

研究室紹介 (2016年)

信州大学工学部物質化学科 コロイド・界面科学研究室



准教授 酒井 俊郎

信州大学 工学部 380-8553 長野市若里 4-17-1

Department of Materials Chemistry,
Faculty of Engineering, Shinshu University
Toshio SAKAI

Faculty of Engineering, Shinshu University, 4-17-1 Wakasato, Nagano 380-8553

E-mail: tsakai@shinshu-u.ac.jp

1. はじめに

当研究室は、文部科学省により進められていた若手研究者の自立した研究環境を整備するための事業として、科学技術振興調整費「若手研究者の自立的な研究環境整備促進」事業による若手研究者育成プロジェクトの支援により、平成19年度より信州大学工学部物質化学科でスタートしました。本年度で10年目を迎え、博士課程2年生1名、修士課程2年生4名、修士課程1年生3名、学部4年生6名の合計14名の学生と共に研究を進めています(図1)。

体・気体中に分散した系であり、“界面”とは、異なる性質の相(気体/液体、気体/固体、液体/液体、液体/固体、固体/固体)が接している境界面を意味します。つまり、“コロイド・界面化学”は様々な曲率を有する境界面(気体/液体、液体/液体、液体/固体)、材料、分散状態を取り扱う学問になります。“コロイド・界面化学”分野において中心的役割を担っているのが“界面活性剤”です。“界面活性剤”は我々の生活においても必要不可欠な材料です。例えば、“界面活性剤”は、食器用・衣料用洗剤、シャンプー・リンス、化粧品、塗料など、多くの生活用品に使用されています。また、金属加工、半導体、エレクトロニクス、プラスチック分野など多岐にわたり活用されています。そのため、“界面活性剤”の基礎的研究や“界面活性剤”を活用した様々な学術研究が進められています。それに対して、当研究室では、“界面活性剤”を使用しない“コロイド・界面化学”を展開しています。“界面活性剤”を使用しないことにより、これまで露わにされることがなかった液体/液体、固体/液体、気体/液体界面の本質を理解することができます。さらに、従来、“界面活性剤”の使用が必須と考えられていた材料創製においても、“界面活性剤”を使用しないことにより、材料自身の本質を見出すことができ、新しい材料創製概念を創出できるものと期待しています。以下に、“界面活性剤”を使用しない材料創製に関する当研究室の研究成果の一部を紹介します。また、界面活性剤、両親媒性分子・高分子を利用したナノ材料創製に関する研究成果の一部も紹介します。



図1. 信州大学工学部物質化学科酒井俊郎研究室メンバーと実験室の様子

当研究室は、“コロイド・界面化学”を基本とした基礎的な研究や材料創製技術の開発を行っています。まず、“コロイド・界面化学”について簡単に紹介します。“コロイド”とは、微細な粒子(液滴、固体粒子、気泡など)が固体・液

2. 研究概要

2.1 界面活性剤を一切使用しないエマルジョン(サーファクタントフリーエマルジョン)

“エマルジョン”とは、相互に溶解しない(難溶な)二つの液体(例えば、“油”と“水”)の一方が微細化して滴となりもう一方の液体に分散した系になります。つまり、“油”と“水”が共存している液体です。“油”と“水”は不仲を表わす代名詞であり、“油”と“水”はお互いに混ざり合いません。しかし、自然界には“油”と“水”が仲良く共存しているエマルジョンが存在します。例えば、牛乳です。牛乳は、脂肪(油)の微細な滴が水中に分散したエマルジョンです。これは、ガゼインなどのタンパク質が油滴を覆い、油滴を安定化(保護)しているからです。このような物質は“乳化剤(界面活性剤もその一部)”と呼ばれ、油と水の仲を取り持って、両者が共存した液体“エマルジョン”を作る

