

3P027 スパッタ法によるポリエチレングリコール中への 金ナノ粒子調製における末端置換基効果

(千葉大院・融合¹、日大・文理²)

○木村聡志¹、畠山義清²、十代健²、森田剛¹、西川恵子¹

Effects of terminally functionalized PEGs on formation of gold nanoparticles in sputter deposition technique

(Chiba University¹, Nihon University²)

Satoshi Kimura¹, Yoshikiyo Hatakeyama², Ken Judai², Takeshi Morita¹, Keiko Nishikawa¹

【序】金ナノ粒子(AuNP)はバルクの金属とは異なった性質を示し、その特徴的な光学的性質、触媒能などは次世代材料として注目されている^[1]。我々はこれまでに AuNP 調製法として、アルゴンイオンスパッタリングを、ポリエチレングリコール(PEG)に適用した手法を報告している^[2,3]。本研究では、この PEG を捕獲媒体としたスパッタ法において、片末端にメトキシ基、反対側にアミノ基、イミダゾリウム塩を有する PEG(mPEG-NH₂, mPEG-mIm⁺Cl⁻)を安定化剤として添加し、粒径制御を試みた。粒径に与える効果として、添加物の違い、添加濃度、温度の影響について検討した。さらにその結果を、これまでに報告されている neat な PEG^[3]の場合や、メトキシ基とチオール基を有する PEG(mPEG-SH)^[4]の添加効果と比較し、その違いを議論する。

【実験】mPEG-NH₂および mPEG-mIm⁺Cl⁻の添加濃度は 1.5、5、10、20、40 mM とした。最大で 40 mM としたのは、PEG 中に調製した試料において、原子としてみた場合の金濃度、40 mM と一致させるためである。実験に用いた PEG は前処理として、10⁻² Pa において 24h 乾燥させた。その後、PEG 2 ml に対してスパッタリング装置 SC-704(サンヨー電子)により、30、40、50、60、70、80 °C でそれぞれ試料調製を行った。調製した AuNP の粒径、および粒径分布を得るために、小角 X 線散乱(SAXS)測定を、NANO-Viewer (Rigaku)を用いて行った。さらに、光学的特性を評価するため、U-3900H (HITACHI)を用いて、紫外可視吸光光度測定を行った。PEG の吸湿性を考慮し、実験操作は全てアルゴン雰囲気下で行った。

【結果・考察】Fig. 1 に、温度を 30 °C と固定し、mPEG-NH₂の添加濃度を変化させてスパッタを行った紫外可視吸収スペクトルを示した。プラズモンバンドを比較するため 300 nm で規格化した。40 mM を除き、添加濃度が高いほどピーク強度が小さく、より小さな AuNP が調製されていることが分かる。また、添加濃度 10、20 mM においては、SPR はピークではなくショルダーとして表れていることから、この添加濃度で調製した AuNP の粒径は 2 nm 前後であることが示唆される。40 mM 添加試料だけが系統的に変化しなくなるのは、mPEG-NH₂の添加濃度が高くなると、水素結合の影響が強くなり、粘度が増大しているためであると考えられる。溶液の粘度が増大すると、液体表面近傍において粒子同士が会合しやすくなり、分布幅が増大、プラズモン吸収を示す粒子が増加すると考えている。

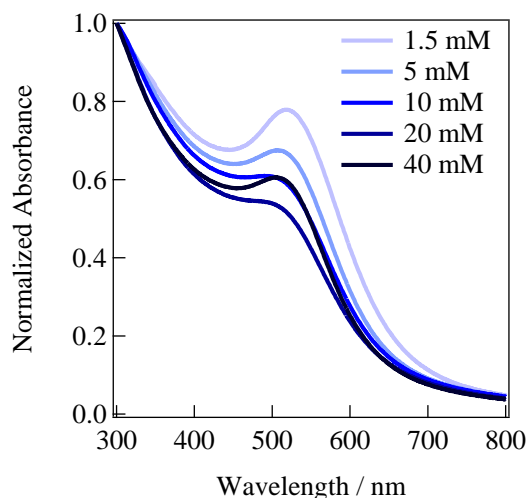


Fig. 1. 紫外可視吸収スペクトル(30 °C)

