

3P045

アルカンチオール存在下における金ナノ粒子の粒径変化

(茨城大・理、(株)リガク・X線研究所†) ○幕内 悦予、泉岡 明、佐々木 明登†

【緒言】金属ナノ粒子はバルクとも原子・分子とも違った電子状態をもつことからデバイスなどへ応用できると考えられている。中でも金ナノ粒子は多くの研究例が報告され、Brust らによってナノ粒子の調製法も確立されている。金ナノ粒子の物性研究を行うには単一のナノ粒子が必要であるが、Brust 法では分布幅のある金ナノ粒子が得られる。近年、Brust 法により調製したドデカンチオール修飾金ナノ粒子の粗生成物を加熱して、単分散でサイズ成長した金ナノ粒子が得られている^{[1][2]}。本研究では、金ナノ粒子のサイズ成長のメカニズムを解明する目的で検討を行った。

【実験】Brust 法により調製したドデカンチオール修飾金ナノ粒子とドデカンチオール、ピリジニウム塩の混合物を窒素雰囲気下 125℃で 25 時間加熱した。また、金ナノ粒子の粒径は X 線小角散乱により見積もった。

【結果と考察】上記の条件で加熱した結果、原料の金ナノ粒子の粒径は 2.3 ($\sigma = 0.38$) nm であったのに対し、反応後の金ナノ粒子の粒径は 6.7 ($\sigma = 0.95$) nm であった。また、時間変化を追跡したところ、ナノ粒子は Fig.1 のように徐々に粒径が大きくなるものと小さくなるものが存在した。加熱 5 時間後には X 線小角散乱より分布幅の小さな 4.4 ($\sigma = 0.24$) nm [分布 A]、1.7 ($\sigma = 5.6 \times 10^{-2}$) nm [分布 B]

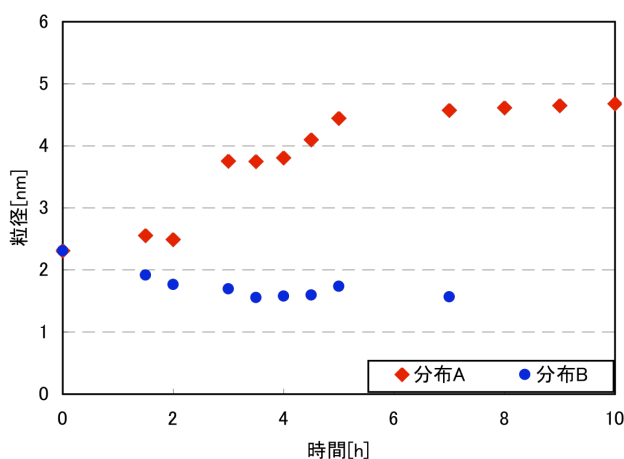


Fig.1 ナノ粒子の成長過程の時間変化

のナノ粒子が含まれていることがわかった。また、加熱 5 時間後のナノ粒子は透過型電子顕微鏡でも分布の中心が 4 nm と 1.5 nm の 2 種が確認できた。これらのことから、ナノ粒子の成長は大きくなる過程と小さくなる過程の 2 つの過程が併発的に起こっていることが示唆される。反応生成物の NMR を測定したところ、ドデカンチオールのジスルフィドが観測された。このことから、ナノ粒子の成長反応は単なる融合反応ではなく、ドデカンチオールのジスルフィドが生成するような化学的な過程を含む成長であると考えられる。

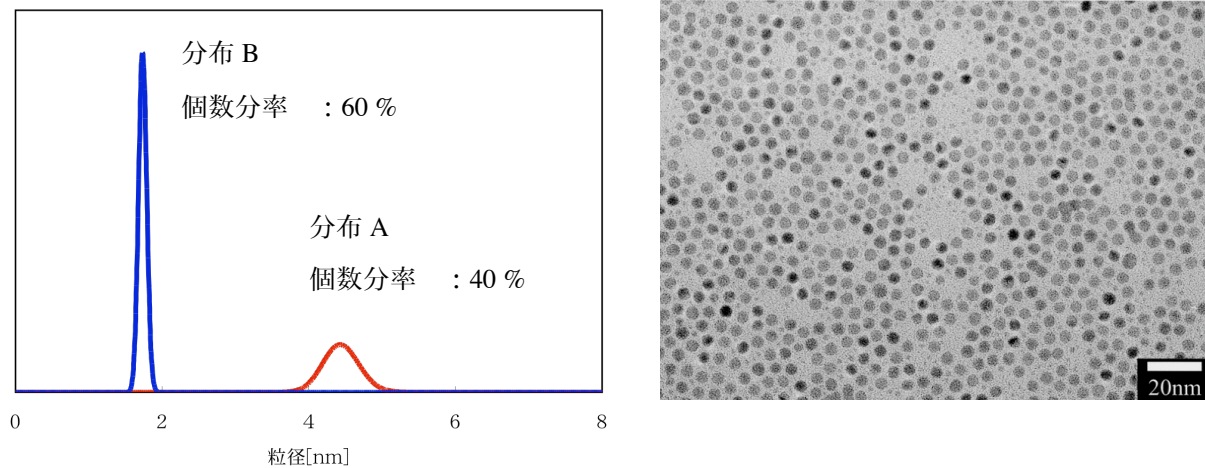


Fig.2 加熱5時間後のX線小角散乱の分布図(左)、透過型電子顕微鏡像(右)

以上のことから次のような反応過程が考えられる。

- ① 加熱により金ナノ粒子の表面上からチオレート・金イオン錯体（以下、金イオン錯体）が脱離し、系内に存在している過剰なドデカンチオールは金イオン錯体が脱離した金表面に配位する。
- ② 脱離した金イオン錯体が他の金ナノ粒子表面上に吸着し、ドデカンチオールのジスルフィドが脱離することによってナノ粒子が成長する。



X^+ : ピリジニウムイオン Y^- : Cl^- or RS^-

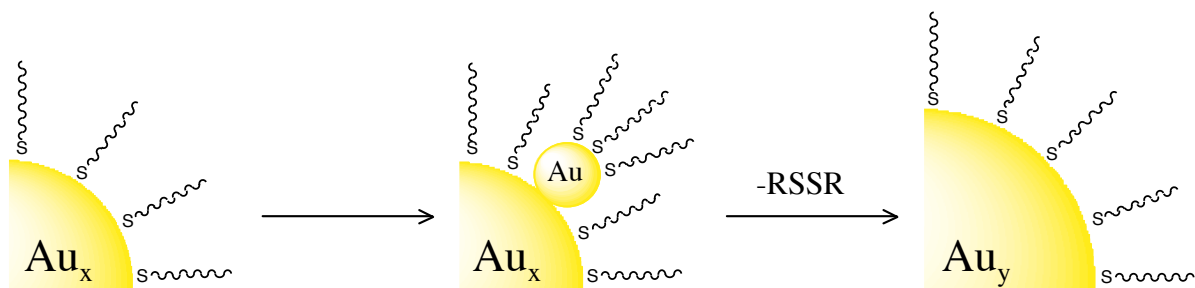


Fig.3 ナノ粒子の大きくなる過程

詳細なナノ粒子の成長過程のメカニズムについて現在検討中である。

<参考文献>

[1] M. M. Maye, W. Zheng, F. L. Leibowitz, N. K. Ly, C. J. Zhong, *Langmuir* **2000**, 16, 490

[2] T. Shimizu, T. Teranishi, S. Hasegawa, M. Miyake, *J. Phys. Chem. B.* **2003**, 107, 2719