ことができます。すなわち、一般に、エマルジョンとは、“乳化剤（界面活性剤）”の助けを借りて、油滴が水中に、あるいは水滴が油中に分散した液体のことを言います。当研究室では、このような“乳化剤（界面活性剤）”を使用した従来の乳化技術に加えて、界面活性剤などの乳化剤を一切使用しない乳化技術および分散安定化技術の開発を進めてきました。その結果、異種の炭化水素（特に、短鎖炭化水素と長鎖炭化水素）の混合油を水中に分散すると、乳化剤（界面活性剤）を使用しなくても油滴のみが水中に分散した水中油滴型（Oil-in-Water; O/W）エマルジョン（サーファクタントフリーO/Wエマルジョンと命名）が長期間分散状態（1年間以上）を維持することを明らかとしました（図2）。すなわち、“油”が水中に分散している“油滴”を安定化できることを明らかとしました。界面活性剤などの乳化剤は水中に分散している油滴を外側から“保護”することによりエマルジョンを分散安定化しています。それに対して、油の混合によりエマルジョンが分散安定化されたことから、油滴の“内部構造”がエマルジョンの分散安定化に重要であることが明らかとなりました。現在は、食品分野で広く用いられている油中に水滴が分散した油中水滴型（Water-in-Oil; W/O）エマルジョンの分散安定化機構を解明するため、サーファクタントフリーW/Oエマルジョンの分散安定性について検討しています。

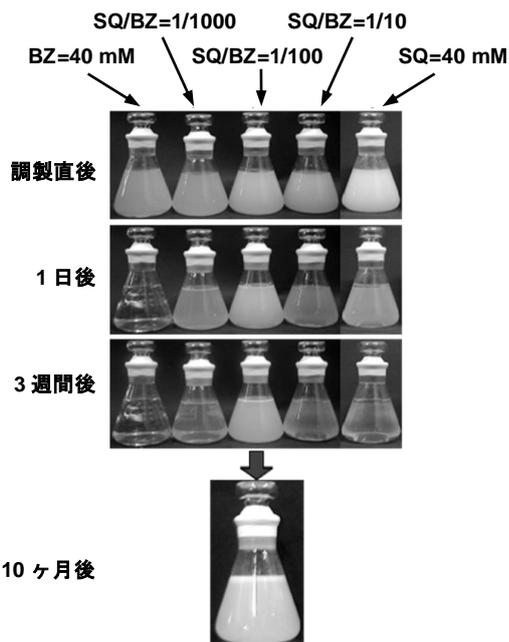


図2. ベンゼン（BZ）に少量のスクワラン（SQ）を混合することにより長期分散安定化を実現したサーファクタントフリーO/Wエマルジョン“油で油を乳化する！”

2.2 超音波を利用した金属ナノ粒子の水系合成

金属がナノスケールの微粒子（金属ナノ粒子）になると、バルク金属とは異なる特異的な物理的性質（光学、触媒、電気、磁気特性など）を発現します。この金属ナノ粒子の物理的性質は、金属ナノ粒子のサイズ・形状、空間配置に依存します。そのため、金属ナノ粒子のサイズ・形状、空間配置を精密に制御する技術の開発が進められています。一般に、金属ナノ粒子の湿式合成法では、金属イオンを還元剤（ホウ素化水素ナトリウム、ヒドラジンなど）により還元して金属ナノ粒子が合成されます。この金属ナノ粒子の湿式合成においても、界面活性剤などの保護剤は金属ナノ粒子のサイズ・形

状、空間配置を制御するために重要な役割を担っています。一方、当研究室では、保護剤および還元剤を一切使用しない金属ナノ粒子の水系合成法の開発に取り組んできました。その結果、超音波を利用することにより還元剤や保護剤を一切使用することなく金属ナノ粒子が水中で合成できることを見出しました。水へ超音波を照射すると水中に高温・高圧場（ホットスポット）が生成され、そのホットスポットにおいて水がラジカル解離（ $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}\cdot + \cdot\text{OH}$ ）します。ここで生成された水素ラジカル（ $\text{H}\cdot$ ）が金属イオンを還元して金属ナノ粒子が形成します。例えば、塩化金酸（ HAuCl_4 ）水溶液に超音波を照射した場合、水中に溶解している塩化金イオン（ $[\text{AuCl}_4]^-$ ）が水素ラジカル（ $\text{H}\cdot$ ）により還元されて金ナノ粒子が形成します（図3）。本手法で調製された金ナノ粒子は表面に保護剤が吸着していないことから、従来法で調製された金ナノ粒子とは異なる物性を発現するものと期待しています。