Fig. 2 に、Fig. 1 と同試料の SAXS プロファイルを示した。また、理論散乱関数のフィッティングによる解析により、得られた粒径分布を Fig. 3 に示した。

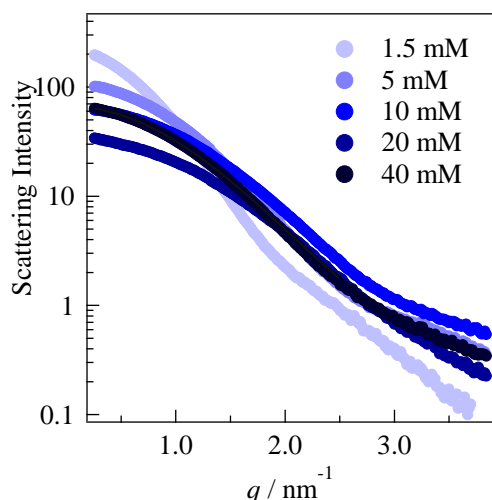


Fig. 2. SAXS プロファイル(30 °C)

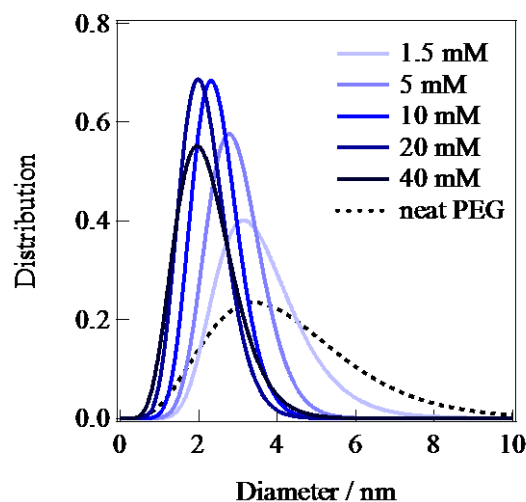


Fig. 3. 粒径分布(30 °C)

Fig. 3 から、40 mM を除いて添加濃度が高いほど、小角側の散乱強度が小さくなっている。SAXS では小角側に大きな粒子の情報が現れることから、添加濃度 20 mM までは濃度が高いほど、小さい AuNP が調製されていることが分かる。また、Fig. 3 のグラフより、添加濃度が高くなるにつれて粒径は小さくなるが、40 mM では分布幅が広がっているのが確認できる。添加濃度 40 mM で分布幅が広がるのは、紫外可視吸収スペクトルのグラフの考察で述べたように、粘度の影響だと考えている。添加濃度 10、20 mM での粒径は 2 nm 前後であり、紫外可視吸収スペクトルの考察は正しい。さらに、mPEG-NH₂ の添加濃度 20 mM と neat PEG でそれぞれ調製した AuNP の粒径分布からピーク位置、半値全幅を抽出し、Table. 1 に示した。

Table. 1. mPEG-NH₂(20 mM)、mPEG-SH(40 mM)、neat PEG のピーク位置、半値全幅

	mPEG-NH ₂ (20 mM)	mPEG-SH (40 mM)	neat PEG
ピーク位置 / nm	2.0	1.2	3.4
半値全幅 / nm	1.4	0.6	4.0

neat PEG と比較し、mPEG-NH₂、mPEG-SH を添加して調製した AuNP はピーク位置、半値全幅ともに小さくなり、粒径・分布幅の増大が制御されていることから、AuNP に対する mPEG-NH₂ の保護能が確認できる。また、mPEG-SH と mPEG-NH₂ の保護能を比較すると mPEG-SH の方が強い。本研究により、mPEG-NH₂ を添加することで、2 nm 程度の AuNP を選択的に調製できることが明らかとなった。

当日は、mPEG-SH、mPEG-mIm⁺Cl⁻および neat PEG との比較をより詳細に議論する。

【参考文献】

- [1] 春田正毅 監修「金ナノテクノロジー -その基礎と応用-」シーエムシー出版, 2009.
- [2] 畠山義清、西川恵子、「微粒子の製造手法」、特願 2011-017820
- [3] Y. Hatakeyama, T. Morita, S. Takahashi, K. Onishi, K. Nishikawa, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 3279.
- [4] Y. Hatakeyama, J. Kato, T. Mukai, K. Judai, K. Nishikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2014**, 87, 7, 773.