

気相中に分散した色素 - 銀複合ナノ粒子の光反応による有機物被覆

(理研ナノ粒子) 工藤 聡, 折井 孝彰

【序】 金属ナノ粒子は触媒やセンサーなどの機能性材料として注目されているが、表面エネルギーが高いため凝集しやすく、単離しての取扱いが難しい。このナノ粒子の凝集を防ぐため、これまでに我々は、気相中に分散したナノ粒子をケイ皮酸ビニル(CAV)の光反応を利用して被覆する方法を開発して、これを用いて銀ナノ粒子を被覆した。また、本研究チームでは、ナノ粒子に任意の量の VOC (Volatile Organic Compound) を付着させる装置を開発して、ナノ粒子を無機 - 有機複合ナノ粒子を作成した²⁾。本研究では、これらの装置を用いて、被覆された色素 - 銀ナノ粒子を作成した。粒径の変化を調べることで色素が付着していること、および被覆されていることを確認した。質量スペクトルを測定することで粒子の組成を調べた。

【実験】 実験装置の概略を図 1 に示した。実験装置は、大きく分けて銀ナノ粒子生成部、色素付着部、被覆部、粒径分布測定部で構成されている。銀ナノ粒子は窒素雰囲気下で蒸発凝縮法を用いて作成した。銀ナノ粒子に VOC 付着装置を用いてクマリン 1(7-Diethylamino-4-methylcoumarin)を付着させた。クマリン 1 は 110 °C で加熱気化させてキャリアガス(N₂)で押し出して VOC 付着装置に導入した。クマリン 1 を付着させたナノ粒子を含むエアロゾルに 45 °C で気化させた CAV の蒸気を混合して、光反応管に導入した。HgXe ランプからの光をロングパスフィルター (>300 nm) で短波長の光をカットした後、光反応管に照射して光反応を誘起した。各状態での粒径分布を微型型電気移動度分級器(DMA)とファラデーカップを使用して測定した。また、DMA の透過粒径を固定して、透過した粒子を低圧インパクターでステンレス台に堆積させた。直接試料導入装置を備えた GC/MS で堆積させた粒子を構成する有機物質の質量スペクトルを測定した。

【結果と考察】 付着や被覆をおこなっていない銀ナノ粒子の粒径分布測定の結果を図 2(a)に示した。銀ナノ粒子のモード径 D_p は約 9 nm であった。次に、VOC 付着装置にクマリン 1 の蒸気を導入して銀ナノ粒子に付着させたときの結果を図 2(b)に示した。キャリアガスの流量は、0.60、1.00 L/min である。 D_p は、それぞれ約 18、22 nm であった。銀ナノ粒子にクマリン 1 が付着することで粒径が大きくなったと考えられる。クマリン 1 を付着させた銀ナノ粒子を含むエアロゾル(図 2(b))に CAV をキャリアガス流量 0.50 L/min で押し出して混合したときの結果を図 2(c) に示した。このとき、 D_p は約 2 nm 大きくなった。これは CAV がクマリン 1 の上にわずか

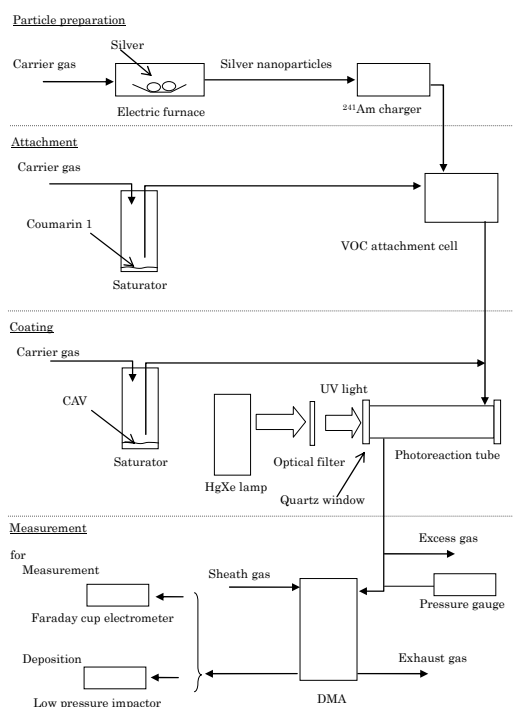


図 1 実験装置の概略

に吸着したためと考えている。次に、この状態で光を照射したときの結果を で示した。このときには、 D_p は約 30 nm となった。これは、クマリン 1 付着銀ナノ粒子が CAV の光重合物で被覆されたためと考えられる。

