

# SAXS および XANES 測定による金ナノロッド成長過程の追跡： 分解と析出の周期的な繰り返し

## Tracking of the growth process of gold nanorods by SAXS and XANES measurements: Periodic repetition of decomposition and precipitation

日野和之<sup>1,\*</sup>, 伊豫田和広<sup>1</sup>, 下里隼都<sup>1</sup>, 棚橋美里<sup>1</sup>, 畠山義清<sup>2</sup>

<sup>1</sup>愛知教育大学教育学部, 〒448-8542 愛知県刈谷市井ヶ谷町広沢 1

<sup>2</sup>群馬大院理工, 〒376-8515 群馬県桐生市天神町 1-5-1

Kazuyuki HINO<sup>1,\*</sup>, Kazuhiro IYODA<sup>1</sup>, Hayato SHIMOSATO<sup>1</sup>,  
Misato TANAHASHI<sup>1</sup>, and Yoshikiyo HATAKEYAMA<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Faculty of Education, Aichi University of Education,  
1 Hirosawa, Igaya, Kariya, 448-8542, Japan

<sup>2</sup>Graduate School of Science and Technology, Gunma University,  
1-5-1 Tenjincho, Kiryu, 376-8515, Japan

### 1 はじめに

我々は、棒状の形をした金ナノ粒子である金ナノロッドについて、そのシード成長機構を明らかにするために、小角 X 線散乱 (SAXS) および X 線吸収端近傍構造 (XANES) 測定を組み合わせる研究を進めている。

長軸方向に局在するプラズモン吸収の極大波長がアスペクト比 (AR, 長軸の長さ/短軸の長さ) に比例することと、SAXS プロファイルから求めた距離分布関数 (DDF) のゼロの軸との交点から、短軸の長さ/長軸の長さをそれぞれ見積もった。さらに、シード粒子と金ナノロッドの割合をそれぞれに特徴的な XANES から求め、AR = 2, 4 の場合には、早い反応時間 (数十分) の間にシード粒子が急速に減少して、ナノロッドが増加すること、AR = 6 の場合には、遅い反応時間 (数日) の間に金 (クラスター) イオンへの溶解と金ナノロッドへの析出を繰り返しながら成長するために、AR が大きくなることを明らかにした [1]。現在は、より構造制御性が高い系 (CTAB-NaOL 系) について、分解と析出の周期的な繰り返しに注目してさらに研究を進めている。

### 2 実験

NaOL-CTAB 系の 2 成分界面活性剤と規定量の AgNO<sub>3</sub> の存在下、HAuCl<sub>4</sub> を穏やかに還元し、そこに規定量の濃 HCl を加えた。それからアスコルビン酸を加えて激しく攪拌した。最後にシード溶液を加えて金ナノロッドの成長を開始した。金ナノロッドの AR は、界面活性剤の混合比、AgNO<sub>3</sub>, 濃 HCl, シード溶液の量を調整することで制御した [2, 3]。

