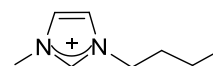


## スパッタによるポリエチレングリコール中への金ナノ粒子調製 ： 添加物および調製温度効果

(千葉大院・融合) ○加藤淳一、畠山義清、大西慧、西川恵子

【序】イオン液体をはじめとする低蒸気圧液体へのスパッタにより、液体中に金ナノ粒子を調製する手法が報告されている<sup>[1-4]</sup>。この手法では、簡便に副生成物のない金ナノ粒子を調製することができるため、新たな金ナノ粒子調製法として注目されている。当研究室では低蒸気圧液体の中でも、イオン液体、さらに室温で液体となる低分子量ポリエチレングリコール(PEG)に着目し研究を行ってきた<sup>[4,6]</sup>。PEGはイオン液体等と比べ安価であり、かつ水溶液中に調製される金ナノ粒子の安定化剤として用いられている物質である。これまでの研究から、金ナノ粒子の粒径がイオン液体、及びPEGの温度に依存する<sup>[5,6]</sup>ことが分かっている。今回、添加物として種々のイオン液体を加えたPEGへのスパッタにより金ナノ粒子調製を行い、粒径制御を試みた。得られた結果から、イオン液体のアニオン種・温度を変化させた場合の効果について議論する。

【実験】平均分子量 600 の PEG に対して、1-butyl-3-methylimidazolium ( $C_4mim^+$ )カチオンを有するイオン液体を 80 mM になるように添加した。用いたアニオン種は Fig. 1 に示した 4 種である。PEG の温度を 22 °C から 60 °C まで変化させ、アルゴンイオンスパッタリングを行った。得られた金ナノ粒子の粒径は小角 X 線散乱(SAXS)測定により同定した。また、紫外可視吸収分光測定、透過型電子顕微鏡(TEM)観察も行った。



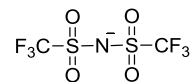
1-butyl-3-methylimidazolium



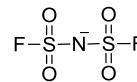
$BF_4^-$



$PF_6^-$



$TFSA^-$



$FSA^-$

Fig. 1 各添加イオン液体の構造

【結果・考察】スパッタにより調製された金ナノ粒子について、SAXS 測定より得られた散乱プロファイルにフィッティングを行い、粒径分布を導出した。PEG 中に  $C_4mim^+/BF_4^-$  を加え調製された金ナノ粒子の粒径分布を Fig. 2 に示す。PEG に添加物を加えずに調製された金ナノ粒子の分布よりも、粒径が小さく、分布幅が狭くなっている。

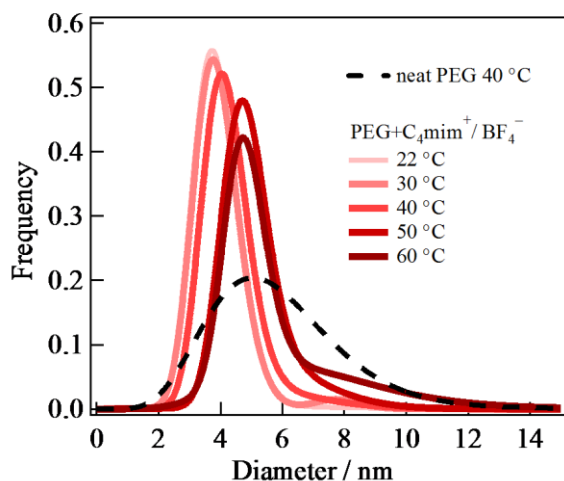


Fig. 2  $C_4mim^+/BF_4^-$  添加 PEG での粒径分布

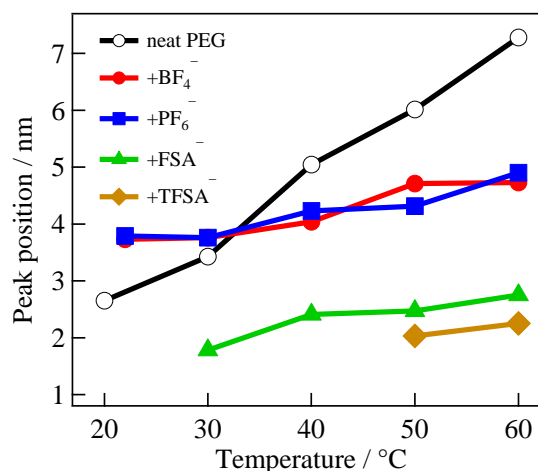


Fig. 3 温度によるピーク位置の変化

得られた粒径分布から、ピーク位置、及びピークの半値全幅を抽出した。同様にして他のイオン液体を加え、調製された金ナノ粒子のピーク位置を Fig. 3 に示した。イオン液体を加え調製した場合、PEG 単独の場合と比べ粒径が小さい。また、半値全幅の値は加えたイオン液体種でほぼ同程度であり、添加による減少が見られた。ピーク位置、および半値全幅がそれぞれ減少していることから、添加物により粒径分布が制御されているとわかる。

