

金ナノコロイド溶液の pH に依存する粒子径と固液界面電気二重層の相関 Correlation between particle size and electric double layer at solid-liquid interface dependence of pH for Au nanocolloids

°(M1)那須 歩果¹, 金山 直樹^{2,3}, 小川 智史¹, 八木 伸也^{1,4}, 池永 英司^{1,4}

Grad. Sch. Eng., Nagoya Univ.¹, RIKEN², Shinshu Univ.³, IMASS, Nagoya Univ.⁴,

°A. Nasu¹, N. Kanayama^{2,3}, S. Ogawa¹, S. Yagi^{1,4}, E. Ikenaga^{1,4}

E-mail: nasu.ayuka@c.mbox.nagoya-u.ac.jp

1. 背景と目的

本研究では、電気二重層の pH 依存性を詳細に調べることで、Au ナノ粒子(AuNP)の固液界面における電気二重層と粒子径の相関を明らかにし、分散機構の描像を得ることを目的とした。一般的に水溶液中に形成された金属ナノ粒子は互いに凝集し易い。しかし、応用に用いる際、溶液中で金属ナノ粒子の分散状態を長期的に保つことが必要である[1]。本研究では金ナノコロイド溶液の作成方法として、液中プラズマ法(SPP)を用いた。SPP では電極の溶出によりナノ粒子が得られ、他の方法では必要となる分散剤なしでもナノ粒子が分散状態を保つ[2]。この主要な要因として、固液界面におけるナノ粒子表面の電気二重層の形成が挙げられ、電気二重層の厚さが大きく変動する pH 値が等電点である[3]。また、溶液中の AuNP の表面吸着種や粒子径が、等電点近くの pH 値(pH 3~7)で変化する描像を明らかにしている。しかし直接的な電気二重層の観測には至っておらず、pH に依存する粒子径との相関は明らかではない。

2. 実験

10 mM NaCl 水溶液を基準としてイオン種(Na^+ , Cl^- , H^+ , OH^-)を変えずに電解質溶液の pH 値[pH 1.3~11.3]を調整し、各水溶液において SPP を用いて AuNP を作製した。これらの pH に依存した Au コロイド溶液に対して、平均粒子径や濃度を得るために紫外可視光吸収分光法(UV-vis)測定を、固液界面における電気二重層の厚さを直接観測するためにゼータ電位測定を行った。粒子径については、硬 X 線光電子分光法(HAXPES)[4]を用いて電子状態からも調査した。

3. 結果と考察

図 1 にゼータ電位の測定結果を示す。ゼータ電位値が大きいと電気二重層も厚くなり、長期的に分散も安定すると考えられることから、高 pH ほど粒子径が小さくなることを考察した。この考察を検証するために UV-vis 測定で吸光スペクトルを取得し、局在表面プラズモンピークから平均粒子径を求めた[5]。図 2 から、高 pH(pH 4.1, 7.0, 11.3)では粒子径は小さく安定したのに対し、低 pH(pH 2.3, 2.6)では粒子径は大きく、経時でも成長していく結果が得られた。この結果は上記の考察と一致する。また、HAXPES による電子状態測定において、全ての pH における AuNP でフェルミ端近傍のバンドギャップが大きくなる傾向が観られた。これは粒子径が 10 nm 以下のナノ粒子に観測される量子サイズ効果に起因するものであり、乾燥させた状態でもナノサイズの粒子径を保つことが分かった。このように、電気二重層の形成や粒子径には pH 値の境界条件(等電点)が存在し、分散機構の描像が大きく異なることを明らかにした。さらに DLVO 理論[6]より、pH に依存した界面のポテンシャルを計算し、上記結果の検証を行った。図 3 に示した計算結果からも pH 2.6 が最も不安定となることを見出した。金ナノコロイド溶液では、ゼータ電位測定結果及び DLVO 計算結果が一致し、pH 2.6 が極めて等電点に近いことを提案した。

参考文献

- [1] 神谷秀博, 飯島志行, 粉碎 55, 12 (2012).
- [2] 寺西利治, 「ナノコロイド」近代科学社 (2014).
- [3] M. A. Bratescu *et al.*, J. Phys. Chem. 115, 24569 (2011).
- [4] E. Ikenaga *et al.*, Synchrotron Radiation News, 31, 10 (2018).
- [5] Peng Zhang and T. K. Sham Phys. Rev. Lett. 90, 245502 (2003).
- [6] X. Li *et al.*, J. Col. Inter. Sci. 310, 456(2007).

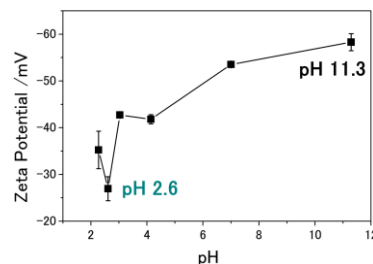


Fig. 1. The zeta potentials at the different pH values of AuNPs.

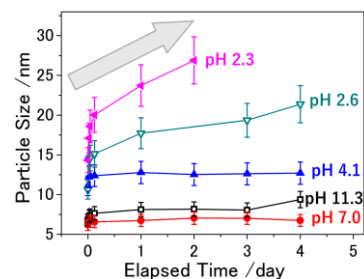


Fig. 2. Change in the average particle sizes at different pH values over time.

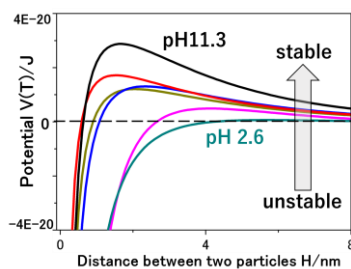


Fig. 3. The potentials at solid-liquid interface.