

L04

マイクロミキサーを用いたAu@SiO₂コア-シェル粒子の製造

(京大工)○(学)中村 和彦・(正)渡邊 哲・(正)前 一廣・(正)宮原 稔*

1. 緒言

金ナノ粒子はその光学特性より、プラズモン共鳴を利用したバイオセンサやBragg回折を利用したフォトニック結晶として期待されている。これらの応用に向けて金粒子の表面特性を制御することが重要になるが、金ナノ粒子をシリカで被覆する方法は非常に有力である。それは表面のシリカに様々な官能基が容易に修飾可能となり、DNAなどの生体分子との結合力の増大や分散安定性の向上が期待されるためである。これまで様々な金ナノ粒子のシリカ被覆法が報告されているが、厚さ数nm程度の薄く均一なシリカシェルの製造は困難であった。そこで本研究ではマイクロミキサーの高い混合性能を活用することにより薄く均一にシリカをコーティングすることを試みた。

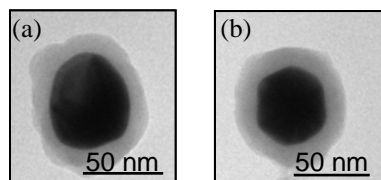
2. 実験

金粒子のシリカ被覆過程は2段階から成る。まず、金粒子サスペンション(粒径60 nm)と分子量1万のpolyvinylpyrrolidone(PVP)を混合し、金粒子表面にPVPを吸着させた。吸着したPVPには粒子表面での核生成を促進する働きがある。この溶液を遠心分離により沈殿させ上澄液を除去し、残った沈殿をエタノールに分散させた後、Tetraethylorthosilicate (TEOS)の加水分解・縮合反応を用いてシリカ膜を形成した。触媒にはアンモニアを、溶媒にはエタノールを用いた。反応は、PVPを吸着させた金粒子サスペンションにアンモニア水溶液を加えた溶液とTEOS溶液を中心衝突型のマイクロミキサー¹⁾を用いて急速に混合することにより行った。実験はアンモニアと水の濃度比を固定し、TEOS濃度(C_T)、アンモニアとTEOSとの濃度比(R)を変化させ、マイクロミキサーを用いた場合とバッチ式を用いた場合との比較を行った。粒子の観察はTEMを用いて行った。また、UV-visを用いて吸光度の変化を、ESCAを用いて表面の組成を測定した。

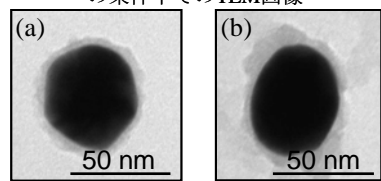
3. 結果と考察

マイクロミキサーとバッチ式の2種類の方法を用いて製造したAu@SiO₂粒子のTEM画像を異なる C_T についてそれぞれFig.1, 2に示した。図中の黒い球状の物質が金粒子で、その周りを灰色の物質が覆っていることが分かる。UV-visを用いた吸光度測定とESCA測定により、金粒子を被覆しているのがシリカであることを確認した。

粒子の形状に着目すると、 $C_T = 5 \times 10^{-3}$ mol/Lの条件ではマイクロミキサーとバッチ式とではシリカ膜の形状に顕著な違いは見られずどちらも10 nm程度の厚みで滑らかに被覆されていることが分かる(Fig.1)。一方で $C_T = 10^{-3}$



マイクロミキサー バッチ式
Fig.1 [TEOS]= 5×10^{-3} , [NH₃]=0.5
の条件下でのTEM画像



マイクロミキサー バッチ式
Fig.2 [TEOS]= 10^{-3} , [NH₃]=0.2
の条件下でのTEM画像

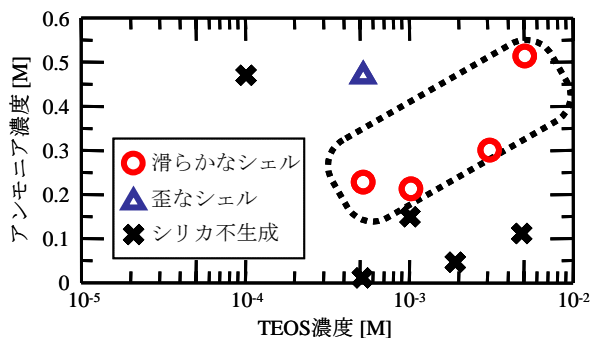


Fig.3 マイクロミキサーを用いた場合の形成条件

mol/Lの条件では、シェルが10 nm以下となりバッチ式では歪な形状をしているのに対し(Fig.2b), マイクロミキサーを用いると滑らかで均一なシェルが形成されていることが分かる(Fig.2a)。これは、バッチ式では混合以後も徐々に生成する核の付着・凝集によってシリカが成長するのに対して、マイクロミキサーでは混合時の核発生以後はモノマー付加による滑らかな成長のみが生じるためであると考えられる²⁾。

マイクロミキサーを用いた場合のAu@SiO₂形成条件をFig.3に示した。 C_T が小さい領域($C_T < 10^{-4}$ mol/L)ではTEOSの縮合反応が起きずシェルは生成しなかった。 $C_T = 5 \times 10^{-4}$ mol/Lの場合を見ると、 C_N が小さすぎるとシェルは形成しないが、大きすぎても($C_N = 0.48$)均一なシェルは形成しないことが分かる。これは C_N が大きい条件下ではTEOSが急速に縮合した結果、歪なシリカシェルになったと考えられ、滑らかなシリカシェルの製造にはアンモニアとTEOSの比 R が重要であると考えられる。 R の条件を探索したところ滑らかなシェルが形成するのはFig.3の点線で囲まれた領域、即ち $R = 100 \sim 500$ であることが明らかになった。この R の領域で製造したAu@SiO₂について C_T とシェル厚さの関係をFig.4に示した。 C_T の減少に伴ってシリカシェルは薄くかつ滑らかに形成されており、 C_T を操作することでシリカシェル厚みを制御できることが分かる。

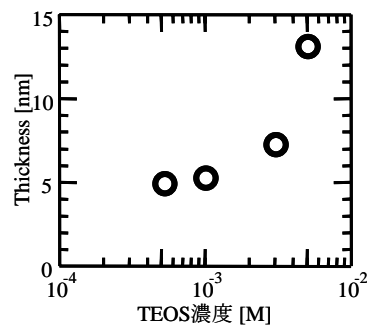


Fig.4 TEOS濃度とシリカ膜厚さの関係

4. 結言

マイクロミキサーの高い混合性能を活かすことで厚さ5 nmの薄く滑らかなシリカシェルの形成に成功した。均一なシェル形成にはNH₃とTEOSの濃度比を適切に設定する必要があり、その領域でTEOS濃度を変化させることによりシェル厚みを制御可能であることを明らかにした。

【参考文献】

- 1) Nagasawa, Aoki, and Mae, *Chem. Eng. Technol.* **2005**, 28, 324
- 2) 渡邉ら, 化学工学会第40回秋季大会, 仙台 (2008)

*Fax:075-383-2652,E-mail:miyahara@cheme.kyoto-u.ac.jp