### 3 結果および考察

#### 【AR4 金ナノロッド】

図 1 に AR4 金ナノロッドの時間分解 Vis-NIR 吸収スペクトルを示す。成長開始後、長波長側にロッド

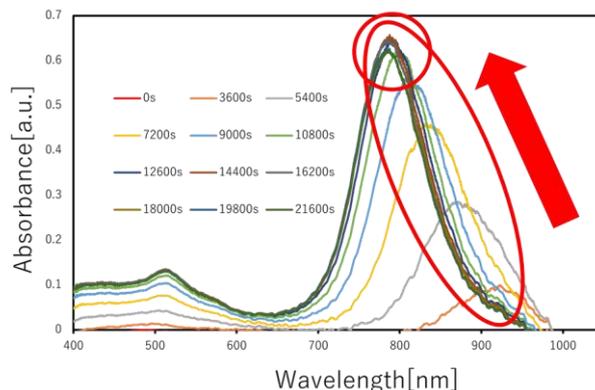


図 1 : AR4 金ナノロッドの時間分解 Vis-NIR 吸収スペクトル

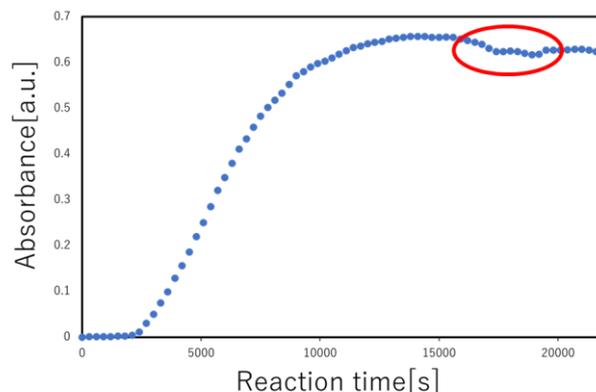


図 2 : 最大吸光度 vs 反応時間

の長軸方向に局在するプラズモン吸収が現れ、時間とともに吸光度が増大しながら、吸収極大が短波長側にシフトし、収束していることが分かる。一方、ロッドの短軸方向に局在するプラズモン吸収は 530 nm 近傍に現れ、吸光度が単調に増加していた。この現象は、単一 CTAB 系で観測されるように、成長

開始後ロッドが急速に長軸方向に伸びて一旦 AR が増大し、その後、短軸方向が肉づきしながら成長するために AR が徐々に小さな値に収束すると考えられる。しかしながら、最大吸光度を反応時間に対してプロットすると (図 2), 単一 CTAB 系とは異なり, NaOL-CTAB 系では約 14000 s 以降に最大吸光度の増減を確認した。

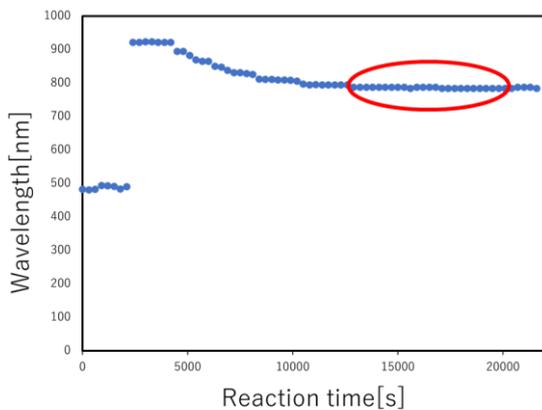


図 3 : 最大吸収波長 vs 反応時間

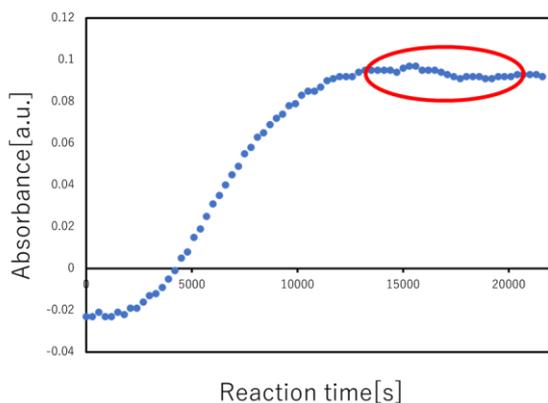


図 4 : 金原子の吸収 vs 反応時間

図 3 に最大吸収波長の反応時間に対するプロット, 図 4 にロッド中の金原子の数に比例すると考えられる波長 400 nm における吸光度の反応時間に対するプロットを示す [4]。それぞれ図 2 の場合と同様に約 14000 s 以降に増減が観測された。この増減について次のように解釈している。すなわち,

