactants on the size of silver nanoparticles synthesized in AG reverse micelles.

銀ナノ粒子の粒径は14 nmとなった。一方、より強力な還元剤として水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4) を用いると7.8 nmの粒径の銀ナノ粒子が得られた。また、SE系において還元剤の種類に対する粒子サイズの依存性は同様の傾向を示した¹⁴⁾。より強力な還元剤ほど核形成が促進されるので、最終的に得られる銀ナノ粒子の粒子サイズは減少すると考えられる。

一方、銀ナノ粒子の粒径に対するAGのアルキル鎖長の影響について検討したところ、8から12のアルキル鎖長で合成された銀ナノ粒子のサイズはほとんど変化しないことを見出した (Fig. 12)。

6 糖系界面活性剤逆ミセルを用いる固液抽出法による銀ナノ粒子の高濃度合成

従来の逆ミセルを用いる金属ナノ粒子の合成では、原料物質をあらかじめ水溶液として逆ミセルに可溶化させた後、反応を行う。また、逆ミセル法では合成された金属ナノ粒子の分散性がよく、特別な装置を必要とせず、スケールアップが容易である。しかしながら、反応場として働く逆ミセル内微水相 (water pool) の反応液単位体積当たりの割合が小さく、ナノ粒子の生産性に限界があった。そこで、金属ナノ粒子の生産性を向上させるために、所定量の固体原料を直接逆ミセル溶液に添加して逆ミセルを固液抽出に利用することにより金属ナノ粒子を合成する方法を新たに検討した。

微量の水を含むSE/*n*-ブタノール/イソオクタン溶液に硝酸銀 (AgNO_3) および水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4) を粉末状態で直接添加することにより銀ナノ粒子が形成され (Fig. 13)、本法で得られた銀ナノ粒子分散液は従来の逆ミセル法で得られたものに比べて遥かに濃厚であった (Fig. 14)^{16, 17)}。本法での銀ナノ粒子分散液は400 nm付近に銀ナノ粒子特有の表面プラズモン共鳴の波長ピークを示し、従来の逆ミセル法で得られた

Fig. 13 Transmission electron micrographs of silver nanoparticles synthesized in DK-SS reverse micelles by solid-liquid extraction method.

Fig. 14 Photographs of colloidal solutions prepared in DK-SS reverse micelles by (a) solid-liquid extraction method and (b) conventional method (injection method).

銀ナノ粒子分散液に比べておよそ 130 倍も濃厚であった。

反応温度が高くなるとともに銀ナノ粒子の粒径は大きくなり、銀ナノ粒子の表面プラズモン共鳴の波長ピークは高波長側にシフトした。一方、逆ミセルを構成する SE の平均エステル化度が大きくなると粒径が増加する傾向を見出した (Fig. 15)。すなわち、SE の平均エステル化度と粒径の関係において本法は従来の逆ミセル法と逆の傾向を示した。本合成プロセスでは固体反応物の液相への抽出過程が新たに導入されており、この過程がその後の合成過程に強く影響を与えるものと考えられる。

さらに、本法を微量の水を含む AG/*n*-ブタノール/イソオクタン系でおこなったところ、従来法に比べておよそ 220 倍濃厚な銀ナノ粒子分散液が安定に得られた (Fig. 16)¹⁵⁾。したがって溶剤系で高濃度の金属ナノ粒子を合成するために、本法は非常に有効な方法と考えられる。

以上、ショ糖脂肪酸エステルやアセチルグルコシドに

Fig. 15 Effect of average esterification degree of surfactants on the size of silver nanoparticles synthesized in reverse micelles of DK-SS and DK-F-20W by solid-liquid extraction method.

Fig. 16 Transmission electron micrograph of silver nanoparticles synthesized in AG12 reverse micelles by the solid-liquid extraction method.

