

## 1P079

ナノプロセッシングを用いた金ナノ粒子の成長過程とその高分子濃度依存性

(千葉大学<sup>1</sup>, 宇都宮大学<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>

**Effect of polymer concentration on growth process of gold nanoparticles generated with "nano-processing"**

Kenta Kurihara<sup>1</sup>, Takeshi Morita<sup>1</sup>, Nobuo Uehara<sup>2</sup> and Keiko Nishikawa<sup>1</sup>

(Chiba Univ.<sup>1</sup>, Utsunomiya Univ.<sup>2</sup>)

【序】 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>。我々はこの現象をナノプロセッシングと呼んでいる。還元剤を必要とせず、比較的簡便な方法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方法としての利用が考えられている。また、粒径が小さく、可視光の吸収を持たない金ナノクラスターを、表面プラズモン共鳴 (波長 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、現象自体のバイオセンシング等への応用も期待される。

我々はこれまでに、ナノプロセッシングにおける加熱時間依存性について検討し、粒子成長のメカニズムに対する考察を行ってきた。本研究ではナノプロセッシングにおける高分子濃度依存性に着目し、金ナノ粒子成長と高分子濃度の相関について議論する。

【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 1.2 mL と 0.25、0.50、0.75、1.0、及び、2.0 wt% の P-NIPAAm 水溶液 2.0 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、50 分経過後に全て取り出した。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-6A 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、試料中に含まれる金ナノ粒子の代表的な画像である。図 1(a) に示したような小粒子の集合体は高分子濃度の低い試料中で多く観察され、濃度が高くなるにつれて減少する傾向が見られた。図 1(b) に示した形の整った大粒子は高分子濃度が高くなるにつれて多く観察された。これまでの研究から、小粒子の集合体は成長の途中段階であることが明らかになっており、TEM 画像から、高分子濃度の低い試料では粒子の成長が途中段階で止まっていることが示唆される。

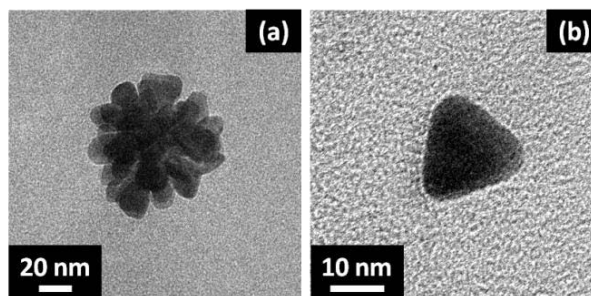


図 1 代表的なナノ粒子の TEM 画像  
(a)小粒子の集合体 (b)形の整った大粒子

SAXS のデータはフーリエ変換により、実空間の情報を持つ距離分布関数(DDF)へと変換し、考察を行った。図2にDDFプロファイルを示す。高分子濃度 0.50 wt%以下の試料では複数のピークやショルダーが見られ、破線で示した最大長が 10 nm 程度の成分が共通して見られた。それに対し、高分子濃度 0.75 wt%以上の試料では単一の成分のみが見られた。このことから、粒子成長の初期段階において、最大長が 10 nm 程度の粒子が形成されることが推察される。図中の矢印は  $P(r)$  が 0 を切る時の  $r$  の位置を示し、DDF においてその値は試料中に存在するナノ粒子の最大長を表す。高分子濃度 0.25~1.0 wt%の間では高分子濃度が高くなるにつれて最大長が増加し、高分子濃度 2.0 wt%では最大長が減少している。最大長が増加後に減少するという傾向は、小粒子集合体から形の整った大粒子が形成される際に、空隙や表面の凹凸が埋められたことが原因であると考えられる。

