

pH 制御下における金ナノ粒子の

サイズ選択的調製

(茨城大理・(株)リガク X線研究所[†]) 荒川涼・齋藤茜・林真人・泉岡明・佐々木明登[†]

【序】 近年、種々の配位子が吸着した数 nm サイズの金属ナノ粒子が調製されている。金属ナノ粒子は、バルクとも原子とも異なる電子状態を有する為、その電子的、光学的、磁氣的、化学的特性の発現に大いに期待が寄せられている。金属ナノ粒子の特性は、それを保護する配位子の性質や粒径によって異なり、特に粒径が大きいほど金属的性質に、粒径が小さいほど原子状態に近い性質となる。粒径分布が広いと様々な性質が混在してしまい、金属ナノ粒子の物性を特定しにくくなる事などから、粒径分布の狭い単分散の金属ナノ粒子の調製が課題の1つとなっている。一般的に用いられる配位子は直鎖アルカンチオールであるが、これまでに我々は二又分岐型の N,N-ジオクチルジチオカルバミン酸(diOct-DTC)塩を配位子として用い、粒径分布が非常に狭い金ナノ粒子を調製出来ることを報告した。この反応は、有機相と水相の二相系で反応を行うが、還元剤の添加に伴って、水相の pH が pH 2 から pH 9 へと大きく変化する。今回我々は、金ナノ粒子の調製時に種々の緩衝溶液を用いて、水相の pH に固定すると、ナノ粒子の粒径分布がどのように変化するかについて検討を行った。

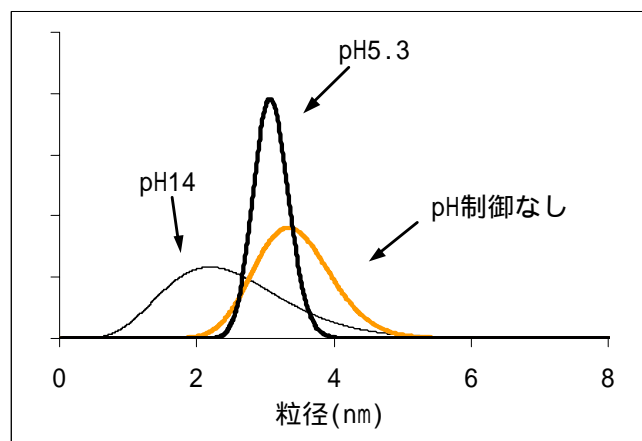
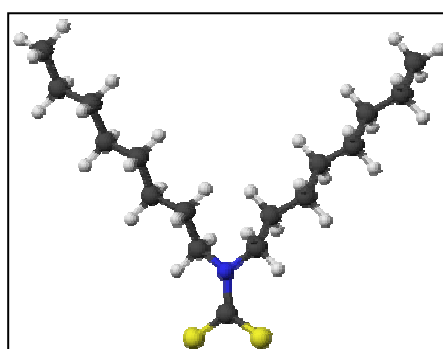


Fig.1 pH 変化に伴う粒径の分布

【実験】 テトラオクチルアンモニウムブロミドのトルエン溶液に塩化金酸水溶液、diOct-DTC の順で加え、水素化ホウ素ナトリウム水溶液で還元し金ナノ粒子を得た。なお、塩化金酸水溶液添加前に、クエン酸緩衝溶液または水酸化ナトリウム溶液を添加することにより、pH を制御して実験を行った。

【結果と考察】 金ナノ粒子生成時において、pH 制御を行わなかった場合、平均粒径は 3.4 nm(規格化分散 16.%)であった。これに対し、弱酸性下(pH 5.3)で反応させた場合、平均粒径は 3.1 nm とあまり変化しなかったものの規格化分散は 8.3 % と非常に粒径分布が狭くなった。一方、塩基性下(pH 14)では、平均粒径は小さく(2.5 nm)なり、規格化分散が 36 % の分散の幅広い金ナノ粒子が生成した(Fig.1)。また、酸性条件では、緩衝溶液の酸性度が増すにつれ、金

