

2P068

液相レーザー蒸発法によるサイズ制御された 金ナノ粒子の生成とそのカーボンナノチューブ上への担持

(中大理工¹, 東大院総合文化², 中大理工³) ○遠藤貴裕¹, 真船文隆², 佐久間和子²,
西田直樹³, 田中秀樹^{1,3}

【序】金属は、数 nm の微粒子になると、バルク状態では見られないサイズ・形状に依存する物理的、化学的、光学的特性が現れる。特に、金ナノ粒子は、バルク状態では化学的に不活性であるが、3 nm 以下の極小ナノ粒子になるとアルコールの酸化反応に対して顕著な活性を示すことで知られている。こうした観点から、生成時のサイズ制御がとりわけ重要となってくる。また、こうして得たナノ粒子を担持しても、形状や粒子径に変化させないことも重要である。しかし、一般に担持体としてよく用いられるシリカ支持体などでは、電子顕微鏡による形状、粒子径測定を行う際には、電気伝導性の観点から表面全コーティングなど表面処理が必要となるため、担持したままの状態を観察するのは困難であった。そこで本研究では、極小金ナノ粒子を、電気伝導性に優れたカーボンナノチューブ(CNT)上に担持させることを試みた。具体的には、極小金ナノ粒子は、液相レーザー蒸発法によって作製した。また、これらナノ粒子の CNT 上への担持については、電子顕微鏡による直接観察、および溶液の吸収スペクトル測定による液中残存量評価の両面から検討した。

【実験】界面活性剤に Sodium Dodecyl Sulfate (SDS)を用いた。10⁻² M の SDS 水溶液中に設置した金板に対し、Nd:YAG レーザー基本波(1064 nm、10 Hz)を照射し金コロイド分散液を得た。さらに、この金コロイド分散液に Nd:YAG レーザー2 倍高調波(532 nm、10 Hz)を照射し、コロイド粒子の微小化を行った。また、あらかじめ CNT を SDS 水溶液中で超音波振とう法を用いて分散させ、この懸濁液をナノ粒子分散液に加えた。こうして得た沈殿物を Cu グリッドに滴下、乾燥させ走査透過型電子顕微鏡(STEM)にて観察を行った。さらに、ナノ粒子と CNT 懸濁液の混合溶液を遠心分離によって分離し、その上澄み溶液の吸収スペクトルを測定した。

【結果と考察】図 1 に、YAG レーザー2 倍高調波を照射して得られたナノ粒子分散液の吸収スペクトルと STEM 像を示す。図 1 (a)は、生成したナノ粒子の吸収スペクトルである。520 nm 付近に吸収が見られた。図 1(b)は、生成したナノ粒子の STEM 像である。形状は球形で、平均粒子径は、

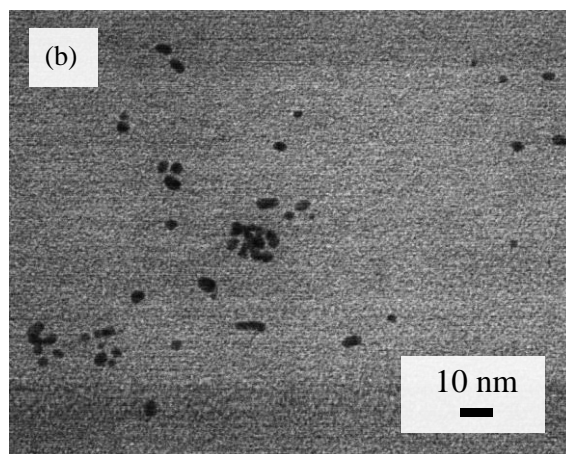
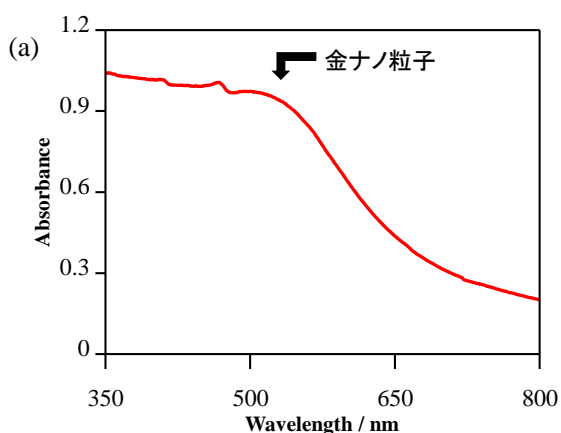


図 1 YAG レーザー2 倍高調波を照射して得られたナノ粒子分散液の吸収スペクトルと STEM 像
(a)ナノ粒子分散液の吸収スペクトル、(b)生成したナノ粒子の STEM 像

約 2 nm であった。金ナノ粒子の表面プラズモン吸収は 520 nm 付近に現れることと STEM 像から、レーザー照射によって金ナノ粒子が生成していることが示唆される。

