

界面活性剤集合体による高アスペクト比金ナノロッドの長さ制御

武仲能子

(独)産業技術総合研究所、ナノシステム研究部門

【緒言】

金ナノロッドとは金の結晶で、直径数 nm～数十 nm、長さ数十 nm～数百 nm 程度の特徴的なサイズを持つものを指す。金ナノロッドは、アスペクト比 (= 長さ / 直径比) に応じたプラズモン吸収を示し、これが応用における重要な性質の一つとなっている。特にアスペクト比 10 以下の低アスペクト比金ナノロッドは、可視光～近赤外領域にプラズモン吸収波長を持つため、アスペクト比の違いによって目に見える色が異なる。さらにこのプラズモン相互作用によって吸収された光が熱に変わる性質を用いて、温熱療法のプロブとして医療応用が期待されている。一方でアスペクト比 20 以上の高アスペクト比金ナノロッドは、2000 nm 以上の赤外光を吸収する光学材料や、その形状を生かした偏光素子、電子回路、ナノギャップ電極への応用が期待され研究が進められている。このように、様々なアスペクト比を持つ金ナノロッドの応用化が期待されているにもかかわらず、高アスペクト比金ナノロッドの合成法は、低アスペクト比のそれに比べ十分には発達しておらず、サイズ制御法と高収率合成法の開発が望まれている。

そこで我々は、高アスペクト比金ナノロッドのサイズ決定メカニズムを明らかにすべく検討した。これまでに我々は、直径制御のメカニズムを明らかにしているため[1]、本研究では長さ制御に焦点を当てる。一般的に金ナノロッド合成は、界面活性剤水溶液中で金イオンを還元することによって行う。このことから(1)金がどのような状態で成長溶液中に存在しているか、また(2)どのように結晶に取り込まれるかを考える事が、金ナノロッド成長を考える際には重要であろう。(1)(2)それぞれについて先行研究はあるが、我々はここで成長の最も初期段階と考えられるカテゴリ(1)に着目する。特に、金ナノロッドに取り込まれる前の金イオンが、成長溶液中でどのように存在しているかを考える。

【実験】

金ナノロッドは、シード法で作成した[2,3]。この方法では、最初に結晶核を作成し、そののちに結晶核を一次元成長させる。まず、界面活性剤(0.1 M, 1875 μ l)に塩化金酸(ナカライ、0.01 M, 62.5 μ l)を加え、その後 NaBH₄(ナカライ、0.01 M, 150 μ l)を加えて 2 分間激しく混ぜる。この分散液を 2 時間室温で静置し結晶核分散液とする。次に界面活性剤(9500 μ l)、塩化金酸(0.01 M, 400 μ l)、アスコルビン酸(ナカライ、0.1 M, 64 μ l)を 30°C で混合した成長溶液を作成し、ここに結晶核分散液を 17 μ l 加えて静置した。臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム(HTAB)を界面活性剤として使い、6 種類の濃度の異なる界面活性剤水溶液中(100, 200, 300, 400, 500, 600 mM)で金ナノロッドの合成を行った。これら 6 種類の合成条件は、界面活性剤の濃度以外は全く同じである。合成温度は 30°C で、HTAB のクラフト点(~26°C)より高温とした。合成後、金ナノロッドを電子顕微鏡(SEM: HITACHI S-4800T)で観察した。さらに、これら 6 種類の溶液中に存在する界面活性剤の集合構造も小角 X 線散乱を用いて観察した。

【結果・考察】

図 1 に 6 種類の界面活性剤水溶液中で合成した金ナノロッドの電顕像を示す。図 1 より成長溶液中の界面活性剤の濃度が増加するにつれて、合成される金ナノロッドの長さが長くなるのがわか

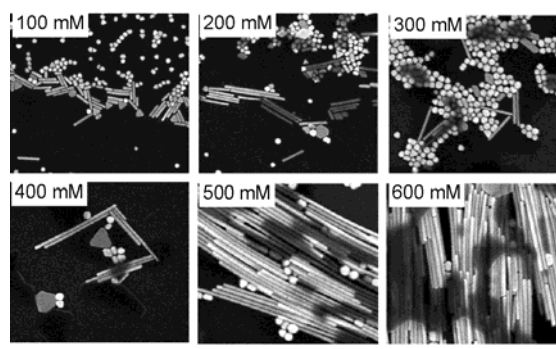


図 1：金ナノロッドの電子顕微鏡像。

る。次に、これらの水溶液中における界面活性剤の自己集合構造を SAXS で観察した結果を図 2 に示す。実験温度が HTAB のクラフト点より高温であることを反映して、すべての水溶液中で界面活性剤はミセル構造をとり、その特徴的な相互作用距離が濃度の増加と共に減少してることがわかる。

