

4P021

4-*tert*-butylthiophenol が吸着した金ナノ粒子の GPC による分離挙動

(茨城大理*・(株)リガク X線研究所**) 林真人*・佐々木明登**・野口高明*・
泉岡明*

[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、このナノ粒子の TEM 観察や分子ふるい型ゲルろ過型クロマトグラフィー分析等によりナノ粒子の凝集挙動について検討した。

[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 3H-A 8 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ト上に固定したものを用了。

[結果と考察] 調製した金ナノ粒子は、TEM 像と SAXS の測定により粒径を見積もった (Fig.1,2)。詳細に TEM 像を解析すると小さな粒子が凝集していることが分かる。そのため Fig.2 の TEM 像と SAXS のグラフに違いが生じている。ナノ粒子の ¹H-NMR を測定したところ

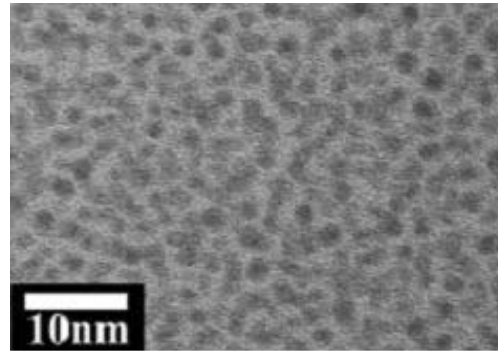


Fig.1 調製した金ナノ粒径のTEM像

SAXSより	TEM画像より
平均粒径 1.7 nm	平均粒径 1.8 nm
偏差 () 0.2	分布幅 () 0.4

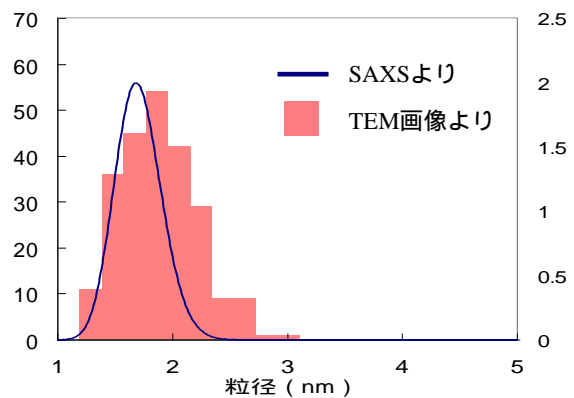


Fig.2 調製した金ナノ粒子のTEM像と SAXS から見積もった粒径

TOAB の N-メチレンに由来するシグナルが観測された。このシグナルは本来の TOAB の N-メチレンに比べ明らかにブロードニングしていることから、TOAB がナノ粒子に吸着しているものと考えられる。このサンプルを用いて GPC によるナノ粒子の分離を行った。展開溶媒をトルエンと THF で行った結果を示す(Fig.2,3)。Fig.2 では保持時間 15.0 min に強いシグナルが確認できる。一方、Fig.3 (0.1%TOAB in toluene) では、10.5 min, 15.8 min にシグナルが確認でき、その間の時間で大きくテーリングも起こしている。この結果より極性溶媒である THF 溶媒中では、トルエン溶媒よりさらにナノ粒子が凝集していると考えられる。Fig.5 はトルエンを展開溶媒とし分取用 GPC カラムを用いた金ナノ粒子の GPC クロマトグラム(6 回リサイクルである)。リサイクルによっても、ピークが分離しなかった原因としてトルエン中においてナノ粒子どうが凝集していることが考えられる。凝集の原因となっている TOAB を除去する目的で温浸を行った結果についても報告する。

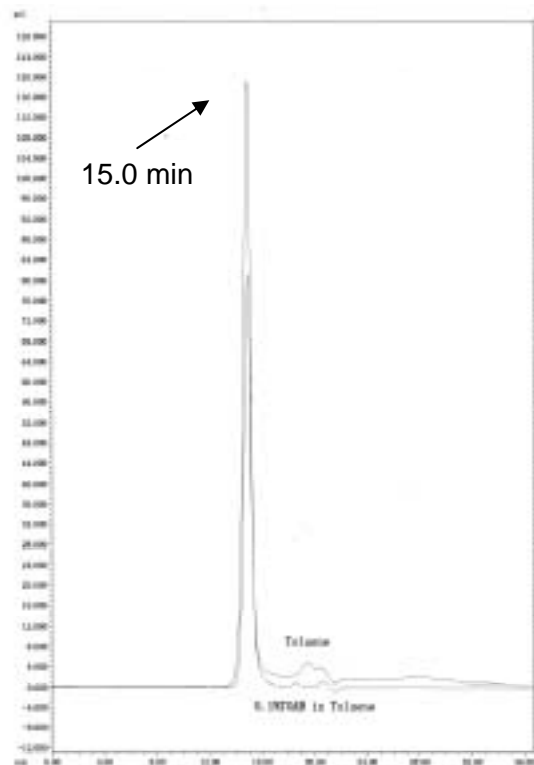


Fig.3 展開溶媒を toluene で GPC を行った結果

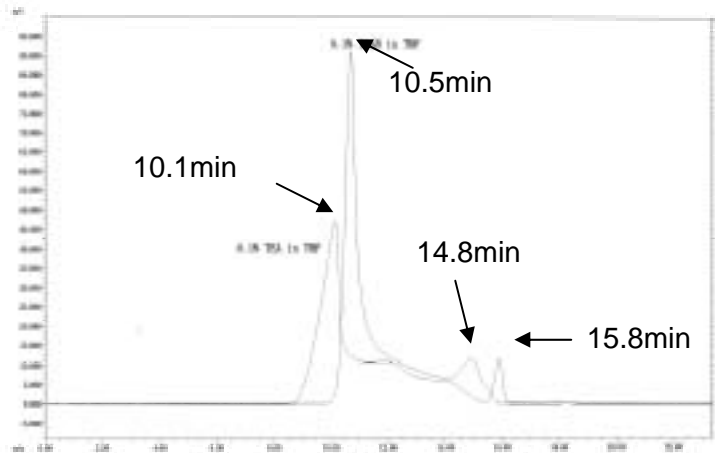


Fig.4 展開溶媒を THF で GPC を行った結果

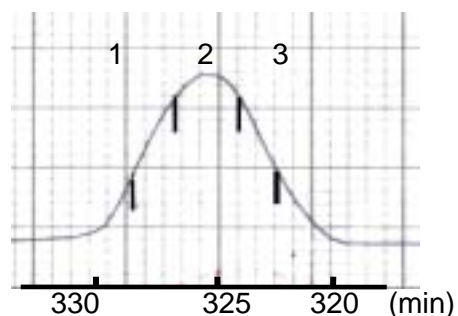


Fig.5 GPC でリサイクルを行った結果

謝辞 GPC による分析をお願いした日本分析工業
酒井健蔵氏に感謝致します。