

### 3P032

## 金イオン錯体添加によるドデカンチオール修飾金ナノ粒子の熱成長加速効果

(茨城大院・理工、(株)リガク・X線研究所<sup>†</sup>) ○幕内悦予、泉岡明、佐々木明登<sup>†</sup>

【緒言】 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、粒径が成長した単分散の金ナノ粒子が得られることが報告されている<sup>1,2</sup>。このサイズ成長過程において我々は単に粒子の成長が起こるだけでなく、出発原料よりも小さな粒子が反応初期段階で生成していることを明らかにしてきた<sup>3</sup>。金ナノ粒子の成長には金イオン錯体が何らかの影響を及ぼしていると考え、金イオン錯体を添加してナノ粒子の成長反応を追跡した結果、ナノ粒子のサイズ成長が加速されることがわかった。本研究では金イオン錯体によるナノ粒子の成長の加速効果について詳しく検討した。

【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°C で加熱した。また、これらの混合物に別途に調製したドデカンチオール-金イオン錯体を添加し、窒素雰囲気下 125°C で加熱した。金ナノ粒子の粒径は X 線小角散乱によって見積もった。

【結果と考察】 平均粒径 2.5nm の金ナノ粒子を窒素雰囲気下 125°C で加熱した際のナノ粒子の時間変化を図 1 に示した。金イオン錯体無添加時には誘導期間と考えられる期間を経て、徐々に粒径が大きくなるもの[分布 A]の他に小さくなるもの[分布 B]が存在し、4 時間以降の大きな粒子は非常に小さな規格化分散を有していた( $\sigma = 0.16-0.35$ )。2nm 程度の小さなナノ粒子は、熱反応によりナノ粒子から金イオン錯体が脱離し、電荷の増したナノ粒子がクーロン爆発によりクラッキングして生成したと考えられる。2 つの分布の体積分率の時間変化から、2nm 程度の小さなナノ粒子が大きなナノ粒子へ成長することがわかった。金ナノ粒子から実際に金イオン錯体が熱的に生成

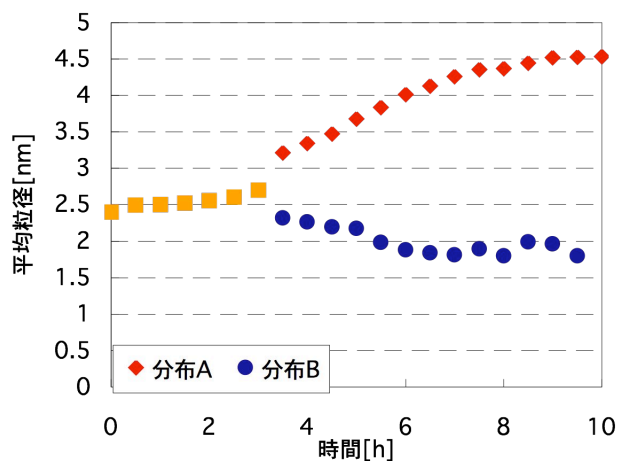


図 1 2nm の粒子を原料としたときの粒径変化(錯体無添加)

しているかどうか確認する目的で反応系に別途調製した金イオン錯体を添加して反応を行った。

金原子に対し 0.1 当量の金イオン錯体存在下、平均粒径 2.5nm の金ナノ粒子を窒素雰囲気下 125°C で加熱した際のナノ粒子の時間変化を図 2 に示した。金ナノ粒子は加熱開始 1 時間後に 4.4nm に達し、それ以降の粒径の増加はわずかであるが、規格化分散の減少が観測された。金イオン錯体を添加しない場合、ナノ粒子が 4.5nm に達するのに 125°C で 10 時間を要する(図 1)ことから、金イオン錯体はナノ粒子の成長を明らかに加速していることがわかった。

配位子交換によって得られた 4.4nm のドデカンチオール修飾金ナノ粒子を出発原料としてドデカンチオールとピリジニウム塩の混合物を窒素雰囲気下 125°C で加熱した結果を図 3 に示す。この系に金イオン錯体を金原子に対し 0.1 当量を添加し、窒素雰囲気下 125°C で加熱した結果についても図 3 に示した。金イ

オン錯体無添加時には 20 時間程度まで誘導期間と考えられるような期間があるのに対し、金イオン錯体を添加した場合には反応開始直後から粒子が成長し始めた。

出発原料の粒径によらず、金イオン錯体を添加することにより誘導期間が消失した結果は金ナノ粒子の成長反応の進行には金イオン錯体が重要な役割を果たしていることを示している。

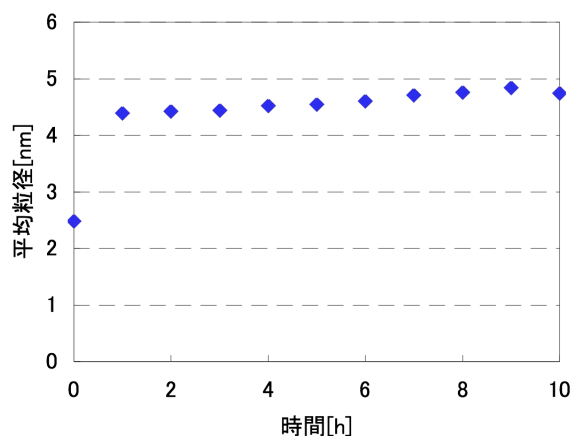


図 2 2nm の粒子を原料としたときの粒径変化(錯体添加)

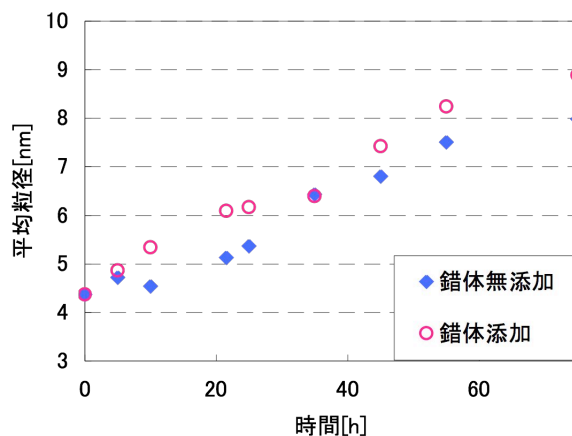


図 3 4nm の粒子を原料としたときの粒径変化

<sup>1</sup> M. M. Maye, W. Zheng, F. L. Leibowitz, N. K. Ly, C. J. Zhong, *Langmuir* **2000**, 16, 490

<sup>2</sup> T. Shimizu, T. Teranishi, S. Hasegawa, M. Miyake, *J. Phys. Chem. B.* **2003**, 107, 2719

<sup>3</sup> 幕内悦予、泉岡明、佐々木明登 ナノ学会第 4 回大会講演予稿集 p.251 (2006)