最大吸光度	最大吸収波長	金原子の吸収	AR
増加	減少	増加	減少

この場合には、短軸方向に金原子が析出しながら成長する。一方で、

最大吸光度	最大吸収波長	金原子の吸収	AR
減少	増加	減少	増加

この場合には、短軸方向に金原子が分解する。

以上により、本研究では NaOL-CTAB 系の AR4 金ナノロッドを作製し、成長過程における SAXS およ

び Vis-NIR 同時測定を行った。ナノロッドの析出・分解の成長メカニズムを裏付け、解明することを目的とする。

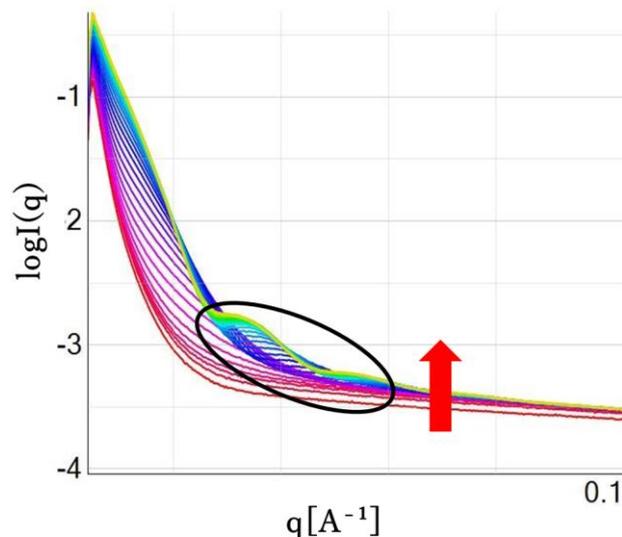


図 5 : 時間分解 SAXS プロファイル

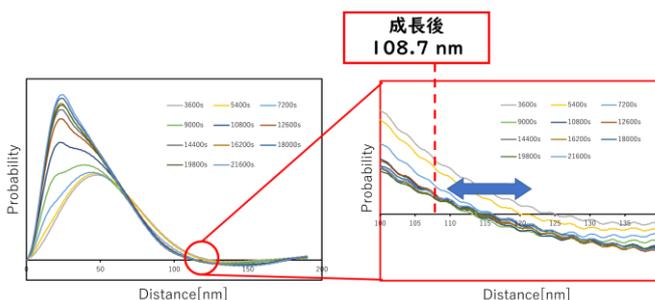


図 6 : 時間分解 DDF

図 5 に、時間分解測定から得られた SAXS プロファイルを示す。SAXS 測定では粒子のサイズや形状、集合構造を解析することができる。横軸は、X 線に対する散乱角度  $\theta$  に対応する散乱パラメータ  $q$ , 縦軸は X 線の散乱強度  $\log I(q)$  を表す。時間とともに散乱強度が上昇し、広角側で単調な減少から階段状の分布に変化したことを確認した。これは散乱粒子が等方的形状から異方的形状に変化していることに対応する。すなわち、等方的なシード粒子から異方的な金ナノロッドに成長していることを示す。

次に、長軸長を導出するために、SAXS プロファイルを DDF 変換した (図 6)。SAXS プロファイルは虚数空間であり、フーリエ変換を経て、実数空間に変換できる。これにより、横軸を散乱粒子中に引ける線分の長さ、縦軸をその線分の存在確率として示すことができる。ナノロッド中に引ける線分の長さが最大になるのは、長軸長に一致するときだけなので、DDF のゼロの軸との交点から長軸長を求めることができる。拡大図から分かるように、交点の値は時間とともに大きくなったり、小さくなったりす

る不規則な変化を示している。また、反応開始から6時間後では長軸長が110 nm以上であり、成長完了後のロッドよりも大きい値を示している。このことから、成長完了後の長軸長よりも長いロッドが形成され、析出・分解を繰り返しながら成長していくと考えられる。

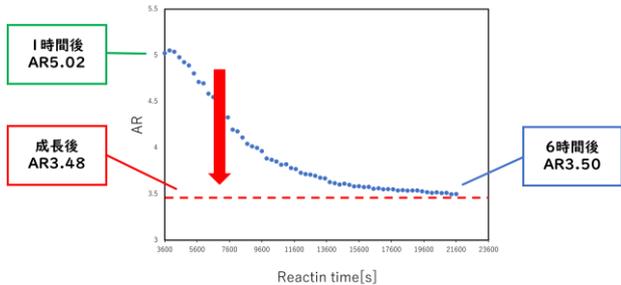


図 7 : AR vs 反応時間

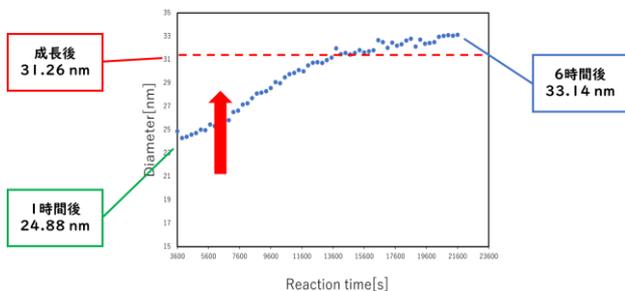


図 8 : 短軸長 vs 反応時間

最大吸収波長から検量線 ( $\lambda_{\max} = 88.67 \times \text{AR} + 485$ ) を用いて、AR を求めた (図 7)。AR は反応開始から1時間で5を超えていたが、6時間後には成長完了後のARと近い値に収束した。このことから、これ以降はARを一定に保ちながら成長していくと考えられる。

