

# 異方性ナノ粒子の開発

Development of Anisotropic Nanoparticles

事業開発部 新事業創出室  
New Business Creation Office



溝口 大剛  
Daigou MIZOGUCHI



室内 聖人  
Masato MUROUCHI

## 要 旨

異方性ナノ粒子である金ナノロッドは、そのユニークな形状とアスペクト比に由来する光学特性に着目され、合成方法やアプリケーションが研究されてきている。しかし、還元方法や合成装置の制限から、金ナノロッドを大量合成することは困難であった。

本研究では、再現性のある金ナノロッドの大量合成方法を開発した。特に、高濃度のセチルトリメチルアンモニウムブロミド (CTAB) 水溶液中で、金 (III) イオンの還元方法を検討した。その結果、特徴ある3種類 (均一、微細、アスペクト比が大) の合成方法を確立した。これらの合成方法は、アスペクト比がよく制御された金ナノロッド水分散液の大量生産が可能であった。

## Abstract

Rod-shaped gold nanoparticles so-called “Gold nanorods (NRs)” have been studied on the synthesis methods and these applications because of their unique shape and optical properties depending on the aspect ratio. However, it is difficult for these methods to achieve on a large scale of NRs because of the restriction of the reduction method or synthesis device.

We have developed three reproducible synthesis methods of NRs for large-scale production. These synthesis methods can control not only the aspect ratio but also the particle size of NRs. We have especially researched on the way to reduce of Au (III) ion by wet-chemical synthesis in water solution containing high concentration of Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB). As the result, the synthesis methods of three difference types of NRs (uniform, fine, and large aspect ratio) have been confirmed. These synthesis methods can provide NRs water dispersions on a large scale which aspect ratio is well-controlled.

## 1. はじめに

金属ナノ粒子は、ナノスケールでサイズや形状が制御された金属構造体であり、バルク金属の状態とは異なる物性や化学的性質を示す。近年、エレクトロニクス、医療、バイオ、環境、エネルギーなどの様々な産業分野においてその特性を応用した研究が広がっている。

特に、金属ナノ粒子のなかでも、自由電子を持つ貴金属（金や銀）のナノ粒子は、局在表面プラズモン共鳴（LSPR：Localized Surface Plasmon Resonance）という光学的特性を示す。LSPRの波長は、貴金属の種類、形状、そして周囲媒体の誘電率に依存し、紫外～近赤外域の特定の光と相互作用して吸収特性を示す<sup>1)</sup>。このLSPRを利用した光電変換素子やバイオセンシングなど、幅広い分野での応用研究が進んでいる。LSPRを扱う科学と技術はプラズモニクス(Plasmonics)と呼ばれており、近年のナノ粒子制御技術の発展に伴い、注目されてきている分野である。

貴金属ナノ粒子である球状の金ナノ粒子は赤紫色に着色しており、ステンドグラスの着色剤として使用され、鮮やかな色を呈する。この着色はLSPRによる波長530nm付近の吸収であり、貴金属由来の安定な化学的性質を示している。それに対して、形状がロッド状（円柱状）の場合、ロッドの短軸に起因する530nm付近の吸収とロッドの長軸に起因する吸収が発現することが知られている<sup>2)</sup>。この異方性形状の金ナノ粒子は「金ナノロッド」と呼ばれており、長軸の選択的な吸収波長はアスペクト比（長軸長さ／短軸長さ）で決定される。アスペクト比が

大きくなると長軸のLSPRは長波長側にシフトし、可視光域から近赤外域に確認される（図1）。

金ナノロッドは、形状由来のLSPRに加えて、金由来の導電特性、化学的安定性、生体への安全性といった多くの利点を有しており、合成方法やその応用に関する研究が広がっている<sup>2)~5)</sup>。しかし、目的の粒子径やアスペクト比を有する金ナノロッドを、再現よく、かつ大量に合成可能な方法に関する研究はほとんど存在しないため、合成方法を確立する必要があった。

大日本塗料株式会社は、九州大学、三菱マテリアル株式会社と共同で、金ナノロッドの合成方法、表面処理方法、そして実用化に向けた応用研究に関する共同研究を実施し、金ナノロッドの市場展開を検討している<sup>6)</sup>。本研究では、様々な粒子径やアスペクト比の金ナノロッドを大量に合成可能な方法について検討した。

## 2. 実験

### 2.1 試料

金ナノロッドは、セチルトリメチルアンモニウムブロミド（CTAB）と銀（I）イオンを含む水溶液中で、金（III）イオンを還元して合成した。

CTABは特定の結晶面に吸着することで、ロッド形状のナノ粒子を形成する必須の界面活性剤である。CTABは、窒素部位で金表面に吸着し、二分子膜構造を形成することで金ナノロッドの分散剤として機能する（図2）<sup>7)</sup>。