さらに、生成した金ナノ粒子分散液に SDS 水溶液中で分散させた CNT 懸濁液を加えた。図 2 に、生成した金ナノ粒子分散液と CNT 懸濁液の混合分散液の STEM 像を示す。CNT 上に担持された金ナノ粒子が凝集せずに分布している様子が、表面処理をしなくても観察された。CNT 上の金ナノ粒子の形状は球形で、平均粒子径が約 2 nm であった。粒子径が 2 nm 付近の金ナノ粒子の分散液は、赤茶色を呈するが、さらに CNT 懸濁液を加えていくと、金ナノ粒子溶液の赤茶色が少しずつ失われていった。

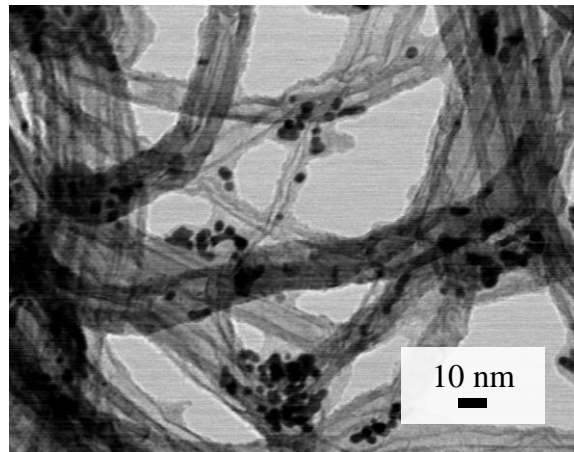


図 2 金ナノ粒子分散液と CNT 懸濁液の混合溶液の STEM 像

ここで、この混合溶液を遠心分離によって分離し、その上澄み溶液の吸収スペクトルを測定した。図 3(a)に、その上澄みの吸収スペクトルを示す。CNT 懸濁液を加えていくと吸収スペクトルの強度が減少した。これにより、溶液中のナノ粒子は、減少していると考えられる。また、図中の点線に示した 380 nm の吸収は、金濃度に依存し、金ナノ粒子の粒子径に依存しないことが知られている。そこで、この吸収から溶液中の金ナノ粒子の濃度を算出した。図 3(b)に、その上澄みの濃度変化を示す。CNT 懸濁液の加える量が増加すると溶液中の金ナノ粒子の濃度減少が確認できる。これは、混合溶液中で金ナノ粒子が CNT 上に担持されたためだと考えられる。以上の結果から、CNT 上へ金ナノ粒子を担持することが出来たと考える。また、CNT 上への担持は、ナノ粒子の形状や粒子径に影響を与えないと考えられる。

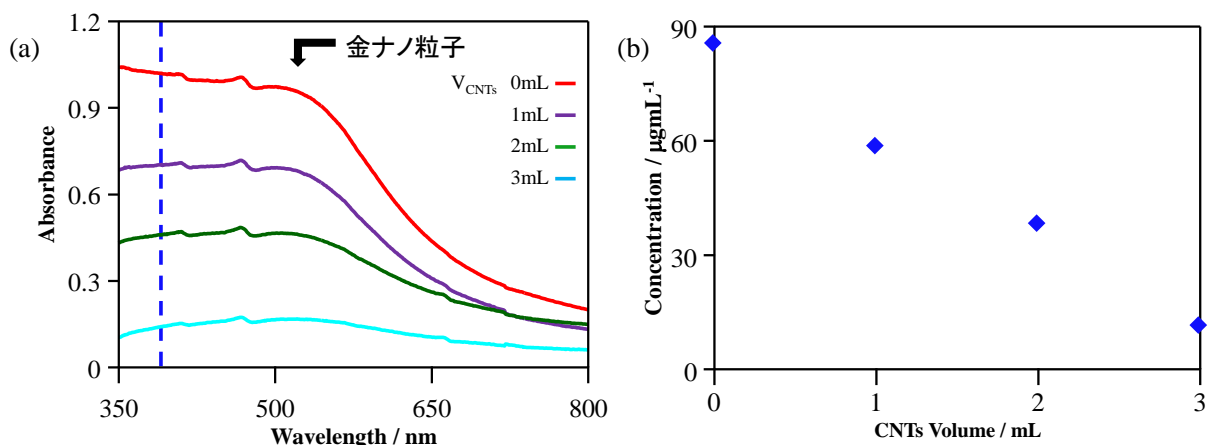


図 3 金ナノ粒子分散液に CNT 懸濁液を加えた混合溶液を遠心分離によって分離して得た上澄み溶液の吸収スペクトルとその濃度変化 (a)その吸収スペクトル V_{CNTs} ; 加える CNT 懸濁液、(b)380 nm の吸光度から得た上澄み溶液中の金ナノ粒子の濃度変化