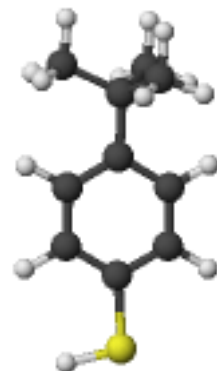


## GPC によるサイズ分離

(茨城大理・(株)リガク X線研究所<sup>†</sup>) 林真人・荒川涼・泉岡明・佐々木明登<sup>†</sup>

[緒言] これまでに種々のアルカンチオールが吸着した数 nm サイズの金ナノ粒子の調製が報告されているが、ナノ粒子特有の特性を引き出すためにはできるだけ粒径を均一にする必要がある。我々は、4-tert-butylthiophenol (TBTP) を配位子としてナノ粒子の調製を行ったところ、得られたナノ粒子は比較的分散の狭い粒径分布をもつことが分かった。今回、このナノ粒子を分子ふるい型ゲルろ過型クロマトグラフィーによる分画を行い、さらに分布幅を狭めることを検討した。



TBTP

[実験] テトラ-n-オクチルアンモニウムブロミド (TOAB) と TBTP のトルエン溶液に塩化金酸水溶液を加え、水素化ホウ素ナトリウムにより金を還元し金ナノ粒子を得た。得られた金ナノ粒子のサイズ分離をゲルろ過型液体クロマトグラフィー (GPC) は日本分析工業 LC-908-G10 を用いて行った (JAIGEL 2H,3H 20 カラム, トルエン溶媒, 35 ml/min)。粒子の粒径は、X線小角散乱 (SAXS) (Rigaku, RINT2200UltimaIII) により見積もった。TEM (日本電子, JEM-2000FXII) の試料は、ナノ粒子のトルエン溶液を水面上に落とし、生成した薄膜をグリッド上に固定したものを用いた。

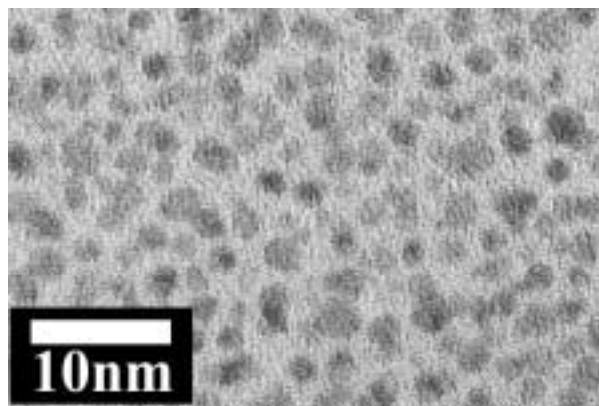


Fig.1 TBTP@Au の TEM 像

[結果と考察] 調製した金ナノ粒子の TEM 像を Fig.1 に示す。この結果よりナノ粒子は、最大粒径約 2.3 nm、最小粒径 1.4 nm の範囲内で分布していることが分かった。調製したナノ粒子を GPC で 5 回サイクル後、特定の保持時間で 3 つのフラクションに分画した (Fig.2)。各フラクションについて SAXS の測定を行いそれぞれのナノ粒子の粒径分布を得た。単一粒径分布として解析を行った場合、最大分布径が 1.67 nm (σ = 0.14) の分布結果が得られたが、2 つの粒径分布を持つと仮定して解析を行った場合、実測の X線散乱測定値と計算値は単一粒径分布として解析した場合よりもより一致した (Fig.4)。Fig.5 に後者の 2 つの分布 (分布 1, 分布 2) を示した。分布 1 と分布 2 の最大分布径はそれぞれ、1.60 nm、1.92 nm であった。これらの最大分布径は、フラクション 1~3 で共通の値を持つとして解析できた。Table 1 に各フラクシ

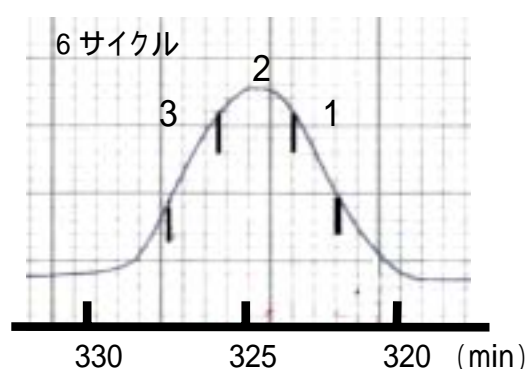


Fig.2 生成した金ナノ粒子の GPC クロマトグラム

オンにおける分布 1 と分布 2 の体積分率を示した。フラクシオン 1 については分布 1 と分布 2 の体積分率は、ほぼ 1:1 であるのに対してフラクシオン 2 およびフラクシオン 3 では、70%を越えている。

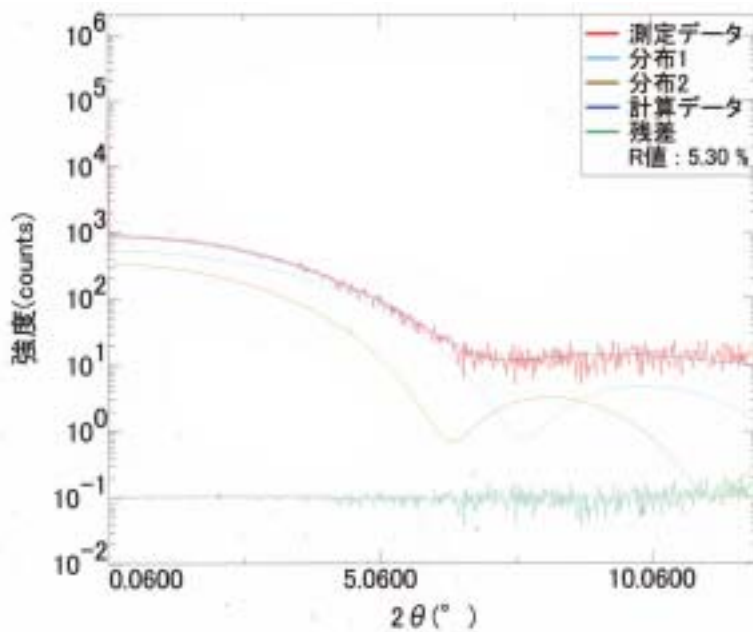


Fig.4 フラクシオン 2 の Nano-Solver による解析

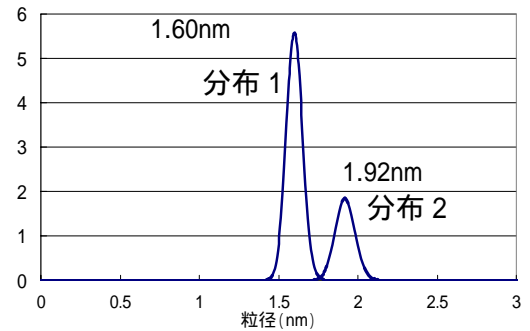


Fig.5 フラクシオン 2 の体積分率

フラクシオン	分布 1 ( % )	分布 2(%)
1	55	45
2	72	28
3	74	25

Table 1 SAXS によって見積もられた各フラクシオンにおける分布 1、分布 2 の体積分率

フラクシオン 2 と 3 について再度同様の保持時間で GPC の分画を行った場合、分布 1 の体積分率は、それぞれ 2:83%、3:89%まで向上した。これらの結果より、調製した金ナノ粒子は GPC によって完全に分離することはできなかったものの、少なくとも 2 種類の粒子が存在していることが考えられる。GPC による分離能をより高める配位子の設計について検討中である。