

イオン液体添加 PEG 中への金ナノ粒子調製における濃度・温度依存性

(千葉大院融合¹・日大文理²・慶応大文³)加藤淳一¹、畠山義清²、向井知大³、大西慧¹、西川恵子¹

Temperature and Concentration Dependence in Synthesis of Gold Nanoparticles onto Ionic Liquid Added Polyethylene Glycol

(Chiba Univ., Nihon Univ., Keio Univ.)

Jun-ichi Kato¹, Yoshikiyo Hatakeyama², Tomohiro Mukai³, Kei Onishi¹, Keiko Nishikawa¹

【序】金ナノ粒子の調製法として、アルゴンイオンスパッタリングにより低蒸気圧液体中に調製する手法が報告されている^[1-4]。最初にイオン液体を用いて報告された本手法は、副生成物のない金ナノ粒子を調製できることが利点である。我々のグループでは、イオン液体について研究^[5-7]するとともに、室温で液体である低分子量ポリエチレングリコール (PEG) 中への金ナノ粒子調製について報告した^[4]。本調製手法では調製時、および調製後の PEG 温度を変えることで粒径分布の制御が可能である。我々はより粒径の均一な粒子を得るため、添加物としてイオン液体、末端チオール化 PEG を加えての調製を試みてきた。

これまでの研究で、PEG 中への金ナノ粒子調製において、添加物種による粒径制御が可能であると判明した。しかし、その添加物種の濃度を変更した場合、粒径分布にどのような効果があるかについては明らかになっていない。今回、イオン液体および末端チオール化 PEG を添加し、スパッタ法による金ナノ粒子調製を行った。その際、濃度が粒径に与える効果について議論する。

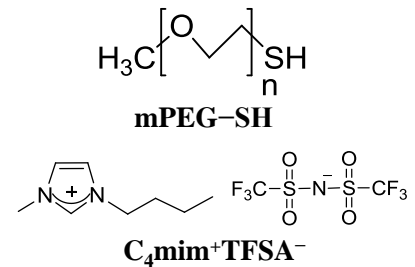


Fig.1 添加した安定化剤の分子構造

【実験】平均分子量 400, 600 の PEG に対して、末端にチオール基を有する PEG (平均分子量 566)、1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (C₄mim⁺TFSA⁻)を添加した。各添加物の構造は Fig. 1 に示した。mPEG-SH 濃度は 1.5, 5, 10, 20, 40 mM となるようにした。イオン液体濃度はイオン液体のモル分率を 0, 0.04 (80 mM), 0.25, 0.5, 1 とした。スパッタ後の

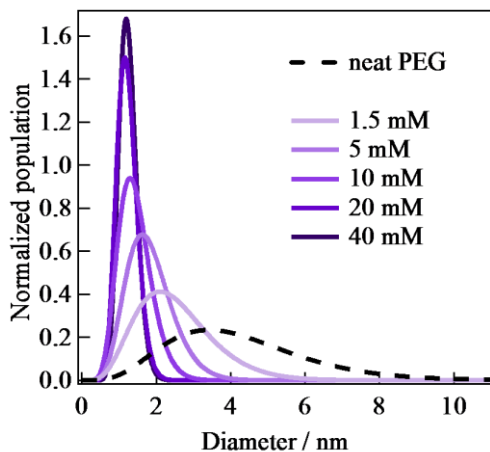


Fig. 2 mPEG-SH 添加 PEG 中に調製された金ナノ粒子の粒径分布

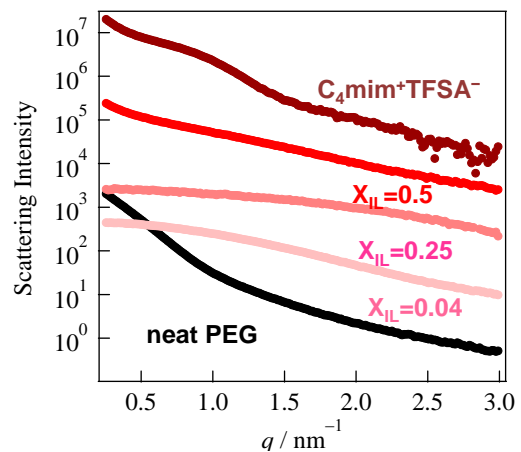


Fig. 3 各添加濃度における SAXS 散乱プロファイル

金濃度は約 40 mM であることが分かっている。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、透過型電子顕微鏡観察も行った。

【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。mPEG-SH の濃度を変えて得られた金ナノ粒子の粒径分布を Fig. 2 に示した。横軸が粒径、縦軸が粒子の割合を示しており、各面積は 1 に規格化されている。mPEG-SH 添加濃度を変えた場合には、添加濃度が增大するにつれ粒径が減少し、分布幅も減少していることがわかる。また、粒径分布は mPEG-SH 濃度 20 mM 以降、ほぼ同様の結果を示す。mPEG-SH を加えた場合、粒径は添加物濃度に伴い変化し、ある濃度で一定の粒径分布を得ることがわかる。

次に $C_4mim^+TFSA^-$ を加えて調製した際の結果を示す。Fig. 3 に 50 °C で調製した場合の各 $C_4mim^+TFSA^-$ 濃度における散乱プロファイルを示した。横軸は散乱パラメータ q の大きさ、縦軸が散乱強度であり、見やすいように各散乱プロファイルを定数倍して表示した。散乱プロファイルに濃度による変化があり、特に小角側での強度の変動が見られる。 $C_4mim^+TFSA^-$ モル分率 0.04(80 mM) であっても neat な PEG と比較しプロファイルが大きく変わっており、小角側の強度が低下している。これは粒子サイズの減少を示している。また、mPEG-SH を添加して調製した場合、粒径分布はある濃度以降変化しないのに対し、 $C_4mim^+TFSA^-$ 濃度を変えて調製した場合、モル分率 0.04(80 mM) 以降も散乱プロファイルの変化があり、粒径分布は mPEG-SH 添加の場合と異なり一定でないと思われる。さらに、モル分率 0.5 で調製した場合においても、 $C_4mim^+TFSA^-$ 単独の場合とプロファイルが異なることから、添加に伴い $C_4mim^+TFSA^-$ が粒径に与える効果に変化していると示唆される。

このイオン液体単独とは異なる安定化効果は、PEG 鎖とイミダゾリウムカチオンとの相互作用^[8]に起因すると予想される。イオン液体中での金ナノ粒子は、アニオンと金表面の相互作用、およびカチオンとアニオンの相互作用により、安定化されていると考えられる。本条件ではカチオンが PEG 鎖とも相互作用をしている結果、アニオンの金ナノ粒子を安定化する効果が、イオン液体単独に比べて増大したと考えられる。

mPEG-SH および $C_4mim^+TFSA^-$ の PEG 添加効果において、顕著な粒径制御効果が明らかとなった。しかし、これら 2 つの濃度効果は変化の様子が大きく異なる。講演では更なる濃度効果解明のため、アニオンを変更した $C_4mim^+BF_4^-$ についても議論する。

[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]Y. Hatakeyama, K. Onishi, K. Nishikawa, *RSC Adv.*, **2011**, 1, 1815.

[8]S. Luo, S. Zhang, Y. Wang, A. Xia, G. Zhang, X. Du and D. Xu, *J. Org. Chem.*, **2010**, 75, 1888.