

金ナノロッド成長における界面活性剤濃度の影響

Effects of surfactant concentration on formation of gold nanorods

武仲能子^{1,*}, 川端庸平², 北畑裕之³, 吉田勝¹, 松澤洋子¹, 大園拓哉¹¹産業技術総合研究所, 〒305-8565 つくば市東 1-1-1²首都大学東京, 〒192-0397 八王子市南大沢 1-1³千葉大学, 〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町 1-33Yoshiko Takenaka^{1,*}, Youhei Kawabata², Hiroyuki Kitahata³, Masaru Yoshida¹, Yoko Matsuzawa¹
and Takuya Ohzono¹¹National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 1-1-1 Higashi, Tsukuba, 305-8565, Japan.²Tokyo Metropolitan University, 1-1 Minami-osawa, Hachioji, 192-0397, Japan.³Chiba University, 1-33 Yayoi-cho, Inage, 263-8522, Japan.

1 はじめに

金ナノロッドとは長さ数百 nm、直径数十 nm のサイズをもつ 1 次元状の金ナノ粒子のことである。金ナノロッドの中でも、アスペクト比 (= 長さ/直径) が 20 以上あるものを高アスペクト比金ナノロッドと呼ぶことが多く、これらは偏光素子や細胞刺激用プローブ等として応用が期待されている。

金ナノロッドは一般的に、界面活性剤水溶液中で金イオンを化学還元することによって合成する[1]。溶液中で還元された微小な金粒子は結晶核に結合し、自発的に一次元状の形状を形作る。金ナノロッドの合成には界面活性剤の存在が必要不可欠であり、界面活性剤が存在しない場合、合成される金ナノ粒子はすべて球状もしくは板状の等方的な形になる。一方で、成長溶液内部に界面活性剤が存在していると、棒状の金ナノロッドが自発的に生成するのである。

このため、金ナノロッドの成長プロセスにおいて界面活性剤が金ナノロッドの形状決定に強い影響を及ぼしていることが示唆されていた。実際、著者らも金ナノロッドの直径が、金ナノロッドを取り巻く界面活性剤 2 重膜の曲率と硬さによって決定されていることを報告している[2]。

しかし一方で、金ナノロッドの長さ決定に界面活性剤がどのように関係するかについては、諸説提唱されているものの、決定的な報告はなされていない。Perez-Juste らによれば[3]、成長溶液内で金ナノロッドが伸長する際には、金イオン (HAuCl_4) と界面活性剤ミセル (ここで界面活性剤は陽イオン性のヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロマイドなどを使用) との複合体が結晶核の端点に結合することで金ナノロッドが伸長する。言い換えれば、金イオンと界面活性剤ミセルとの複合体の安定性が、金ナノロッドの長さ決定に強い影響を与えていることが予想される。そこで、今回我々は、界面活性剤濃度を変化させた成長溶液中で金ナノロッドを成長させ、

複合体の安定性が金ナノロッドの長さに及ぼす影響について検討した。

2 実験

金ナノロッドはヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロマイド(HTAB; 東京化成)を用いて、シード法で作成した。HTAB のクラフト点は 26°C 程度、臨界ミセル濃度は 1 mM であることから、合成前に HTAB を 60°C に保ち、一様な液体状態にして用いた。具体的には塩化金酸(ナカライテスク) 0.3 mM と HTAB 90 mM の混合溶液中に NaBH_4 (ナカライテスク) 0.72 mM を投入し、激しくかき混ぜることで結晶核分散液を得た。一方で塩化金酸 0.4 mM、アスコルビン酸 (ナカライテスク) 0.64 mM、界面活性剤 0.95X mM (X=100, 200, 300, 400, 500, 600) の混合液 6 種類を作成し、成長溶液とした。これらに結晶核分散液を投入して金ナノロッドを成長させた。成長温度は 30°C とした。成長し終わった金ナノロッドを成長液から取り出し、遠心操作によって界面活性剤を洗い落としたのち、操作型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。また成長溶液内での界面活性剤内部構造を調べるため、小角 X 線散乱実験 (SAXS) を行った。SAXS では、濃度の異なる 6 種類の界面活性剤を 60°C で液体状に溶かし、その後 30°C で 1 時間インキュベートしたのち散乱プロファイルを取得した。X 線の波長は 1.5Å、観察した範囲は $0.03 < q < 0.25 \text{ \AA}^{-1}$ である。