AR と長軸長から短軸長を求めた (図 8)。長軸長と同様に時間とともに大きくなったり、小さくなったりする不規則な変化を示している。また、反応開始から1時間で成長完了後のロッドよりも小さい値、6時間後では大きい値を示している。このことから、はじめは成長完了後よりも細いロッドが存在し、析出・分解を繰り返すことで6時間後には成長完了後よりも太いロッドが形成されていると考えられる。それから、成長完了後の短軸長の値に収束すると考えられる。

最大吸光度、最大吸収波長、金原子の吸収、AR、長軸長、短軸長の変化を照らし合わせることで、金ナノロッドの析出・分解の様子を考察する。

最大吸光度の増加に注目し、次のような時間帯を例に挙げる (図 9)。最大吸光度と短軸長が増加していることから、これら是对応している。また、最大吸収波長と長軸長が減少していることから、これらも対応している。すなわち、この場合には、金原子が長軸方向に分解、短軸方向に析出していると考えられる。

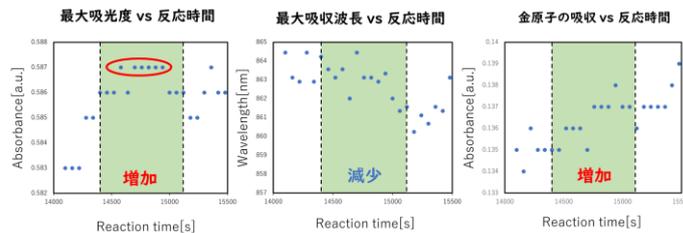


図 9 : 最大吸光度が増加している時間帯

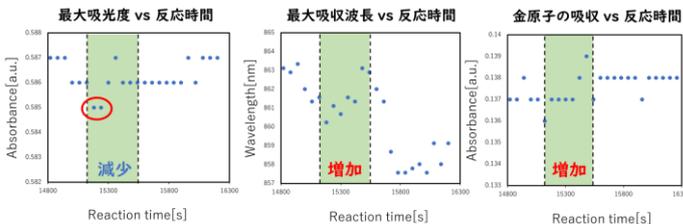


図 10 : 最大吸光度が減少している時間帯

一方、最大吸光度の減少に注目し、次のような時間帯を例に挙げる (図 10)。前の例とは逆の変化が観測されていることから、この場合には、金原子が長軸方向に析出、短軸方向に分解していると考えられる。

