

## 1P079

### ナノプロセッシングによる金ナノ粒子の成長過程とその加熱時間依存性

(千葉大院・融合科学<sup>1</sup>, 宇大院・工<sup>2</sup>)

○栗原 健太<sup>1</sup>, 森田 剛<sup>1</sup>, 上原 伸夫<sup>2</sup>, 西川 恵子<sup>1</sup>

【緒言】 粒径 2 nm 以下の金ナノクラスター水溶液に、熱応答性高分子であるポリ (N-イソプロピルアクリルアミド) (P-NIPAAm) を加え、加熱・冷却の過程を経ると、粒径数十 nm 程度まで粒子が成長することが上原らによって報告されている<sup>1)</sup>。この現象はナノプロセッシングと呼ばれ、還元剤を必要とせず、比較的簡便な操作で粒子を成長させることが可能であるため、新たな金ナノ粒子調製法としての利用が考えられている。また、粒径が小さく、可視部に吸収を持たない金ナノクラスターを、プラズモン吸収 (500 nm 付近の光吸収、赤色の呈色) を持つ大きさまで成長させることが可能であるため、現象自体のセンシング等への応用も期待される。

しかし、ナノプロセッシングのメカニズムを解明するための詳細な実験は現在のところ行われていない。そこで、本研究ではナノプロセッシングの加熱時間のみを変化させた試料を調製し、それぞれの試料に対して多角的な手法により、含まれているナノ粒子の総合的な評価を行い、機構解明の足掛かりとなることを目標とした。

【実験】 0.043 g-Au/Lの金ナノ粒子溶液をシリカゲルのカラムに通し、粒径2 nm以下の金ナノクラスターのみを含んだ溶液を調製した。スクリー管を五本用意し、それぞれの容器に上記の溶液1.5 mLと2 wt%のP-NIPAAm水溶液2.5 mLを加えた。湯浴を用いて全ての容器を同時に90 °Cに加熱し、加熱後10分経過毎に一本ずつ取り出した。取り出した容器は氷浴を用いて直ぐに冷却し、ナノ粒子の成長を停止させた。

調製した試料に対し、透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察、小角X線散乱 (SAXS) 測定、紫外可視 (UV-Vis) 吸収測定を行い、各試料中に含まれる金ナノ粒子の評価を行った。TEMはJEM-2100F (JEOL) を使用した。SAXSは高エネルギー加速器研究機構のPhoton FactoryにあるBL-15Aにて測定を行った。

【結果・考察】 図 1 は TEM 観察により得られた、試料中に含まれるナノ粒子の代表的な画像である。図 1(a)に示したような小さな粒子の集合体は加熱時間の短い試料中で観察され、加熱時間 40 分、50 分の試料中では確認されなかった。それに対し、図 1(b)に示したような形の整った大きな粒子は、加熱時間が長くなるにつれて多く観察された。

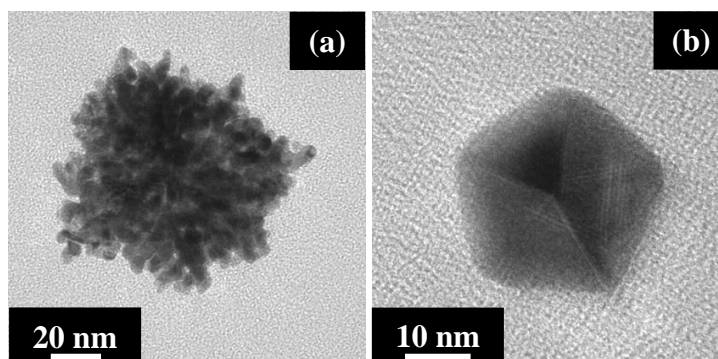


図1 試料中に含まれる代表的なナノ粒子のTEM画像  
(a)小さな粒子の集合体 (b)形の整った大きな粒子

この結果から、小さな粒子の集合体は成長の途中段階であり、この形態を経た後に形の整った大きな粒子へと成長していると考えられる。

得られた SAXS パターンに対しフーリエ変換を行い、実空間の情報を持つ距離分布関数 (DDF) を計算した。DDF からは各試料中に含まれる散乱体の最大長を求めた。加熱時間と最大長の関係を図 2 に示す。加熱時間が 10~30 分の試料に比べて、40 分、50 分の試料では最大長が減少している。この最大長の減少から、小さな粒子の集合体から形の整った大きな粒子へと変化する際に、小さな粒子同士が融合し、空隙や表面の凹凸が埋められたことが示唆される。