図3にUV-Vis スペクトルとその二次微分量を示す。スペクトルを比較すると、高分子濃度が高くなるにつれて、530 nm 付近の吸収が増大する傾向が見られた。また、高分子濃度 0.50~1.0 wt%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、表面プラズモン共鳴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 のピークは隣接した状態にあるナノ粒子の吸収によるものと推測される。二次微分量を比較すると、高分子濃度 2.0 wt%の試料でのみ 580 nm 付近に極小値が見られ、スペクトルにピークがあることが確認された。このピークは異方性のある大粒子に対応しており、高分子濃度 2.0 wt%の試料中には他の試料と比較して、最終段階である大粒子が多く存在していることが示唆される。

以上の結果から、高分子濃度の低い試料中には成長の途中段階である小粒子の集合体が含まれており、ナノプロセッシングでは高分子濃度が低くなるにつれて粒子の成長速度が低下していると推測される。また、DDF の結果より、最終段階の大粒子より小さな、粒径 10 nm 程度の途中段階が存在することが明らかとなった。

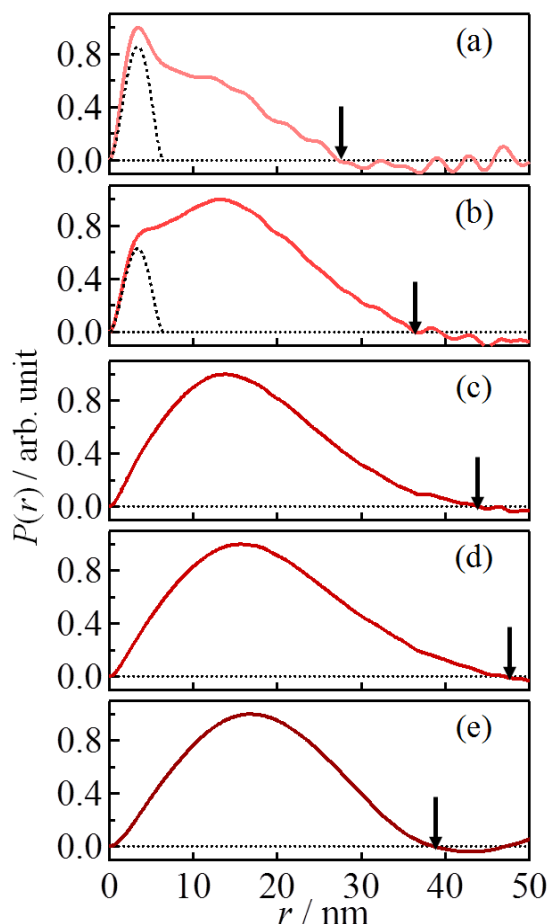


図2 各高分子濃度の DDF プロファイル  
(a) 0.25 wt% (b) 0.50 wt%  
(c) 0.75 wt% (d) 1.0 wt% (e) 2.0 wt%  
矢印は  $P(r)$  が 0 を切る時の  $r$  を示す

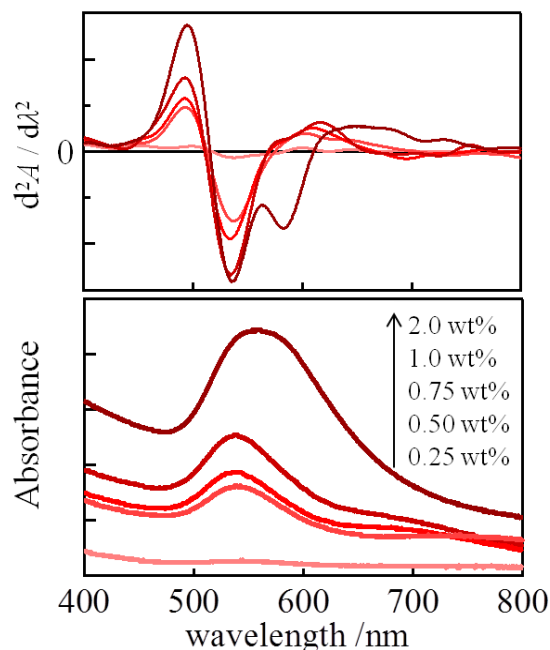


図3 各高分子濃度の UV-Vis スペクトルとその二次微分量