

### 3P033

#### 熱応答性高分子を用いた金ナノ粒子の融合成長における結晶子成長過程

(千葉大学<sup>1</sup>, 宇都宮大学<sup>2</sup>)

伊藤 圭実<sup>1</sup>, 羽石 力<sup>2</sup>, 上原 伸夫<sup>2</sup>, 森田 剛<sup>1</sup>

#### Growth process of crystallite on fusion growth of gold nanoparticles induced by a thermoresponsive polymer

Yoshimi Ito<sup>1</sup>, Riki Haneishi<sup>2</sup>, Nobuo Uehara<sup>2</sup> and Takeshi Morita<sup>1</sup>

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

【序】 およそ 2 nm の金ナノクラスター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-NIPAM) を加え、加熱することで、熱応答性高分子の特質であるコイル-グロビュール転移が生じ、融合成長した金ナノ粒子を得ることが出来る。開発者の上原らは、この手法をナノプロセッシングと名付けた。<sup>1)</sup>本手法は、還元剤を用いず、実験手順が簡便であるため、新たなナノ粒子合成方法として幅広い利用が考えられる。当研究室にて、様々な条件下においてナノプロセッシングにより形成した金ナノ粒子のサイズや形状について観察および研究が進められ、加熱温度依存性、加熱時間依存性、高分子濃度依存性について詳細なメカニズムが解明されてきた(図 1)。<sup>2)</sup>本研究では、金ナノ粒子融合成長過程の結晶子サイズに着目した。結晶子とは、単結晶とみなせる粒子部分のことである。一般に、還元法によって合成された金ナノ粒子は、イオンが還元され粒子へと成長していくため、成長段階において多結晶体となることは少ない。一方、ナノプロセッシングでは、小さな粒子が大きな粒子へと融合成長するため、反応途中において多結晶体の粒子は存在し、この

時、粒径と結晶子サイズは一致しない。粒径だけでなく、この結晶子サイズの成長を明らかにすることは、成長メカニズムの解明に欠かせない情報であり、本手法の応用、発展を促進させるためにも、この現象に着目した。結晶子サイズは X 線回折法によって、ブラッグ回折を用いた結晶面の測定より求められる。これを、サイズ分布を含めて決定し議論する。この結晶子サイズの成長について、加熱反応時間依存性との関連を含め考察した。

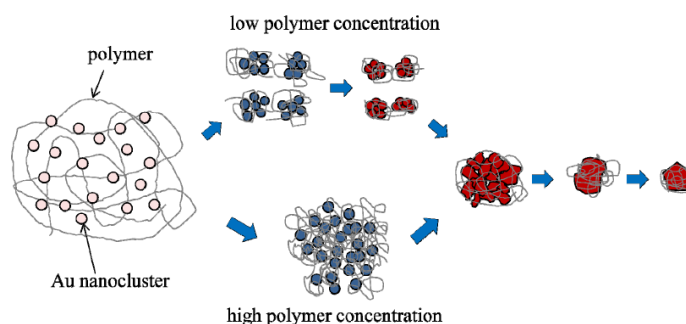


図 1. ナノプロセッシングを用いた金ナノ粒子成長メカニズムの高分子濃度依存性<sup>2)</sup>

【実験】 還元法により合成した金ナノクラスター溶液をシリカゲルに通し、粒径 2 nm 以下の金ナノクラスター溶液を調製した。この金ナノクラスター溶液に熱応答性高分子 P-NIPAM を加え、90 °C 湯浴中にて加熱し、一定時間経過後取り出し、冷却させることで反応を停止させた。加熱反応時間を 30, 60, 90, 120, 150 分と 30 分毎変化させ、粒子の融合成長を途中で停止させた試料を複数用意した。また、単結晶体の標準金ナノ粒子試料として、粒径 13 nm 程度の金ナノ粒子を還元法により合成した。それぞれの溶液について、減圧下で濃縮し、無反射板上に滴下後、さらに固化直前まで濃縮した。熱応答性高分子の入っていない標

準試料については 50 °C 加熱し濃縮した。得られた試料は、紫外可視 (UV-vis) 吸収スペクトル測定、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察、X 線回折 (XRD) 法を用いて評価した。