図 3 に UV-Vis スペクトルを示す。スペクトルを比較すると、加熱時間が長くなるにつれて、530 nm 付近の吸収が増大する傾向が見られた。また、加熱時間 10~30 分の試料では 700 nm 付近にピークが確認された。530 nm の吸収の増大は、融合してプラズモン吸収を持つ大きさまで成長した粒子の数が増加したことが主な要因であると考えられる。また、700 nm のピークは加熱時間の短い試料中でのみ観察されたことから、融合する前の、隣接した状態にあるナノ粒子の吸収によるものであると推測される。

以上の測定結果と、熱応答性高分子の加熱により広がったランダムコイル状態から縮んだグロビュール状へと相変化 (ランダムコイル-グロビュール転移) する性質から、ナノプロセッシングでは、図 4 に示したように、加熱により高分子の相転移が起こり、そこに金ナノクラスターが巻き込まれて集められ (①→②)、金ナノクラスター同士が融合し (②→③)、形の整った大きな粒子へと成長していると考えられる (③→④)。

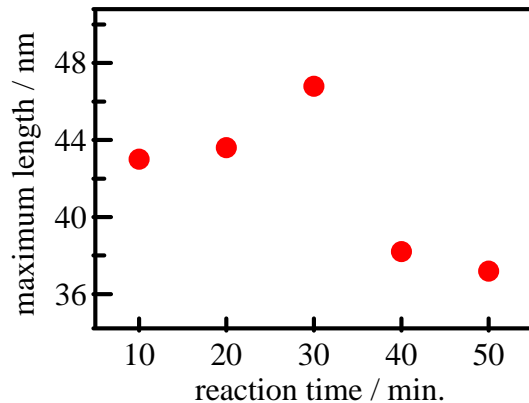


図 2 加熱時間と散乱体の最大長の関係

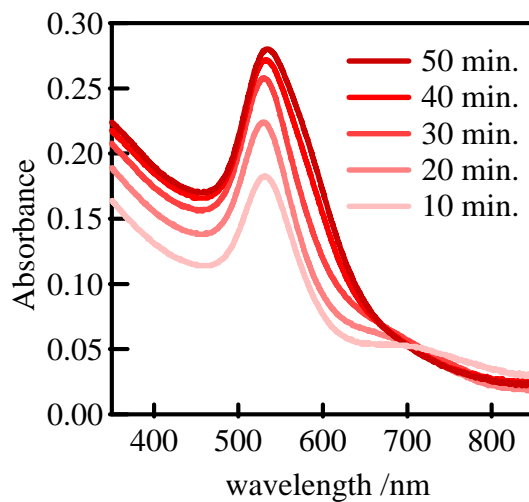


図 3 各加熱時間の UV-Vis スペクトル

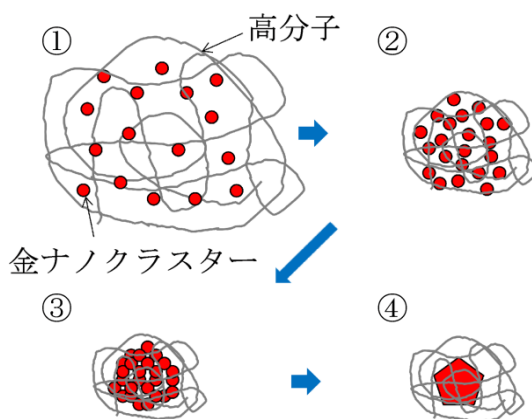


図 4 ナノプロセッシングの機構模式図