

低濃度の界面活性剤存在下における銀ナノ粒子の沈殿現象

(広大院理) ○高木康成, 藤原昌夫, 藤原好恒

Precipitation of Silver Nano Particles under Low Concentration of Surfactants

(Hiroshima Univ.) ○Yasunari Takaki, Masao Fujiwara, Yoshihisa Fujiwara

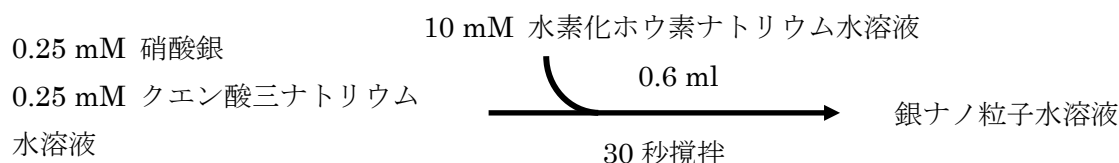
【序】

一般に、金属ナノ粒子合成は高濃度の界面活性剤条件の下で行われる。しかし、私たちは界面活性剤の濃度を低濃度の条件にすることにより、銀ナノ粒子が凝集・沈殿することを見出した。また、この沈殿現象を利用して、水溶液中の有機化合物を銀ナノ粒子凝集体中に取り込むことも確認した。この沈殿現象を利用した水溶液の浄化作用には、界面活性剤が少量なため環境への負担が軽減でき、沈殿として不純物である有機化合物の除去ができる利点がある。また、銀ナノ粒子の作製は容易で、必要な銀は少量でありリサイクルも可能なためコストを抑えることができる[1]。

本研究では、銀ナノ粒子の沈殿現象のメカニズムについて、界面活性剤の濃度依存性および鎖長依存性を観測することにより研究した。

【実験】

Scheme 1.に示す液相還元法[2]を用いて、銀ナノ粒子水溶液を調製した。なお、実験はすべて遮光条件下で行った。



Scheme 1. 液相還元法

調製した銀ナノ粒子水溶液 20.6 mL に、0.5 mM のカチオン性界面活性剤 Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)水溶液を 1.3 mL 加えて混合溶液を調製し、24 時間放置して沈殿を得た。このとき、混合溶液の調製直後および 24 時間放置後について、それぞれ紫外可視吸収スペクトルを測定し、沈殿現象に由来する経時変化を観測した。

24 時間放置して得られた沈殿物は、1 μm 径のメンブレンフィルターに濾取し、超高分解能電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM, 日立ハイテクノロジーズ製, S-5200)で観察した。併せて、エネルギー分散型 X 線分析(EDS)を行い、元素マッピング像を測定した。

また、CTAB 水溶液を 0.25, 0.5, 1.0, 5.0, 10, 15, 20, 25, 60 mM の各濃度に変えて混合溶液を調製し、紫外可視吸収スペクトルの測定をするとともに、得られた沈殿物の重量を測定し、沈殿現象における界面活性剤濃度依存性を観察した。

さらに、界面活性剤の種類を CTAB およびアルキル鎖の鎖長の異なる 4 種類の界面活性剤 (Butyl triethyl ammonium bromide, *n*-Octyl trimethyl ammonium bromide, Dodecyl trimethyl

ammonium bromide, Octadecyl trimethyl ammonium bromide)に変えて混合溶液を調製し、紫外可視吸収スペクトルを測定し、沈殿現象における界面活性剤鎖長依存性を観察した。

【結果と考察】

調製した混合溶液を 24 時間放置すると、黒色の沈殿が生じた。このとき測定した吸収スペクトルの時間変化を Figure 1 に示した。調製直後のスペクトルでは 360～400 nm に銀ナノ粒子のプラズモン共鳴による幅広い吸収が観測された。24 時間後のスペクトルでは、プラズモン吸収が消失した。ここから、個々の銀ナノ粒子が集まって凝集体を形成したと考えられる。

また、混合溶液の調製において、界面活性剤の濃度および疎水性アルキル鎖の鎖長を変え、調製 24 時間後の吸収スペクトルを観測して、その吸光度変化をそれぞれ Figures 2,3 に示した。これらから、沈殿現象は界面活性剤の濃度および疎水性アルキル鎖長に依存することが示唆された。ここから、沈殿現象のメカニズムを考察した。

参考文献：[1]高木康成，藤原好恒：日本磁気科学会第 8 回年会講演要旨集，71-72 (2013)

[2]N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy: *Chem. Commun.*, 617-618 (2001).