3 結果および考察

異なる界面活性剤濃度の成長溶液で作成した金イオンの長さ分布を図 1 に示す。それぞれのサンプルで長さ分散は大きいものの、明らかに界面活性剤濃度が増加するに伴って、金ナノロッドの平均長が増加していることがわかる。

一方で、それぞれの成長溶液内部の界面活性剤自己集合構造の SAXS プロファイルを図 2 に示す。図

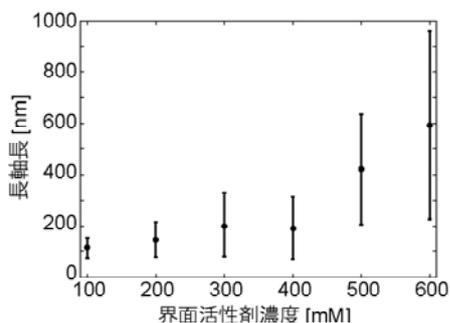


図 1 異なる界面活性剤濃度の成長溶液で作成した金イオンの長さ分布。

2 により、すべての濃度領域において界面活性剤はミセル構造を取っており、またミセル—ミセル間の特徴的距離が、界面活性剤濃度の増加とともに減少していくことも見て取れる。図 2 中には、計算上求められる HTAB ミセルの断面図を書いた。(ただし今回の SAXS 結果のみからは、ミセルの構造、つまり棒状ミセルなのか紐状ミセルなのか、どの程度の長さなのかを判断することは難しいため、以下の議論ではミセルの断面のみで議論する。)

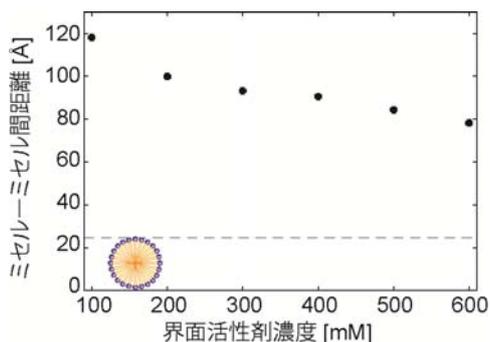


図 2 界面活性剤の濃度変化による成長溶液内部でのミセル—ミセル間距離の変化と、計算から求めた HTAB ミセルの断面サイズ(図中下部)。

先行研究では、ゲル化した界面活性剤中では高アスペクト比金ナノロッドが高収率で合成できることが報告されている[4]。ここでいうゲルとは、界面活性剤分子が interdigitate した 2 重膜を有するラメラ構造を取っている状態である。一方今回の場合は、成長溶液はゲル化しておらずミセル状態であることから、先行研究のように界面活性剤のゲル化によって高アスペクト比金ナノロッドが生成したわけではない。つまり、高アスペクト比金ナノロッドが成長するメカニズムを新たに考える必要がある。そこで、我々はイントロダクションにも述べたように、金イオンと界面活性剤ミセルとの複合体の安定性に着目した。

今、以下のように、複合体が形成するための化学平衡式について考える。

Au ion + HTAB micelle →

Complex between Au ion and HTAB micelle (1)

