

電気泳動によりサイズ分画された銀ナノ粒子の安定性

(兵庫県立大院・物質理学) ○清水 悠子、渡部 昌大、大西 胤生、八尾 浩史、木村 啓作

【序】金属ナノ粒子は、バルク金属とは異なる構造、光学的特性を示すことから、次世代の機能性材料としての応用が期待されている。我々はこれまでさまざまな表面修飾金属ナノ粒子の合成、サイズ制御およびそれらの配列化に関する研究を行ってきた。今回、水溶性銀ナノ粒子に対してポリアクリルアミドゲル電気泳動 (PAGE)法によりサイズ分画を検討したところ、複数のシャープなバンドに分かれ、魔法数の存在を示唆する結果を得た。ここでは、サイズ分別された銀ナノ粒子の溶液中における安定性について検討した結果を報告する。

【実験】カルボキシル基を有するチオール分子であるメルカプトこはく酸 (MSA)の存在下で、硝酸銀を水素化ホウ素ナトリウムによって還元し、MSA 表面修飾銀ナノ粒子(Ag:MSA)を作製した(1)。Ag:MSA は表面カルボキシル基の解離のために負に帯電することから、PAGE法によるサイズ分別を行った。尚、ゲルは緩衝溶液にてpH調整したものを用いた。分別された銀ナノ粒子は、そのゲルをつぶした後に水中に放置することにより抽出し、吸収スペクトル、電子顕微鏡観察を行った。銀ナノ粒子の分解速度は波長 420nm 付近でのピーク位置の強度を元に測定した。

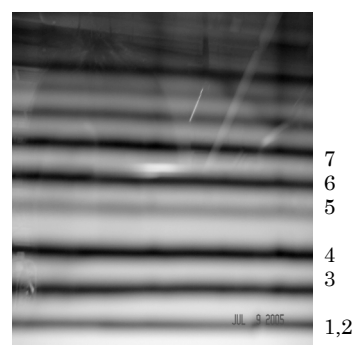
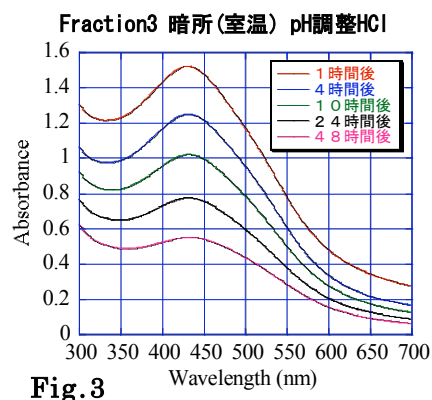
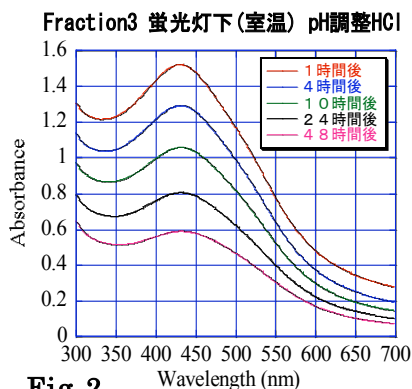


Fig.1 分画された Ag:MSA

【結果と考察】Fig.1 に PAGE 法によって分画された銀ナノ粒子のバンドを示す。シャープな各バンドは魔法数により構成されるサイズの異なる銀ナノ粒子に対応すると考えられる。魔法数はそこで粒子が安定に存在する事を意味しているが、各バンドに対応する銀ナノ粒子を抽出、放置していたところ分解が起こっているようだったので、その安定性を評価した。まず、蛍光灯下(光強度 427Lux)、及び暗所(0Lux)での紫外可視吸収スペクトルの時間変化を測定した。Fig.2 と Fig.3 に Fraction3 の例を示す。その結果、顕著な違いは見られず、わずかながら暗所の方が分解速度が速いことがわかった。



次に、Ag はハロゲン化物イオンと反応する可能性があることから、PAGE 法でのゲルの pH 調整に

HCl の代わりに H_3PO_4 を使用して実験を行った。その結果を比較したところ、分解速度は遅くなった。そこで H_3PO_4 を用いてゲルを調整し、分画した試料に対して分解速度の温度依存性を検討するため種々の温度での分解過程を測定した。Fig.4, Fig.5, Fig.6 に Fraction6 を例として、温度 24°C、14°C、4°C 下に放置したときの紫外可視吸収スペクトルの時間変化を示す。これらを比較すると、温度が低くなるにつれて分解速度が小さくなっていること、即ち、温度を低くすることで分解を抑えられることが明らかになった。Fig.4, Fig.5 では吸収極大位置がシフトすることが観測された。

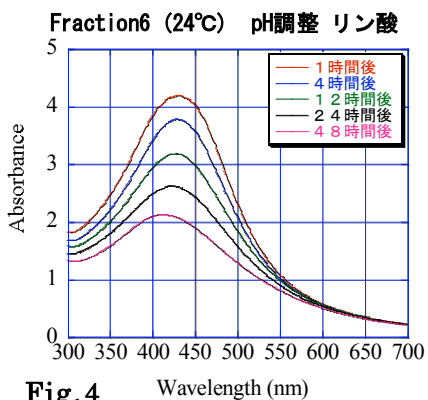


Fig.4

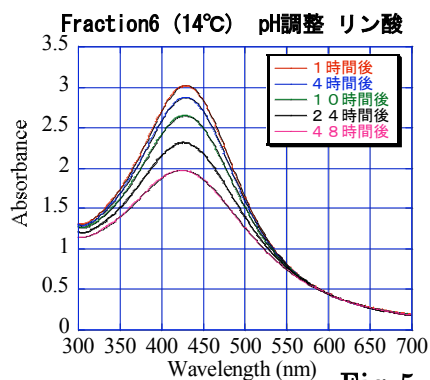


Fig.5

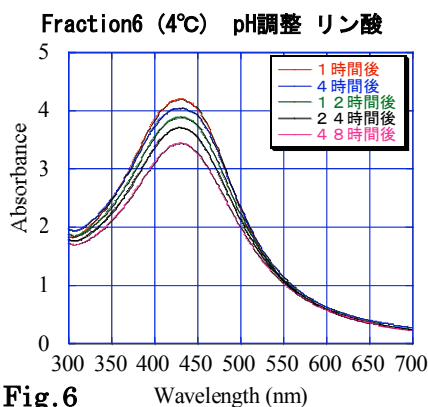


Fig.6

Fig.7 にはバックグラウンドを補正した 420nm の吸光度の時間変化を示す。Table には一次反応を仮定したときの反応速度定数を示した。当日は、各 Fraction の分解速度の違い、平均粒径についても報告する予定である。

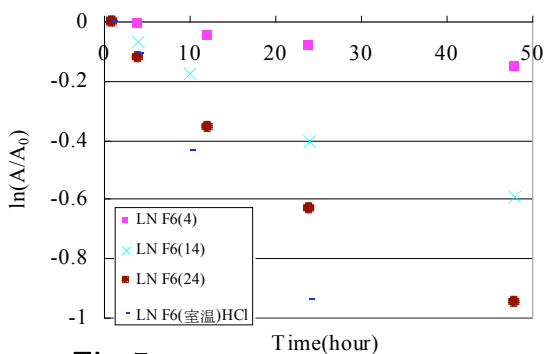


Fig.7

一次速度定数[hr ⁻¹] (Fraction6)	
4°C	0.0033
14°C	0.0125
24°C	0.0197
室温(HCl)	0.0412

Table

【文献】 (1) S.Chen, K.Kimura Chem.Letter,1999,1169