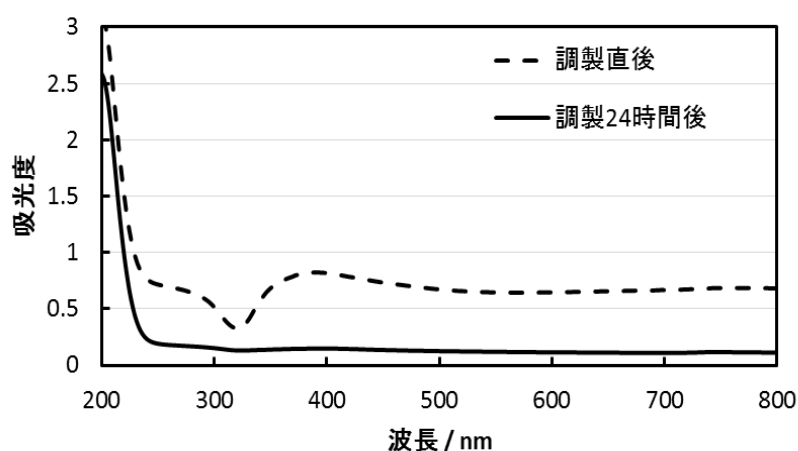


Figure 1 混合溶液の吸収スペクトル時間変化

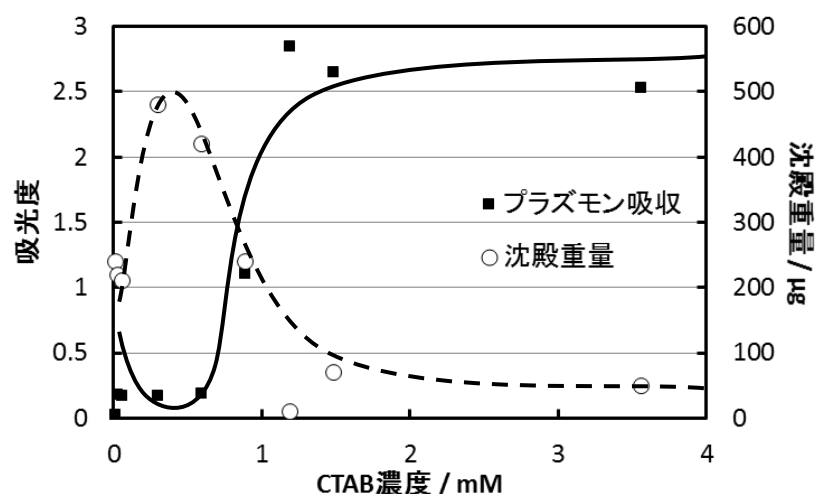


Figure 2 沈殿現象の CTAB 濃度依存性

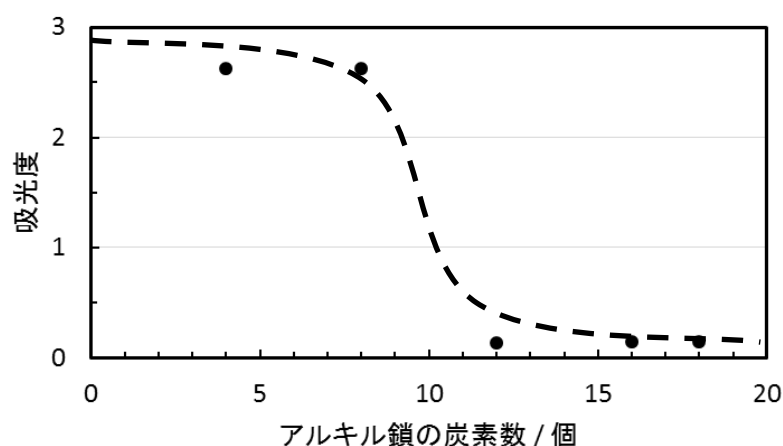


Figure 3 沈殿現象の界面活性剤アルキル鎖長依存性

謝辞：本研究の一部は，平成 25 年度公益財団法人広島大学教育研究支援財団の援助によって行われました。