(1)式で界面活性剤濃度が増加すると平衡が右辺に寄り、複合体が安定化することがわかる。また同時に単体で存在する左辺の金イオン数が減少する。ここで注意すべきは、結晶核分散液内に微量に混在している還元剤の存在である。金ナノロッドを作成するために、結晶核分散液と成長溶液とを混合する際に、結晶核分散液内に微量に残った NaBH_4 が成長溶液内に混入すると考えられる。 NaBH_4 は溶液内に単体で存在する金イオンを還元することが出来るが、界面活性剤と複合体を作っている金イオンを還元することはできない[3]。そのため、界面活性剤濃度が高い溶液では NaBH_4 に還元される金イオン数が少なく、逆に界面活性剤濃度が低い溶液では NaBH_4 に還元される金イオン数が多くなる。 NaBH_4 で還元された金ナノ粒子は結晶核として働くことが報告されているため[5]、結果として成長溶液内に存在する結晶核の数が異なることとなる。つまり、界面活性剤が濃い成長溶液にはより少数の結晶核が存在し、界面活性剤が薄い成長溶液にはより多数の結晶核が存在する。金ナノロッドの成長は、材料となる成長溶液内の金イオンがすべて消費されると停止する[6]。言い換えれば、金ナノロッドの長さは、一つの結晶核がどれだけ多くの金イオンを獲得できたかに依存する。そのため、等量の材料中に異なる数の結晶核が存在すれば、より多くの結晶核が存在する成長溶液のほうが、より短い金ナノロッドを生成することとなる(図 3、成果 1)。

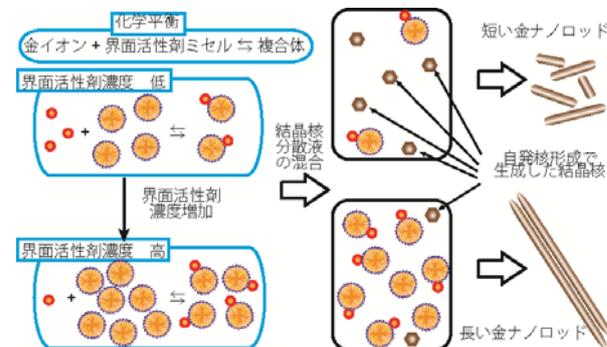


図 3 金ナノロッドの長軸決定メカニズムの概略図。

実際、(1)式で表される、界面活性剤ミセルと金イオンとの複合体の安定性が金ナノロッド伸長に重要であるならば、この平衡を界面活性剤濃度以外の別の要因によって移動させたときの挙動を見ればよい。例えば、成長溶液を高温にすれば、(1)式の平衡は左辺に寄り、複合体は不安定化するはずなので、短い金ナノロッドが生成すると期待される。実際に実験において、予想通り成長溶液の温度上昇とともに金ナノロッドの平均長が減少することが示されている(成果 2)。

4 まとめ

金ナノロッドの長さ決定メカニズムについて、成長溶液中の金イオンと界面活性剤ミセルとの複合体形成に着目して議論した。界面活性剤がミセル状態の時でも高アスペクト比金ナノロッドが生成するメカニズムを明らかにした。つまり、成長溶液中の金イオンと界面活性剤ミセルとの複合体を安定化させ、成長溶液内における自発結晶核形成を抑制することで、高アスペクト比金ナノロッドが生成することが分かった。

参考文献

- [1] N. R. Jana, L. Gearheart and C. J. Murphy, *J. Chem. Phys. B* **105**, 4065 (2001).
- [2] Y. Takenaka, H. Kitahata, N. L. Yamada, H. Seto and M. Hara, *J. Colloid Interface Sci.* **356**, 111 (2011).
- [3] J. Perez-Juste, L. M. Liz-Marzan, S. Carnie, D. Y. C. Chan and P. Mulvaney, *Adv. Funct. Mater.* **14**, 571 (2004).
- [4] Y. Takenaka and H. Kitahata, *Chem. Phys. Lett.* **467**, 327 (2009).
- [5] N. R. Jana, *Small* **1**, 875 (2005).
- [6] Y. Takenaka and H. Kitahata, *Phys. Rev. E* **80**, 020601(R) (2009).

成果

- 1 Y. Takenaka, Y. Kawabata, H. Kitahata, M. Yoshida, Y. Matsuzawa and T. Ohzono, *J. Colloid Interface Sci.* **407**, 265 (2013).
- 2 Y. Takenaka, Y. Kawabata, H. Kitahata and T. Ohzono, *Chem. Lett.* **41**, 1173 (2012).

* takenaka.yoshiko@aist.go.jp