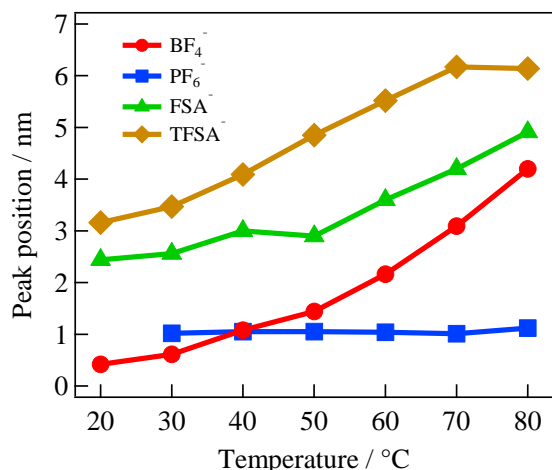


Fig. 4 neat なイオン液体へのスパッタにより調製された金ナノ粒子のピーク位置

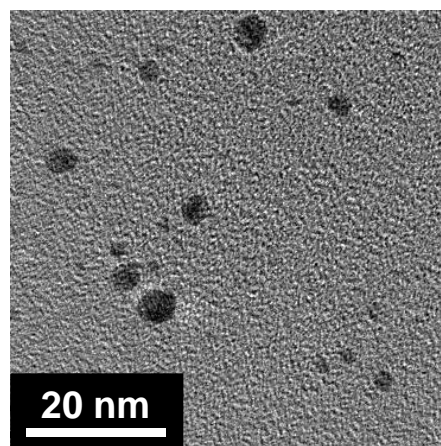


Fig. 5 C<sub>4</sub>mim<sup>+</sup> / TFSA<sup>-</sup> 添加 60 °C 調製金ナノ粒子の TEM 画像

これらのデータと比較するため、neat なイオン液体にスパッタを行い、得られた粒子のピーク位置を Fig. 4 に示した。この比較から、添加物として加えた場合の粒径変化はイオン液体単独の場合とは大きく異なることがわかり、粒径の序列が両方で逆の傾向にある。特に TFSA アニオンにおいては同温度の neat なイオン液体で調製されたものとは比べ、粒径が小さい。これらの粒径変化は添加したアニオンの求核性に起因すると考えられる。TFSA アニオンは PF<sub>6</sub> アニオンよりも高い求核性を示すため<sup>[7]</sup>、強く金ナノ粒子を保護する。C<sub>4</sub>mim<sup>+</sup> / TFSA<sup>-</sup> を添加し 60 °C で調製された粒子について TEM 観察を行ったが、粒子は球状であった (Fig. 5)。60 °C で調製された neat な PEG では異方性を持った粒子が見られるが<sup>[4]</sup>、TFSA アニオンを添加した際には、高い保護能のため金ナノ粒子を強く覆い、凝集・成長を防いだ結果として、球状粒子が得られると考えられる。

なぜ PEG 中でイオン液体の求核性の効果が強く表れるのかなど、まだ不明な点は多いものの、イオン液体添加により、これまでの我々の結果よりもさらに詳細な粒径制御が可能であることが明らかとなった。

#### 【参考文献】

- [1] T. Torimoto, K. Okazaki, T. Kiyama, K. Hirahara, N. Tanaka, S. Kuwabata, *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, 89, 243117.
- [2] H. Wender, L. F. Oliveira, A. F. Feil, E. Lissner, P. Migowski, M. R. Meneghetti, S. R. Teixeira, J. Dupont, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 7019.
- [3] Y. Shishino, T. Yonezawa, S. Udagawa, K. Hase, H. Nishihara, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 703.
- [4] Y. Hatakeyama, T. Morita, S. Takahashi, K. Onishi, K. Nishikawa, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 3279.
- [5] Y. Hatakeyama, M. Okamoto, T. Torimoto, S. Kuwabata, K. Nishikawa, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 3917.
- [6] Y. Hatakeyama, S. Takahashi, K. Nishikawa, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 11098.
- [7] M. J. Muldoon, C. M. Gordon, I. R. Dunkin, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **2001**, 2, 433.