

親水性有機分子で表面修飾された金ナノ粒子の合成

(姫路工業大学・理) ○大西胤生・高杉宜実・佐藤井一・
八尾浩史・木村啓作

【序】 近年、金属ナノ粒子は、バルクには見られない特異な電氣的、光学的性質を示すことから多くの応用が期待されてきている(1)。これまでに、合成過程でのサイズ制御(2)、サイズ分別の研究が多数行われてきた。粒子表面を親水性有機分子で修飾と、ナノ粒子表面の安定性を高めるだけでなく水溶液中に分散可能となることから、サイズ分別、pH による分散、集合過程の制御等に有用である。本研究では、合成過程での金ナノ粒子のサイズ制御を 3 種類の親水性有機分子を用いておこなった。

【実験方法】 親水性有機分子で表面修飾された金ナノ粒子は、化学的還元法により合成した(3)。親水性有機分子として、メルカプトコハク酸 (MSA)、グルタチオン還元型 (GTR)、メルカプトプロピオニルグリシン (MPG) を用いた。これらをそれぞれメタノールに溶かし、5%の塩化金酸(Ⅲ) (HAuCl_4) 水溶液を加えて氷冷した超音波洗浄器内に置き、スターラーで攪拌するとともに超音波を照射しながら、還元剤としてホウ素化水素ナトリウム (NaBH_4) 水溶液を毎分 2mL の速さで滴下した。滴下終了後、さらに 1 時間攪拌を続けた。その後得られた沈殿を回収し、メタノールと水の混合溶液で数回洗浄した後、凍結乾燥をして金ナノ粒子粉末を得た。以後、MSA、GTR、MPG を表面修飾分子とする金ナノ粒子を Au-MSA、Au-GTR、Au-MPG と記す。金ナノ粒子は、透過型電子顕微鏡 (TEM)、X 線回折 (XRD) により評価した。

【結果と考察】 合成過程において、加えた表面修飾分子のモル数と HAuCl_4 のモル数の比 (S/Au) を 0.5 から 4.0 まで変化させることにより、8.0nm から 2.2nm までの平均直径を有する金ナノ粒子を合成することができた。Fig.1 に得られた金ナノ粒子の典型的な TEM 像を示す。Fig.1 から平均粒径を求めると 2.4nm であった。また、サイズ分布は線幅が狭く、サイズのよく揃った金ナノ粒子を得ることができた。

Fig.2 に S/Au の比を 0.5、1.5、2.5 に変化させた際の Au-MSA の XRD パターンを示す。Scherrer の式により、それぞれの試料の金ナノ粒子の平均粒径を求めたところ、それぞれ 8.4nm、3.3nm、2.9nm であった。

3 種類の表面修飾分子において、S/Au を変化させた際の平均粒径の変化を Fig.3A-C に示す。それぞれの試料で、S/Au が増加するにつれて粒径が減少した。

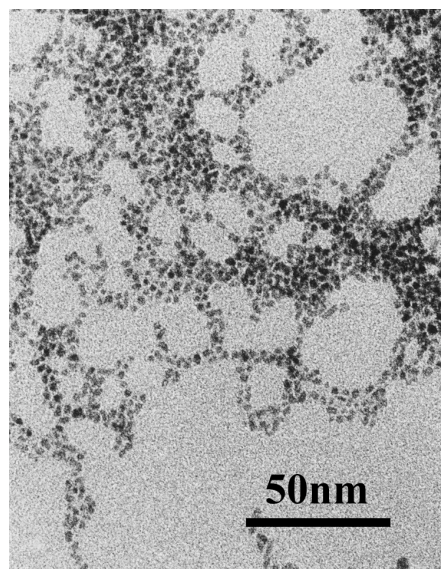


Fig.1 S/Au=3.0 で合成した Au-MSA の TEM 像

まとめとして、異なる 3 種類の表面修飾分子のそれぞれで、S/Au を変えることにより合成過程での金ナノ粒子のサイズ制御が行え、またサイズ分布が狭く、サイズがそろった金ナノ粒子を得ることができた。

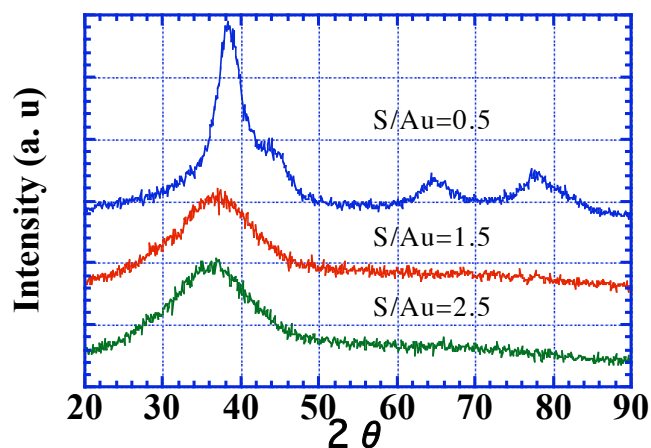


Fig.2 S/Au=0.5, 1.5, 2.5 の Au-MSA XRD パターン

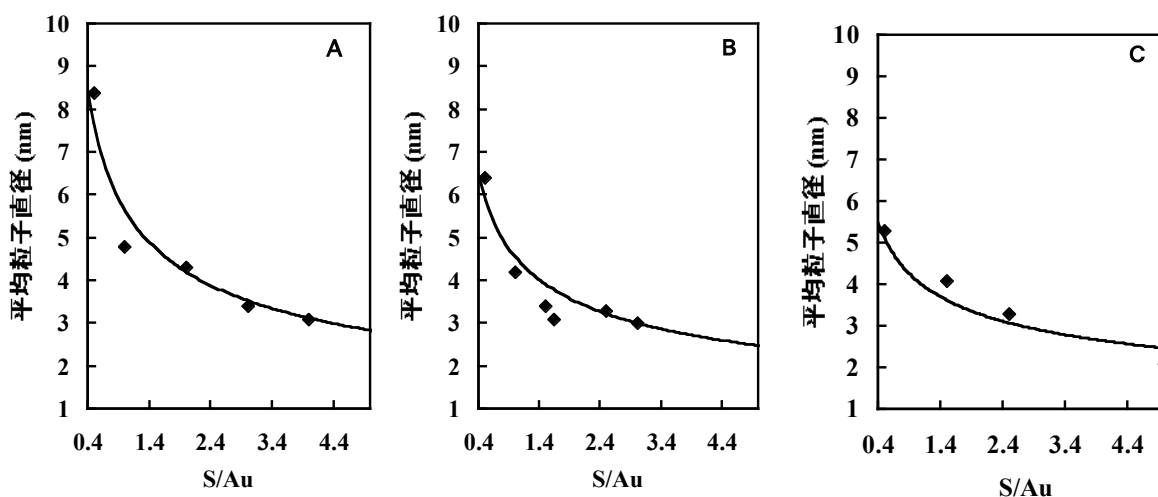


Fig.3 XRD より得られた Au-MSA の平均粒子直径に対するモル比のプロット。A: Au-MSA、B: Au-GTR、C: AuMPG

- 1) T. P. Bigioni and R. L. Whetten J. Phys. Chem. B 2000, **104**, 9475-9486
- 2) L. Motte, F. Billoudet, E. Lacaze, J. Douin, and M. P. Pilleni J. Phys. Chem. B 1997, **101**, 138-144
- 3) Manfred T. Reetz, and Wolfgang. Helbin J. Am. Chem. Soc.1994, **116**, 7401-7402
- 4) Chen, S.; Kimura, K. *Langmuir* 1999, **15**, 1075-1082