さて、XAFS 測定では物質の局所構造や化学状態などを元素選択的に解析することができる。中でも、XANES 測定では注目原子の電子状態、価数を解析できる。

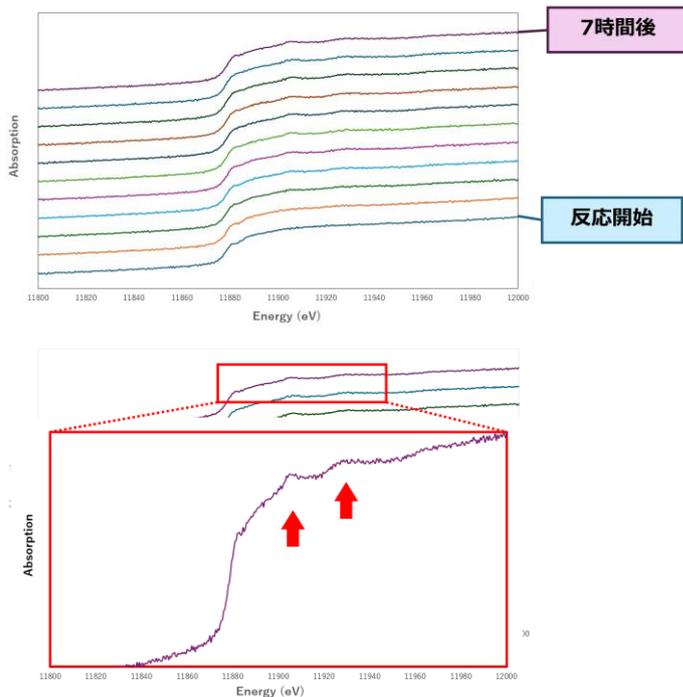


図 11 : Au L 吸収端領域の時間分解 XANES スペクトル

図 11 に、Au L 吸収端領域の時間分解 XANES スペクトルを示す。金箔の XANES スペクトルと比較すると、時間とともに金原子特有のピークが現れて

いることが確認でき、金原子が析出していることが分かった。

得られたデータを解析して、金原子と金（クラスター）イオンの存在割合を導出した（図 12）。これにより、時間とともに AR4 金ナノロッドが析出・分解を繰り返しながら成長していることが確認できた。

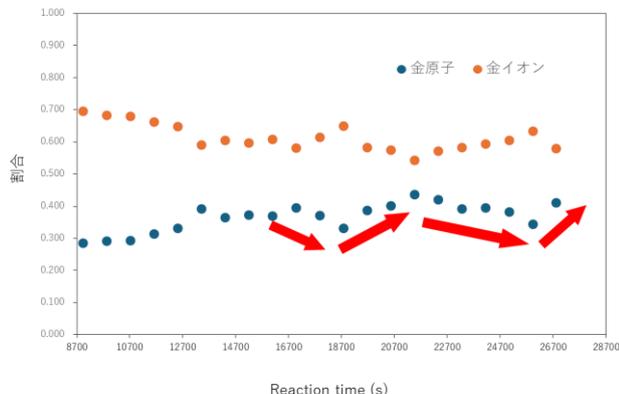


図 12：金原子と金（クラスター）イオンの存在割合

【AR2 金ナノロッド】

続いて、図 13 に AR2 金ナノロッドの時間分解 Vis-NIR 吸収スペクトルを示す。AR4 の場合と同様に吸収極大のシフト、および最大吸光度の増減が観測された（図 14）。

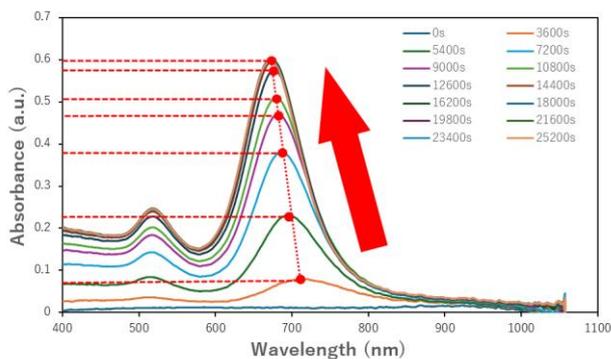


図 13：AR2 金ナノロッドの時間分解 Vis-NIR 吸収スペクトル

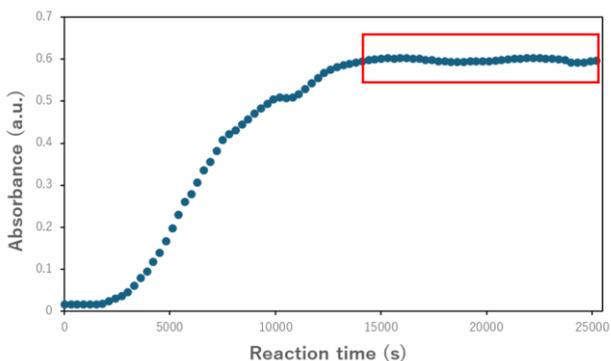


図 14：最大吸光度 vs 反応時間

時間分解 SAXS プロファイルを見ると（図 15），時間とともに強度が上昇し，広角側で単調な減少から階段状の分布に変化し，シード粒子からナノロッドに成長していることを確認できた。