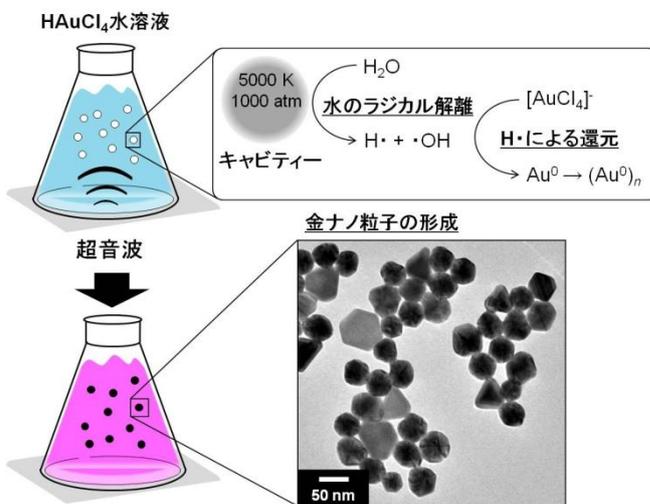


図3. 超音波を利用した金ナノ粒子の水系合成

2.3 超音波を利用した金属ナノコーティング

基材上への金属コーティング技術は、現代社会を支える基盤技術と言えます。また、電子機器の小型化・高性能化に伴い、微細な基材への金属コーティングの需要は一段と高まっています。この金属コーティング技術においても、保護剤やバインダーは金属被膜の均一性、基材と金属ナノ粒子の密着性の向上のために重要な役割を担っています。今後さらに小型化・高性能化が進めば、ナノレベルでの金属コーティング（金属ナノコーティング）技術や金属被膜の性能（例えば、電気伝導性、触媒活性）低下の要因となる保護剤（界面活性剤）やバインダーを使用しない金属コーティング技術が必要不可欠となります。そこで、当研究室では、前述した超音波を利用した金属ナノ粒子の水系合成法（図3）を利用して基材上への金属ナノコーティング技術の開発に取り組んできました。その結果、金属塩水溶液中に基材を浸漬し、超音波を照射するだけで基材上に金属ナノ粒子が集積し、金属ナノコーティングできることを見出しました。例えば、塩化金酸（ HAuCl_4 ）水溶液に球状ポリマー粒子を分散させて超音波を照射すると、保護剤、バインダー、還元剤を使用しなくても、球状ポリマー粒子上に10~20 nm径の金ナノ粒子が集積すること、すなわち、金ナノコーティングできることを明らかとしました（図4）。現在、金ナノコーティングに加え、パラジウムナノコーティングに成功しています。

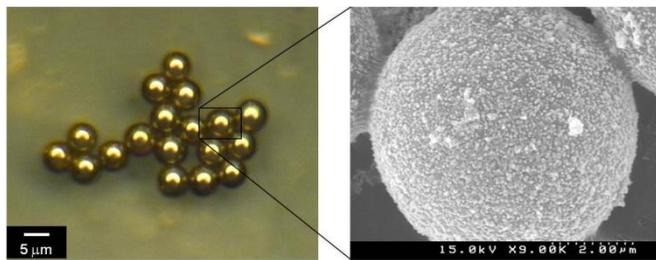
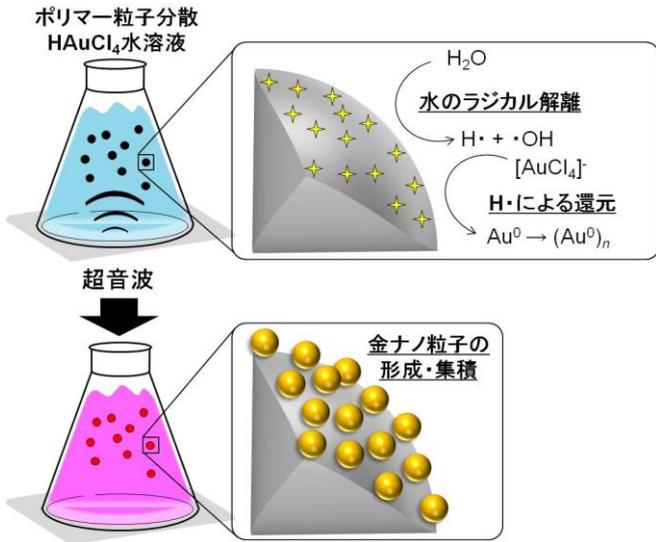


