

小角X線散乱による界面活性剤溶液中での 金属ナノ粒子形成過程の解明

○原田雅史¹、西条賢次²、坂本直紀³ (¹奈良女子大生活環境、²京大院工、³旭化成)

【緒言】界面活性剤溶液中で紫外線照射によって金属イオンを還元して、粒径や分散性の制御された金属ナノ粒子を合成することができる。本研究では、各種界面活性剤の形成するミセルあるいはエマルジョン中で紫外線照射により金属ナノ粒子 (Pt, Au, Ag ナノ粒子) を合成し、SAXS 測定を用いてナノ粒子形成時のミセルの構造変化、ナノ粒子の粒径変化、ミセル内部でのナノ粒子形成の反応機構について検討した[1, 2]。

【実験方法】濃度の異なる種々の界面活性剤 (ドデシル硫酸ナトリウム (SDS)、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド (DTAC)、ポリエチレングリコールモノドデシルエーテル (PEG)) 水溶液に、所定の濃度の塩化白金酸あるいは塩化金酸水溶液を添加後、紫外線照射して白金あるいは金ナノ粒子を合成した。SAXS 測定は BL-15A にて行い、Schultz-Zimm 分布を仮定し、金属ナノ粒子の粒径と体積分率の時間変化、界面活性剤ミセル(あるいはエマルジョン)のサイズを定量的に評価した。

【結果および考察】500mM の DTAC 水溶液中で金イオンを還元したときの散乱強度の時間変化を図 1 (a) に示す。散乱ベクトル $q < 1.0 \text{ nm}^{-1}$ で、照射時間 30 分後まで散乱強度が増加したが、照射時間が 60 分を超えると強度の減少が見られた。金イオンを含有していない DTAC 水溶液の散乱を測定したところ、ミセル間の干渉性に由来するピーク ($q = 1.15 \text{ nm}^{-1}$) とミセルの形状に由来するピーク ($q = 1.95 \text{ nm}^{-1}$) が見られた(図 1 (b))。このことは、金属ナノ粒子の形成によってミセルの形状はほとんど変化しないこと、金属粒子サイズが DTAC ミセルのサイズより大きくなるとミセルコア内でナノ粒子が安定に分散されていないことを示唆している。

さらに、コアシェル構造を有する剛体球モデルを用いて各種界面活性剤のミセル凝集体の構造について比較した。イオン性界面活性剤 (SDS, DTAC) ミセルではミセル表面の静電的反発により見かけ上、半径 R_{HS} の剛体球として振舞っていると考えられる。一方、非イオン性界面活性剤 (PEG) ではミセル表面に静電場の発生が見られず ($R_{HS} \approx R_{shell}$)、界面活性剤分子の立体反発によってミセルの分散性が保持されていると考えられる。また、AOT/water/benzene エマルジョン系での金属ナノ粒子の形成プロセスとの比較[3]も行った。

[1] M. Harada et al., Colloid Surf. A 345 (2009) 41.

[2] M. Harada et al., Colloid Surf. A 349 (2009) 176.

[3] M. Harada et al., J. Colloid Interface Sci., (2010) in press.

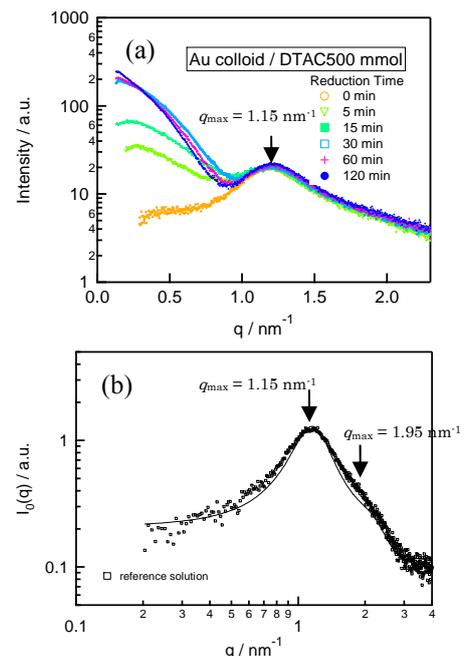


図 1 (a) Au/DTAC の SAXS 曲線の時間変化. (b) DTAC の SAXS 曲線.

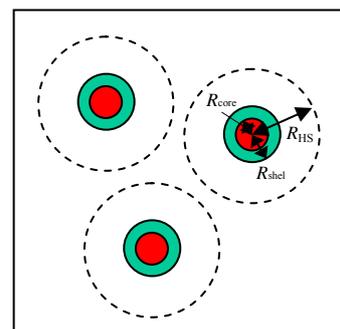


図 2 コアシェル構造を有する剛体球モデル.