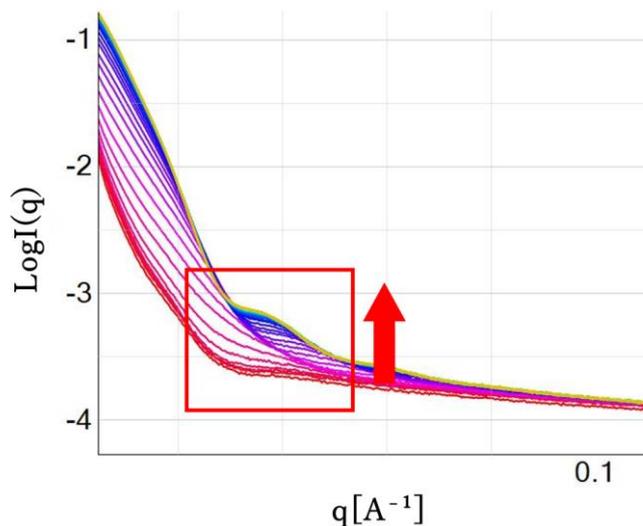


図 15：時間分解 SAXS プロファイル

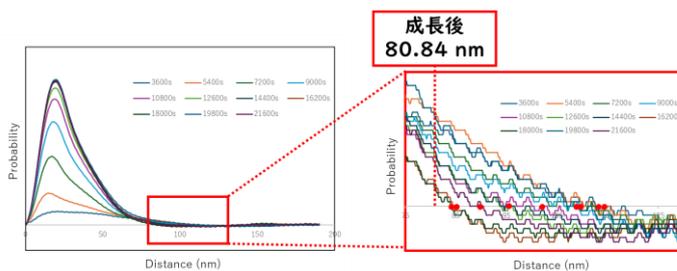


図 16：時間分解 DDF

SAXS プロファイルを DDF 変換すると、DDF のゼロの軸との交点の値が時間とともに増減していた（図 16）。反応開始から 6 時間後では、成長完了後のロッドよりも大きい値を示すことから、成長完了後の長軸長よりも長いロッドが形成され、析出・分解を繰り返していく中で大きさが収束すると考えられる。

次に最大吸収波長から検量線を用いて、AR を求めた（図 17）。AR は反応開始から 1 時間で 2.48 であったが、6 時間後には成長完了後の AR に近づいた。

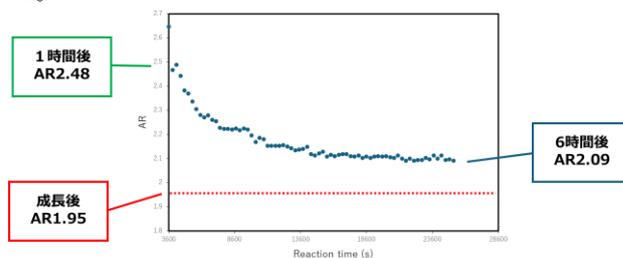


図 17：AR vs 反応時間

AR と長軸長から短軸長を求めた (図 18)。長軸長と同様に時間とともに不規則な変化を示していた。成長完了後の短軸長よりも太いロッドが形成され、析出・分解が繰り返されていく中で大きさが収束すると考えられる。

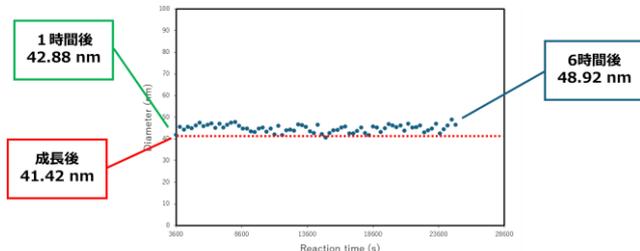


図 18 : 短軸長 vs 反応時間

最大吸光度, 最大吸収波長, 金原子の吸収それぞれの変化より, 18 個の時間帯に区分した (図 19)。

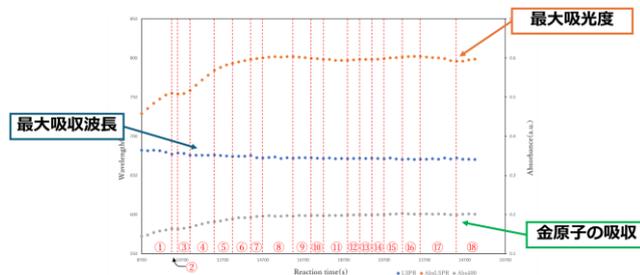


図 19 : 18 個に区分した時間帯

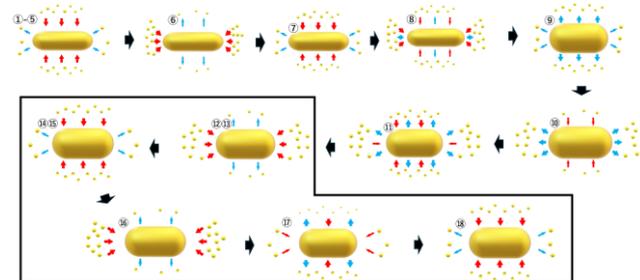


図 20 : 成長メカニズムの模式図 (1)

