

表面修飾による酸化亜鉛ナノ粒子の凝集抑制

ZnO NPs aggregation suppressed by surface modification

島根大医 [○]藤井 政俊, 飯塚 真理

Shimane Univ., [○]Masatoshi Fujii, Mari Iitsuka

E-mail: mstfujii@med.shimane-u.ac.jp

【はじめに】 紫外領域の強い励起子発光を持つ酸化亜鉛(ZnO)微粒子は、その生体安全性から生命科学・医学系研究のためのラベル物質としても注目されている。中でも湿式法では反応溶媒や反応時間により、発光波長が容易に変化することが知られている。本研究では、水系分散ナノ粒子として医用分野での使用が期待される ZnO ナノ粒子の分散安定化のため、3-Aminopropyltriethoxysilane (APTES)による表面処理を施し、処理剤の濃度の違いによる ZnO ナノ粒子の光学特性 (UV-vis:可視紫外分光, FL:発光分光), およびそれらの測定結果から導出した粒子サイズの変化から効果を調べた。

【実験】 ZnO ナノ粒子は3種の溶媒 (MeOH, EtOH, 2-PrOH)を用いた沈殿法¹⁾により作成した。どの溶媒においてもあらかじめ 55°Cで 3 時間攪拌した $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ の溶液を、所定量の $LiOH \cdot H_2O$ を溶解した同一溶媒溶液に加え、さらに、50°Cで所定時間保持して粒子成長速度の異なるナノ粒子²⁾を作成した。作成後の ZnO ナノ粒子に所定量の APTES を添加攪拌し表面修飾を施した。作成した微粒子の TEM 像から粒子径が 3~20 nm 程度、また、TED パターンからウルツ鉱型の結晶が形成されていることが確認できた。粒子の形態と粒径は TEM により、また、測定した UV-vis から E_g から求め、粒径を算出した。FL の 500nm をピークとした欠陥発光³⁾からは表面状態などに関する情報を得た。

【結果】 溶媒種によりナノ粒子成長速度の違いが観察され、このことは溶媒種の誘電率と関係していることが報告されている²⁾。表面修飾用には粒径制御がしやすい MeOH 溶媒を主に用い、より凝集しやすいと考えられる粒子径が小さなサンプルを調整し、分散安定性観察の原料とした。MeOH 溶媒で作成した粒子に表面修飾した ZnO 粒子を弱アルカリ水溶液に再分散後、2日静置後の欠陥発光の面積強度と添加 APTES 量の関係を Fig.1 に示す。APTES 量 200 μ L 付近までは単調に強度が増加し、これを超えると逆に強度が減少していった。また、励起子発光のピーク波長から算出した E_g は添加 APTES 量の増加とともに増加した。 E_g の値は粒径に依存し、大きな値であるほど粒径が小さいことを示す。従って APTES 添加量の増加により、粒子の凝集が阻害され分散安定性を得ていることがわかる。ただし、 E_g の添加 APTES 量依存性においても、添加量約 200 μ L でキックが見られ、この添加量を境に凝集阻害機構に違いが発生していると考えられる。

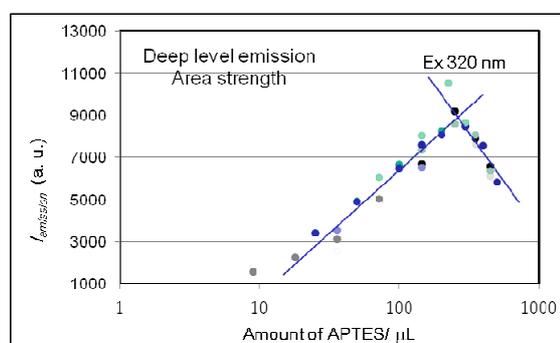


Fig. 1 Deep level emission area-strength vs. amount of APTES addition.

添加 APTES 量の関係を Fig.1 に示す。APTES 量 200 μ L 付近までは単調に強度が増加し、これを超えると逆に強度が減少していった。また、励起子発光のピーク波長から算出した E_g は添加 APTES 量の増加とともに増加した。 E_g の値は粒径に依存し、大きな値であるほど粒径が小さいことを示す。従って APTES 添加量の増加により、粒子の凝集が阻害され分散安定性を得ていることがわかる。ただし、 E_g の添加 APTES 量依存性においても、添加量約 200 μ L でキックが見られ、この添加量を境に凝集阻害機構に違いが発生していると考えられる。

- 1) L. Dong *et al.*: J. Colloid Interface Sci., **283**, 380 (2005). 2) Z. Hu *et al.*, J. Colloid Interface Sci., **263**, 454 (2003). 3) H Zeng *et al.*: Adv. Material Sci., **20**, 561 (2010).