粒子の組成を確認するために質量分析をおこなった。約 9 nm の銀ナノ粒子を核として、クマリン 1 を付着させて約 28 nm とした。これを CAV 重合物で被覆して約 31 nm とした。DMA の透過粒径を 33 nm に設定して、透過したナノ粒子をステンレス台に堆積した。ステンレス台を直接試料導入装置のプロープに取り付けて GC/MS に導入して、室温から 50 までは毎分 5 、50 からは毎分 40 で昇温した。257 に加熱したときに得られた質量スペクトルを図 3(a)に示した。 $m/z = 188, 216, 231$ に強いピークが現れており、これらはクマリン 1 のピークと一致した。 $m/z = 216$ のイオンクロマトグラムを図 3(b)に実線で示した。また、CAV 被覆していないクマリン 1 付着銀ナノ粒子のイオンクロマトグラムも図 3(b)に破線で示した。被覆した粒子では約 260 、被覆していない粒子では約 50 でイオン強度が最も強くなった。これは、粒子表面が被覆されたことでクマリン 1 の気化が抑えられたためであると考えられる。これらのことから被覆されたクマリン 1 付着銀ナノ粒子を作成できたことが確認できた。このほかに付着したクマリン 1 の赤外吸収スペクトルも測定した。この結果については当日報告する。

【謝辞】本研究は、理化学研究所 産業界との融合的連携研究プログラム「ナノ粒子を対象とした測定技術の開発研究」および連携企業である株式会社島津製作所の支援の下でおこなわれた。

【参考文献】

- 1) 工藤, 折井, ナノ学会第 8 回大会講演予稿集, p180 (2010)他.
- 2) 工藤, 種池, 折井, 第 26 回エアロゾル科学・技術研究討論会論文集, p33(2009).

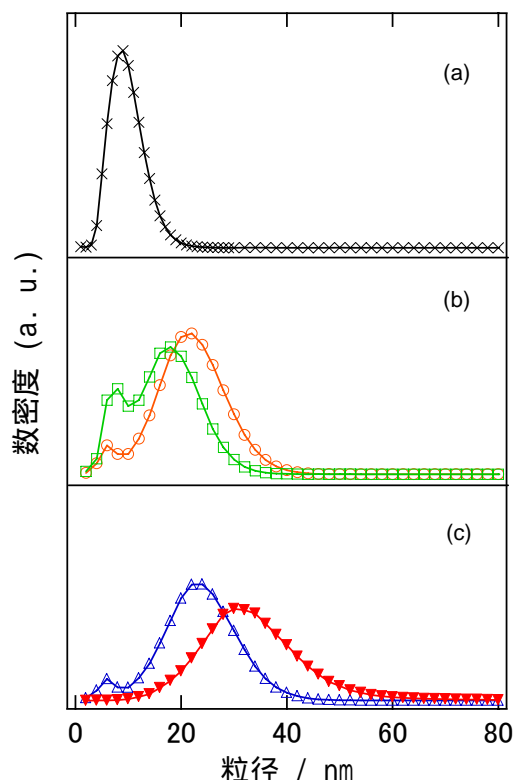


図 2 粒径分布の変化 (a)銀ナノ粒子, (b)クマリン 1 付着, (c)CAV 被覆

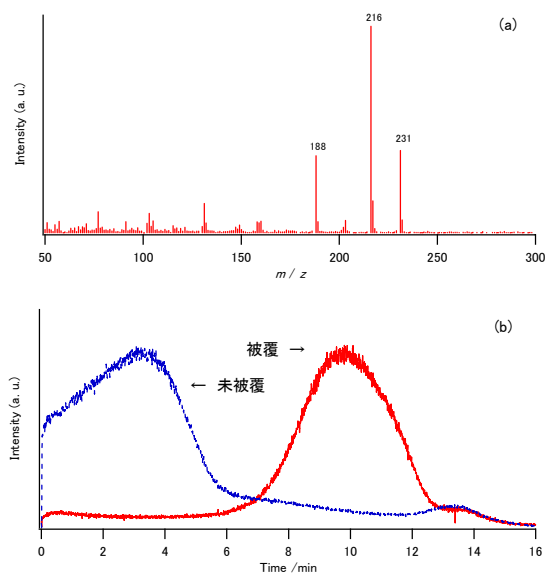


図 3 (a)堆積させたナノ粒子の質量スペクトル, (b)イオンクロマトグラム($m/z=216$)