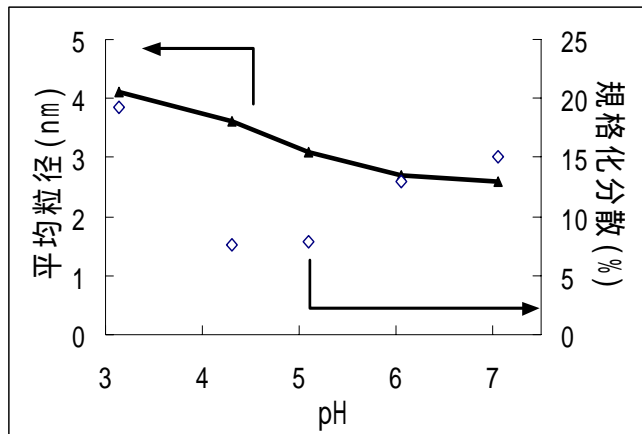


Fig.2 pHによる粒径の変化

ナノ粒子の平均粒径が大きくなることが分かった(Fig.2)。

この緩衝溶液の酸性度の違いによる粒径変化は、配位子として用いられている diOct-DTC 塩の pH 依存性の違いによるものと考えられる。このことから、特に pH 3 ~ pH 4 付近の低 pH 領域では、ナノ粒子に diOct-DTC 塩が配位するのではなく、本来は相間移動触媒として用いられているテトラオクチルアンモニウムブロミドが、金ナノ粒子に配位していることが示唆される。

また、調製した金ナノ粒子は安定に存在するが、この金ナノ粒子と過剰の diOct-DTC 塩を共存させたトルエン溶液の UV の時間変化を追跡した結果、金ナノ粒子特有の 520 nm 付近に現れているプラズモン吸収が減少していくことが分かった(Fig.3)。またこれは、diOct-DTC 塩だけでなく、diEt-DTC 塩や diBu-DTC 塩でも観測された。

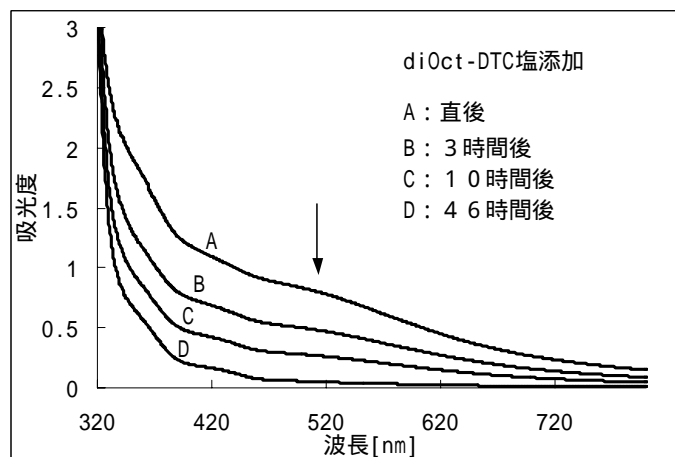
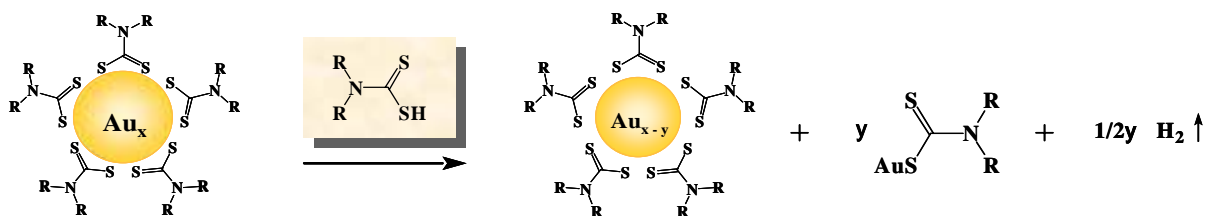


Fig.3 diOct-DTC 塩共存下での金ナノ粒子の UV 変化

これは、金ナノ粒子の粒径が減少、もしくは金ナノ粒子の存在が減少していることに起因する。これらのことから、酸性下において生成するジアルキルジチオカルバミン酸が金ナノ粒子に対して酸化作用を及ぼしていることが示唆される(Scheme.1)。

これらのことから、緩衝溶液で水相の pH を弱酸性下に固定するという簡易な操作により、非常に単分散の金ナノ粒子の調製が可能になった。弱酸性下では、平衡として存在するジアルキルジチオカルバミン酸が、金に対して酸化剤となり、単分散金ナノ粒子の生成過程に重要な影響を与えていると考えられる。



Scheme.1 ジアルキルジチオカルバミン酸による金ナノ粒子酸化反応