

SAXS および XANES 測定による金ナノロッド成長過程の追跡：

分解と析出の繰り返しによるナノ構造制御

Tracking of the growth process of gold nanorods by SAXS/XANES measurements:
Structure control through repetition of decomposition and precipitation日野和之^{1,*}, 柏木飛佑¹, 水野陽¹, 井上隼¹, 山中陸久¹, 畠山義清²¹愛知教育大学教育学部, 〒448-8542 愛知県刈谷市井ヶ谷町広沢 1²群馬大院理工, 〒376-8515 群馬県桐生市天神町 1-5-1Kazuyuki HINO^{1,*}, Hiyu KASHIWAGI¹, Akira MIZUNO¹, Shun INOUE¹,Riku YAMANAKA¹, and Yoshikiyo HATAKEYAMA²¹Department of Chemistry, Faculty of Education, Aichi University of Education,

1 Hirosawa, Igaya, Kariya, 448-8542, Japan

²Graduate 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, 短軸の長さや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の注目に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_3 の存在下, HAuCl_4 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_3 , 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

ここでは, Au L 吸収端領域の時間分解 XANES スペクトルに対して, 半吸収点を指標として, 金原子と金 (クラスター) イオンの存在割合を導出した。

半吸収点とは, XANES スペクトルにおいて, 吸収強度が急激に立ち上がる領域で, 正規化された吸光度が 0.5 になるエネルギー点のことである (図 1)。

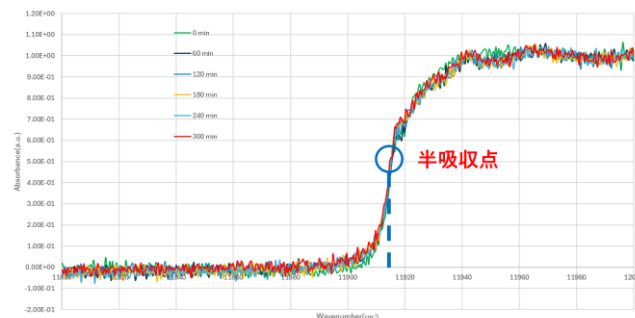


図 1：時間分解 XANES スペクトルにおける半吸収点

図 2 に AR4 ナノロッドに対する半吸収点を 10 分ごとにプロットした。成長開始直後の半吸収点は, 約 11913 eV であり, 成長完了後の半吸収点は, 約 11909 eV であった。エネルギー値が高いほど, 金はイオン性の状態で存在する割合が多く, エネルギー値が低いほど, 金原子として存在している割合が多いと考えられる。成長開始直後は金クラスターイオンとして存在し, 150 分経過後に成長完了後のエネルギー値に近づき, 大まかな成長が完了していることが分かる。このプロットから, 金原子のナノロッドへの析出と, 金クラスターイオンへの分解が繰り返されていると考えられる。

同様にして, AR6 ナノロッドに対する半吸収点を 10 分ごとにプロットした (図 3)。AR4 の場合とは異なり, 成長完了後の半吸収点は約 11911 eV とエネルギー値が高かった。成長開始 230 分後に成長完了後のエネルギー値に近づき, 大まかな成長が完了した。この時間は AR4 の場合よりも長く, これまでの研究結果と一致していた。

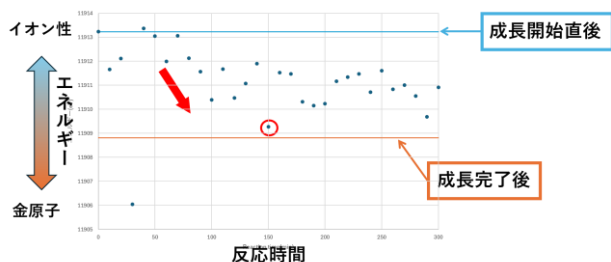


図 2：AR4 ナノロッドに対する半吸収点の時間変化

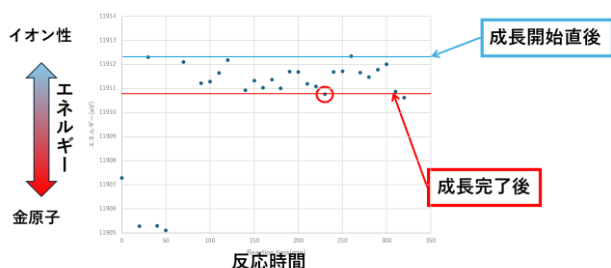
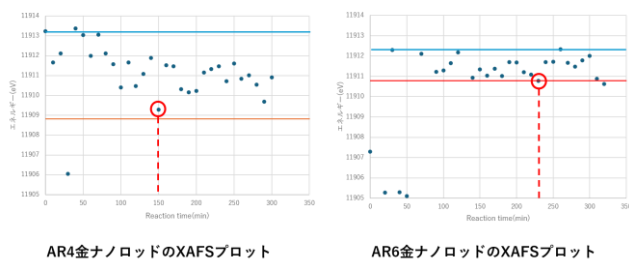


図 3：AR6 ナノロッドに対する半吸収点の時間変化



AR4金ナノロッドのXAFSプロット

AR6金ナノロッドのXAFSプロット

図 4：AR4 と AR6 ナノロッドの実験結果の比較

AR4 と AR6 ナノロッドの実験結果を比較すると、

- 成長完了時間：AR4 < AR6
- イオン性と金原子のエネルギー差：AR4 > AR6

AR4 ナノロッドは、短い時間で成長が完了するため、激しいエネルギー値の変化が起きる。一方、AR6 ナノロッドは、長い時間をかけて成長するため、穏やかなエネルギー値の変化をとめない成長する。成長には金原子の析出・分解が繰り返される。

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 系の場合とは異なり、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し、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.

* khino@aecc.aichi-edu.ac.jp