これらの結果を踏まえて、金ナノロッドの長さ決定メカニズムを明らかにするべく、以下のような考察を行う。今、合成された金ナノロッドの平均長を L 、平均直径を D 、数を N_{IS} とする。すると、初期に成長溶液内に存在している金イオン数 N_0 、金イオンの実体積 v について以下の関係が成り立つ。

$$N_{NR}LS = vN_0 \quad (\text{Eq.1})$$

また、1つの結晶核から1つの金ナノロッドが成長するとき、 $\alpha = 1$ として

$$\alpha N_{IS} = N_{NR} \quad (\text{Eq.2})$$

である。ここで N_{IS} は初期に投入した結晶核の数、 α は N_{IS} と N_{NR} の比である。Eq.1,2 より

$$\alpha N_{IS}LS = vN_0 \quad (\text{Eq.3})$$

が得られる。ここで、注目すべきは、 N_{IS} 、 S 、 v 、 N_0 は定数であるという事である。今、実験結果より、 L は界面活性剤濃度によって変化するので、比例定数 α も、界面活性剤濃度に依存して変化することがわかる。ここで以下の2つの状況を考える。つまり(A)自発核形成がない場合($\alpha < 1$)と(B)自発核形成がある場合($\alpha > 1$)である。A,B どちらの状況が実際に成長過程において起こっているのかを確認すべく、以下の追加実験を行った。

まず(A)から検討する。金ナノロッドが長くなるためには、一つの結晶核に多くの金イオンが分配される必要がある。このことから、長い金ナノロッドができるサンプルでは、最終的に金ナノロッドに成長できる結晶核の数は少なく、ほとんどは成長できずに成長溶液中に微小粒子として残っているはずである。今回の実験結果を考えると、高濃度の界面活性剤を用いたサンプルほど、長い金ナノロッドができていることから、その成長溶液中には、金ナノロッドに成長できなかった微小粒子がより多く存在していると予想される。これを確かめる為、成長終了後の各サンプルの分光測定を行った。具体的にはサンプルに遠心(5000 rpm, 5 min)をかけ、この遠心で回収できなかった微小粒子を分光測定した。微小粒子は 550 nm 付近をピークとするプラズモン吸収を持つため、粒子数の多い溶液では強い吸収が見られるはずである。その結果を図 3 に示す。図からわかるように、予想に反して、界面活性剤濃度が増加するにつれ、吸収強度は減少した。この結果より、(A)の状況は今回の実験結果を説明するにふさわしくないことが分かった。そこで次に(B)を検討する。

この場合、自発核形成が起こっているはずである。なぜ自発核形成が起こり得るのかを、溶液内の金イオンと界面活性剤ミセルとの複合体形成の平衡式から考えてみる。今、金イオンは陰イオン、界面活性剤ミセルは陽イオンであるため、これらは成長溶液内でクーロン相互作用によって複合体を形

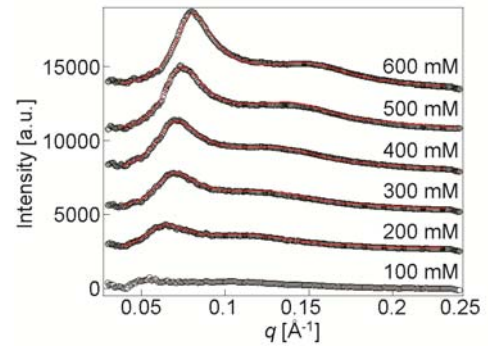


図 2：界面活性剤水溶液の SAXS プロファイル。

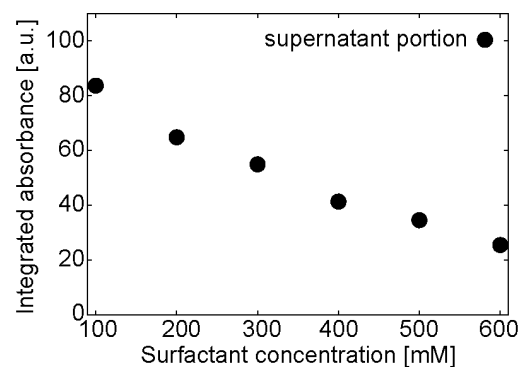
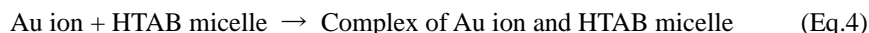