前段で導出した AR, 長軸長, 短軸長の時間変化と対応させると図 20 のようにまとめられる。赤の矢印は金原子の析出, 青の矢印は分解, 太い矢印と細い矢印はともに析出・分解の速さを表している。ここで, 枠線で囲まれた部分に注目する (図 21)。すると, 長軸方向, 短軸方向ともに金原子の析出・分解が繰り返されていることが分かった。

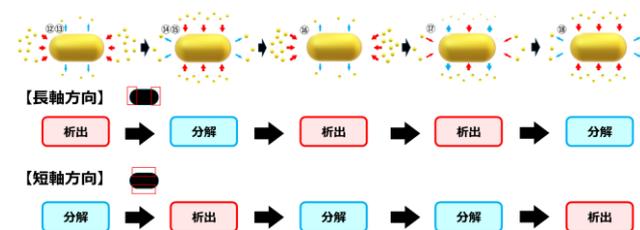


図 21 : 成長メカニズムの模式図 (2)

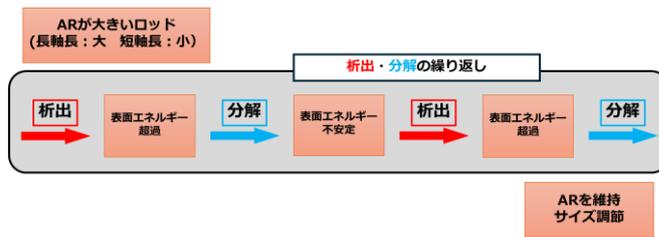


図 22 : NaOL-CTAB 系金ナノロッドの成長メカニズム

最後に, NaOL-CTAB 系金ナノロッドの成長メカニズムをまとめる (図 22)。1) 反応開始後, AR の大きいロッドが形成される。2) その後, 金ナノロッドに金原子が析出し, 3) ある一定の安定な表面エネルギーを超えたとき, 4) その部位では金原子の分解が生じる。5) その後, 過剰に分解が進むことによって表面エネルギーが不安定になったとき, 5) 再度その部位では析出が起こる。6) これらを繰り返すことによって成長が進むと考えている。

以上により, エネルギー的により安定な構造をとろうとする熱力学的側面と金原子の析出・分解の速度論的側面のつり合いによって NaOL-CTAB 系金ナノロッドの成長が進むと結論づけた。

#### 4 まとめ

NaOL-CTAB 系金ナノロッドの成長メカニズムを解明した。単一 CTAB 系の場合は, AR = 2, 4 とともに数十分の早い反応時間でシード粒子からナノロッドへ成長するのに対して, NaOL-CTAB 系では数時間から 1 日の反応時間で, 金原子の析出と分解を繰り返す, AR が一定値になるように短軸・長軸の大きさを調節しながら成長することが分かった。このため, NaOL-CTAB 系の方が単一 CTAB 系よりも, サイズと形状の単分散性が高く, 球状粒子等の不純物成分が少なくなる。以上により, 成長メカニズムの解明は, これからの金ナノロッドの作製方法の改良に対して新しい指針を与える。

#### 参考文献

[1] Y. Hatakeyama, K. Sasaki, K. Judai, K. Nishikawa, K. Hino, *J. Phys. Chem. C* **2018**, 122, 7982–7991.  
 [2] X. Ye, C. Zheng, J. Chen, Y. Gao, C. B. Murray, *Nano Lett.* **2013**, 13, 765–771.  
 [3] I.-C. Yao, C.-W. Chang, H.-W. Ko, H. Li, T.-C. Lu, J.-T. Chen, *RSC Adv.* **2016**, 6, 90786–90791.  
 [4] L. Scarabelli, A. Sánchez-Iglesias, J. Pérez-Juste, L. M. Liz-Marzán, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, 6, 4270–4279.

\* khino@aucecc.aichi-edu.ac.jp