

2P083

真空蒸着法による不飽和脂肪酸中での金ナノ粒子の合成

Synthesis of Gold Nanoparticles in

Unsaturated Fatty Acids by Vapor Deposition Method

(京大院工) ○藤田朗人、松本雄介、竹内光明、龍頭啓充、高岡義寛

(Kyoto University)

○Akito Fujita, Yusuke Matsumoto, Mitsuaki Takeuchi, Hiromichi Ryuto, Gikan H. Takaoka

Email: fujita.akito.27v@st.kyoto-u.ac.jp

【はじめに】近年、金ナノ粒子をクリーンかつ簡便に合成する手法として、蒸気圧の低い有機溶媒にスパッタ蒸着を行う手法が注目されている[1]。この手法では溶媒分子がナノ粒子に配位するため、余剰な分散剤を排除することができる。しかし、液体表面での成長過程の有無や、溶媒分子と金ナノ粒子の相互作用など、合成メカニズムや安定化メカニズムにおいて未だ未解明な部分が多く残っている[2,3]。これはプラズマ自身の物理的複雑さや、プラズマと有機溶媒の相互作用が影響していると考えられる。そこで、本研究では飛来粒子のエネルギーがスパッタ蒸着より低く、蒸着の物理がより単純な真空蒸着を利用する。本研究では飛来粒子のエネルギーが異なる上記2種類の方法を比較することにより、金ナノ粒子の物理的合成手法の統一的な理解を目標とする。なお、安定化剤として一般的に用いられており、蒸気圧も低い不飽和脂肪酸を有機溶媒として選定した。

【実験】オレイン酸 1.0ml を直径 36mm のシャーレに汲み置き、 6×10^{-6} Torr の真空中で金を 188 Å 蒸着することで 0.04wt% の試料を作製した。作製した試料は蒸着してから一晩置いたのちにスクリーン管に移している。蒸着レートの異なる条件で蒸着を行い、粒径分布の変化を小角 X 線散乱 (SAXS, リガク NANO-Viewer) と透過型電子顕微鏡 (TEM, JEOL JEM-2200FS) を用いて測定した。

【結果・考察】図 1 にオレイン酸に蒸着レート 2.6 \AA/s で作成したサンプルの蒸着直後の写真と、1 日経過した後の写真を示す。液体表面には黒い凝集物がみられ、液体部分は透明・無着色であった。凝集物は時間経過とともに肉眼では確認できなくなっていく、液体は徐々に赤褐色に変化した。このことから、蒸着直後の状態では金原子の大部分は表面に凝集物として存在しており、時間経過とともに液中に拡散したことが推測される。このため、液体表面上の凝集物の存在から表面での成長過程が存在すると考えられる。また、時間経過とともに液中へ拡散するという現象が、



図 1 (a)蒸着直後と(b)蒸着から 1 日経過してからのサンプルの様子

スパッタ蒸着でのナノ粒子合成では一切報告されていない。スパッタ蒸着ではプラズマによりスパッタされた原子は真空蒸着で放出される原子より非常に大きな運動エネルギーを持っているため、このエネルギー差により表面滞在の有無や、表面に存在する時間スケールが大きく異なり、蒸着直後の様子に差異をもたらしたと考えられる。

図2及び図3に蒸着レートに対する SAXS プロファイルデータ及びそのフィッティングから求めた粒径分布をそれぞれ示す。フィッティングは解析ソフト NANO-Solver (リガク) を利用し、ナノ粒子を球状と仮定して解析を行った。イオン液体に対して行った同様の実験[4]とは異なり、蒸着レートと粒径の間にほとんど相関は見られず、約 4nm 前後のナノ粒子が得られた。また、図4にオレイン酸に蒸着レート 2.6Å/s で作成したサンプルの TEM 像中の粒子 250 個以上のサイズを計測した粒径分布を示す。TEM 像から数えた粒径分布と SAXS の結果とよく一致している。

蒸着レートが増大すると、飛来粒子のエネルギー増加やフィラメントからの輻射熱の増加のため、粒径が大きくなる傾向が期待される。しかし、実際には蒸着レートと粒径の相関は見られなかった。したがって、金ナノ粒子と配位子であるオレイン酸との相互作用による表面自由エネルギーによる成長が、熱運動による成長より支配的であると考えられる。

発表では同じく不飽和脂肪酸であるオレイン酸及びリノール酸との比較や、本合成手法での合成・安定化メカニズムに関して議論する。

【参考文献】

- [1] T. Torimoto, K. Okazaki, K. Hirahara, N. Tanaka and S. Kuwabata, *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006) 243117.
- [2] E. Vanecht, K. Binnemans, J. W. Seo, L. Stappers and J. Fransaer *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** (2011) 13565.
- [3] Y. Hatakeyama, K. Onishi and K. Nishikawa *RSC Advances* **1** (2011) 1815.
- [4] 松本雄介、竹内光明、龍頭啓充、高岡義寛 2015 年春季 第 62 回 応用物理学会春季学術講演会 12p-A20-6

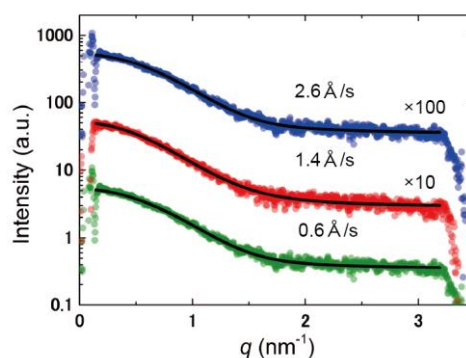


図2 オレイン酸中ナノ粒子の SAXS プロファイルデータ

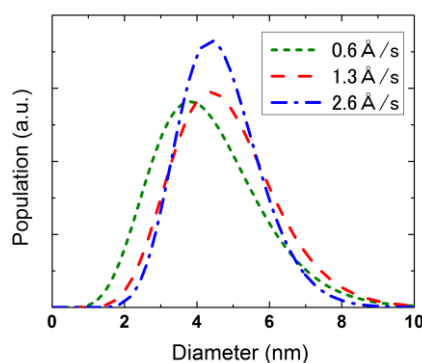


図3 オレイン酸中ナノ粒子の粒径分布

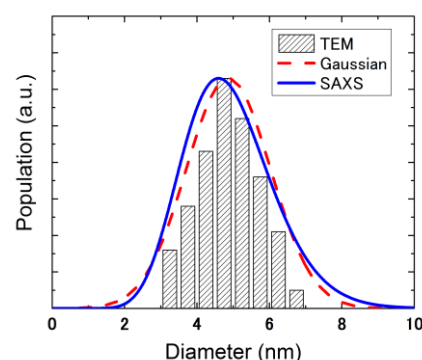


図4 TEM 像により得られた粒径分布と SAXS の比較