【結果・考察】 図 2 にナノプロセッシングより得られた試料の紫外可視吸収スペクトルを示す。550 nm 付近のピーク強度が加熱反応時間毎に大きくなっているため、各成長段階について観察できることが確認できた。この結果より、加熱反応時間が長い程、可視光に吸収を持つ粒子が増加していると考えられる。

図 3 に粒径 2 nm の金ナノクラスター、粒径 13 nm の金ナノ粒子、ナノプロセッシングより得られた金ナノ粒子について XRD 測定を行った結果を示す。還元法にて合成された試料は、単結晶であるため、粒径と結晶子サイズは等しい。そのため、これらを標準物質として測定し、比較に用いた。単結晶は単位格子が同方向へ多く並んでいるため、ラウエの回折関数

$$L^2 = \left( \frac{\sin N_1 \pi h'}{\sin \pi h'} \cdot \frac{\sin N_2 \pi k'}{\sin \pi k'} \cdot \frac{\sin N_3 \pi l'}{\sin \pi l'} \right)^2$$

より、結晶子サイズの大きな試料 (N が大) では回折幅の狭いピークが、結晶子サイズの小さな試料 (N が小) では回折幅の広いピークが得られる。<sup>3)</sup>図 3 より、13 nm 金ナノ粒子の回折ピークは、2 nm 金ナノクラスターの回折ピークよりも半値全幅は狭く、結晶子サイズの大小と粒径の大小が一致している結果が得られた。また、ナノプロセッシング試料の半値全幅は、13 nm 金ナノ粒子の半値全幅よりも広く、2 nm 金ナノクラスターのものと大きく変化が無いという結果が得られた。これらよりナノプロセッシングでは、金ナノ粒子は多結晶的な性質を保持しながら融合成長していることが考えられる。粒径の成長進行速度と比べ、結晶子サイズの成長進行速度は遅いことということが確認でき、ナノプロセッシングは、加熱時間に応じた粒径と結晶性を制御できる新規ナノ粒子合成方法として期待できることが示唆された。

#### 【参考文献】

- 1) N.Uehara, M.Fujita, T.Shimizu, *J.Colloid Interface Sci.*, **359**, 142 (2011).
- 2) T. Morita, K. Kurihara, O. Yoshida, H. Imamura, Y. Hatakeyama, K. Nishikawa, N. Uehara, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 26, 13602 (2013).
- 3) 角戸正夫、笠井暢民 (1968) 『高分子 X 線回折』 丸善株式会社.

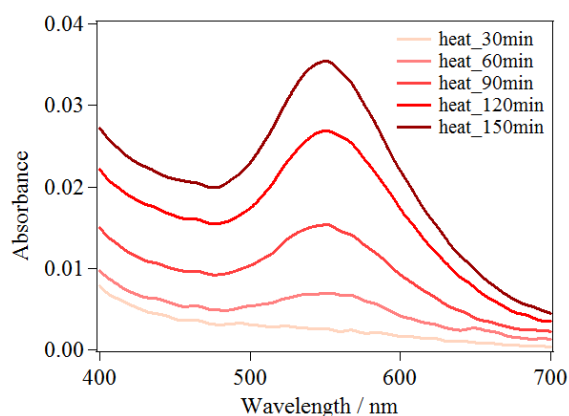


図 2. 各金ナノ粒子試料のスペクトルデータ

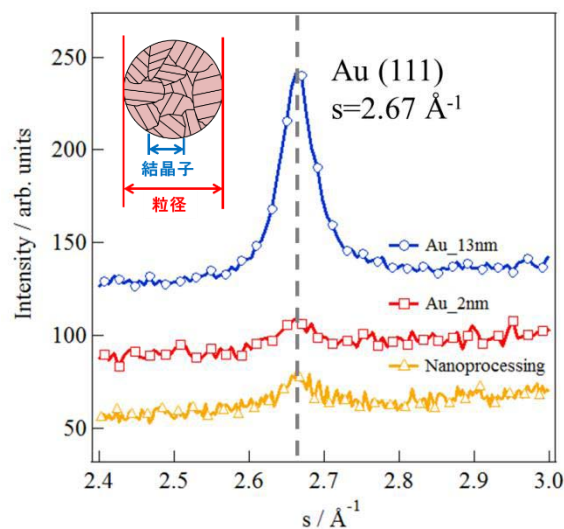


図 3. XRD 測定から得られた回折ピークおよびナノプロセッシング試料の粒径と結晶子サイズの違い