より形成された逆ミセルの良好な可溶化能と銀ナノ粒子の優れた分散安定性が、このような高濃度の銀ナノ粒子の合成を可能にしたものと考えられる。

7 おわりに

本稿では、糖系界面活性剤と逆ミセル法を組み合わせることにより、ナノテクノロジーの基幹材料である金属ナノ粒子が合成できることを紹介した。糖系界面活性剤からなる逆ミセル溶液に原料水溶液を可溶化させることにより、パラジウムナノ粒子や銀ナノ粒子を簡便かつ安定に作製することができた。さらに、異なる界面活性剤の配合比率を変えることにより粒子サイズの制御が可能であった。この方法は、従来の逆ミセル法のサイズ制御

パラメータである W_o 値や原料濃度、反応温度ではサイズ制御しにくい金属ナノ粒子の合成にも有効と考えられる。また、従来の逆ミセル法は単位反応液体積当りの金属ナノ粒子の生産性に限界があったが、糖系界面活性剤逆ミセル溶液へ充分量の固体反応物を直接投入することにより固液抽出過程を経て濃厚な金属ナノ粒子分散液を容易に調製することが可能となった。このように糖系界面活性剤と逆ミセル法を組み合わせることにより、所望の粒径サイズの金属ナノ粒子の合成が可能となり、さらに従来の逆ミセル法では不可能であると思われていた金属ナノ粒子の高効率生産技術を開発することができる。糖系界面活性剤は再生可能な資源を原料として生産されたものであるため、糖系界面活性剤を用いて開発された技術は、持続可能な循環型社会に貢献するテクノロジーの一つとして大いに貢献することを期待する。

文 献

- 1) 小泉光恵, 目義雄, 中條澄, 新原皓一編, ナノマテリアルの技術, シーエムシー出版 (2001).
- 2) V. Uskoković, & M. Drofenik, *Surface Rev. Lett.*, **12**, 239-277 (2005).
- 3) 日本油化学会編, 界面と界面活性剤, 日本油化学会 (2005).
- 4) H. Noritomi, S. Ito, N. Kojima, S. Kato & K. Nagahama, *Colloid Polym. Sci.*, **284**, 604-610 (2006).
- 5) H. Noritomi, H. Kowata, N. Kojima, S. Kato & K. Nagahama, *Colloid Polym. Sci.*, **284**, 677-682 (2006).
- 6) H. Noritomi, N. Kojima, S. Kato & K. Nagahama, *Colloid Polym. Sci.*, **284**, 683-687 (2006).
- 7) H. Noritomi, T. Takasugi & S. Kato, *Biotechnol. Lett.*, **30**, 689-693 (2008).
- 8) H. Noritomi, S. Tamai, H. Saito & S. Kato, *Colloid Polym. Sci.*, **287**, 455-459 (2009).
- 9) シュガーエステル物語編集委員会編, シュガーエステル物語, 第一工業製薬株式会社 (1984).
- 10) 大友直也, 日本食品工学会誌, **4**, 1-9 (2003).
- 11) H. Noritomi, Y. Ishida, T. Yamada, H. Saito & S. Kato, *Adv. Nanoparticles.*, **2**, 366-371 (2013).
- 12) H. Noritomi, K. Kagitani, Y. Muratsubaki & S. Kato, *Colloid Polym. Sci.*, **287**, 795-799 (2009).
- 13) 大島広行, 分子間力と表面力 (第3版), 朝倉書店 (2013).
- 14) H. Noritomi, N. Igari, K. Kagitani, Y. Umezawa, Y. Muratsubaki & S. Kato, *Colloid Polym. Sci.*, **288**, 887-891 (2010).
- 15) H. Noritomi, S. Miyagawa, N. Igari, H. Saito & S. Kato, *Advances in Nanoparticles.*, **2**, 344-349 (2013).
- 16) H. Noritomi, Y. Umezawa, S. Miyagawa & S. Kato, *Advances Chem. Eng. Sci.*, **1**, 299-304 (2011).
- 17) H. Noritomi, Preparation of Highly Concentrated Silver Nanoparticles: Method Using Solid-Liquid Extraction by Reverse Micelles, LAP LAMBERT Academic Publishing, Saarbrücken (2012).