図4. 超音波を利用した金ナノコーティング

2.4 ポリエチレンオキシド-ポリプロピレンオキシドブロックコポリマーを用いた金属ナノ粒子の水系合成（ブロックコポリマー法）

“界面活性剤”は、一般に、エマルションの乳化剤や固体微粒子分散系の保護剤・分散剤として使用されています。一方で、当研究室では、2.1～2.3で紹介したように、界面活性剤などの乳化剤、保護剤を一切使用しないエマルションや金属ナノ粒子の調製技術の開発に取り組んできました。ここでは、界面活性剤を反応物（還元剤）として使用した金属ナノ粒子の合成について紹介します。ポリエチレンオキシド(PEO)-ポリプロピレンオキシド(PPO)から構成されるブロックコポリマーは、界面活性剤として多岐にわたり使用されていますが、当研究室では、このPEO-PPOブロックコポリマーが塩化金イオンの還元剤として作用することを見出しました（ブロックコポリマー法と命名）（図5）。すなわち、PEO-PPOブロックコポリマー水溶液と塩化金酸水溶液を混合すると、自発的に金ナノ粒子が析出します。

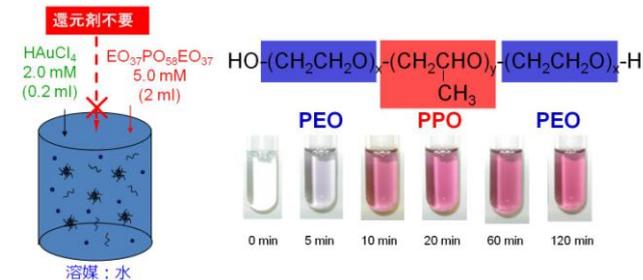


図5. ブロックコポリマー法による金ナノ粒子の合成

この結果をもとに、種々のブロックコポリマーを使用して金ナノ粒子の合成を検討しました。その中で、特に、末端にアミノ基を有するPEO-PPOブロックコポリマーを使用すると、水溶液中で樹状の金ナノ粒子が形成されることが明らかとなりました（図6）。

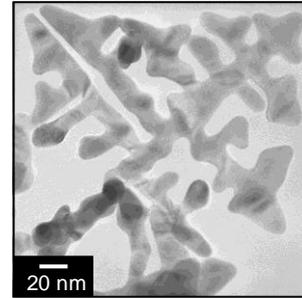


図6. アミノ基末端PEO-PPOブロックコポリマー水溶液中で形成された樹状金ナノ粒子の透過型電子顕微鏡像

2.5 金属酸化物ナノ構造体の水系合成と吸着剤として応用

ここでは、同様に界面活性剤が反応物として作用して、金属酸化物ナノ構造体を生成する例を紹介いたします。出発物質として酸化チタンの前駆体を、界面活性剤としてセチルトリメチルアンモニウムブロミド(CTAB)を使用して、両者の水溶液を混合すると、蜂の巣状（ヘキサゴナル状）の骨格を有する酸化チタンの構造体（チタニアナノスケルトン）を調製することができます（図7）。この蜂の巣の穴の中には、界面活性剤であるCTABが含まれているため、チタニアナノスケルトンにより水中に溶存している有害有機物を吸着・除去することができます。すなわち、チタニアナノスケルトンは、水中溶存有機化合物に対して有効な吸着剤として作用します。現在は、重金属イオンを吸着できるチタニアナノスケルトンの開発を進めています。

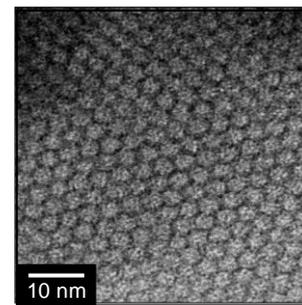


図7. チタニアナノスケルトンの透過型電子顕微鏡像

3. おわりに

我々の身の回りには多くの界面が存在します。界面の形成は、それぞれの相が異なる性質を有していることに起因しています。つまり、界面は互いに仲の悪いもの同士が接している接点になります。互いに仲の悪いもの同士をつなぐことにより、新しい世界が拓かれていきます。界面の本当の姿を明らかにすることにより、相と相、材料と材料をつなぐ新たな概念が創出できるものと信じています。さらには、異なる学術分野をつなぐことにより、新たな学術領域が創出できるものと期待しています。