図 3：成長溶液に含まれる微小粒子の吸収強度。

成する。簡単のため複合体が 1 : 1 の比によって形成されているとすると、



が成り立つ。ここで、合成時に投入される結晶核分散液に、微小に混入している還元剤、水素化ホウ素ナトリウムに着目する必要がある。この還元剤は金イオンを瞬時に酸化数 0 まで還元する力を持つが、界面活性剤と複合体を作っている金イオンは還元できないことが報告されている[4]。このことから、成長溶液中で水素化ホウ素ナトリウムが裸の(複合体形成していない)金イオンと出会うと、還元されて微小粒子となり、それが新たな結晶核として作用する(自発核形成)ことが考えられる。(Eq.4)より、界面活性剤濃度が増加すると(Eq.4)の平衡が右に寄ることから、裸の金イオン数が減少することが予想される。つまり、界面活性剤濃度が増加した場合には自発核形成が抑制され、結晶核の総数が相対的に少なくなるため、結果として長い金ナノロッドが成長すると考えられる。これを確かめる為、実際に界面活性剤濃度の異なる成長溶液中に、ごく微量の水素化ホウ素ナトリウム(5×10^{-7} M)を加え自発核形成の様子を分光測定によって観察した(図 4)。図 4 より、予想通り界面活性剤濃度の増加に伴って、自発核形成が抑制されていることが分かった。以上の事より、金ナノロッドの伸長メカニズムの全貌をまとめると図 5 となる。

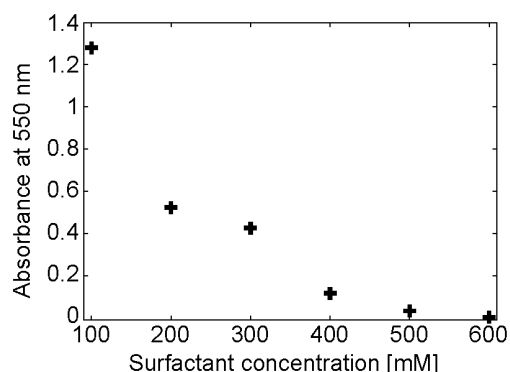


図 4 : 水素化ホウ素ナトリウムによって核形成した微粒子数。

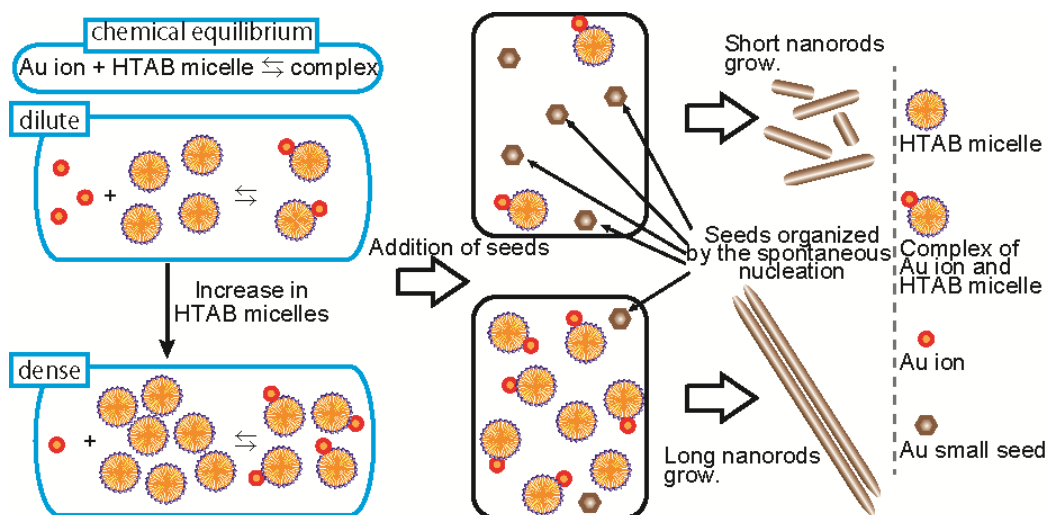


図 5: 金ナノロッドの伸長メカニズムを表す模式図。

[謝辞]

SAXS 実験は高エネルギー加速器研究機構のフォトンファクトリー(BL6A)にて行われました。課題番号(2011G516、2011G550)

- [1] Y. Takenaka, H. Kitahata, N. L. Yamada, H. Seto, M. Hara, *J. Colloid Interface Sci.* **356** (2011) 111.
- [2] Y. Takenaka, Y. Kawabata, H. Kitahata, Y. Matsuzawa, M. Yoshida, T. Ohzono, *J. Colloid Interface Sci.* in press.
- [3] Y. Takenaka, Y. Kawabata, H. Kitahata, T. Ohzono, *Chem. Lett.* **41**, 1173 (2012).
- [4] J. Perez-Juste, L. M. Liz-Marzan, S. Camie, Y. C. Chan, P. Malvaney, *Adv. Funct. Mater.* **14**, 571 (2004).