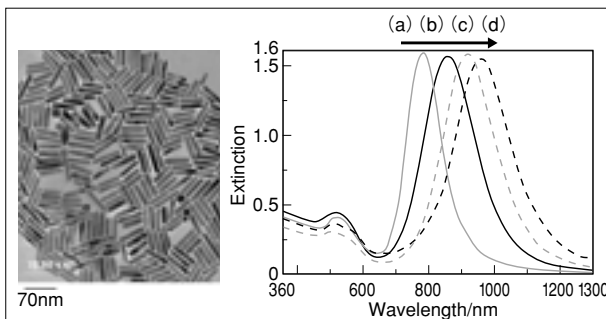


図1 金ナノロッド（左）TEM写真例（右）消光スペクトル例 [アスペクト比：(a) 3.5、(b) 4.5、(c) 5.0、(d) 6.0]

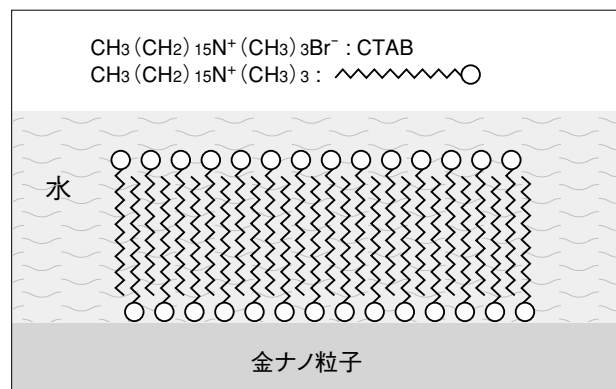


図2 金ナノロッド表面に存在するCTABの模式図

銀(I)イオンは金ナノロッドの収率を高めるための添加剤として添加した。銀(I)イオンを添加しない場合、球状や無定形の金ナノ粒子が生成し、金ナノロッドはほとんど得られない。その詳細なメカニズムは解明されていないが、ハロゲン化銀として吸着する<sup>8)</sup>、特定の結晶面へ銀が析出する<sup>9)</sup>ことが報告されている。

## 2.2 合成

金ナノロッドは、高濃度のCTAB水溶液に、添加剤の銀(I)イオン、原料の金(III)イオンを添加し、化学的、または光で金(III)イオンを還元することにより合成した(図3)。特に、金(III)イオンの還元方法について詳細に検討した。

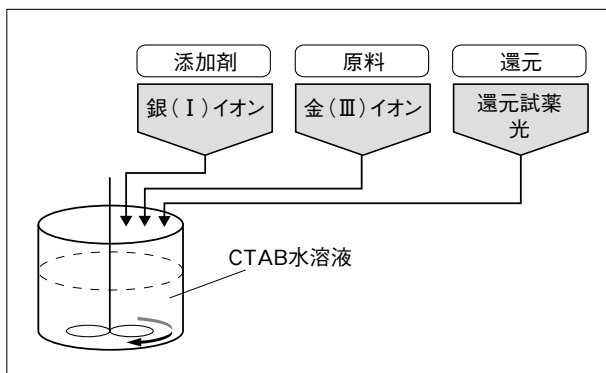


図3 金ナノロッド合成の概念図

### 2.2.1 光照射法

新留ら<sup>5)</sup>の化学的還元と光還元を組み合わせた合成方法を応用し、CTAB濃度を6倍に高めた水溶液中で金ナノロッドを合成した。アスコルビン酸で金(III)イオンを金(I)イオンまで化学的に還元し、ラジカル発生剤としてアセトンを追加後、光還元(紫外光を溶液表面に直接照射:  $10 \text{ mW/cm}^2 \times 10 \text{ 分間}$ )して金種粒子を生成させた。光照射終了後、 $30^\circ\text{C}$ のインキュベーター内に90分間静置した。

### 2.2.2 アミン還元法

還元剤にアミンを使用して金ナノロッドを合成した。トリエチルアミンを溶解したCTAB水溶液に、銀(I)イオン、金(III)イオン、アスペクト比調整剤としてアセトンを順次添加後、 $30^\circ\text{C}$ のインキュベーター内に24時間静置した。

### 2.2.3 二段階還元法

還元速度の異なる還元剤を二種類組み合わせることで金ナノロッドを合成した。第一段目の強い還元剤である水素化ホウ素ナトリウムで金(III)イオンを金(I)イオンまで急速に還元し、引き続き、第二段目の弱い還元剤であるトリエチルアミンを添加し $30^\circ\text{C}$ のインキュベーター内に5日間静置して、緩やかに金イオンの還元を完結させた。

## 2.3 測定

得られたナノ粒子の形状確認は電子顕微鏡観察で行った。電子顕微鏡観察は、日本電子製透過型電子顕微鏡JEM-3200FSK(加速電圧 $300 \text{ kV}$ )、または日立製作所製走査電子顕微鏡SU-70(加速電圧 $30 \text{ kV}$ )を使用した。消失スペクトルの測定には、島津製作所製分光光度計UV-3100を使用した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 光照射法

#### 3.1.1 CTAB濃度の確認

ロッド形状の粒子形成に大きな影響のあるCTAB濃度について検討した。新留らの合成方法<sup>5)</sup>を用いて、CTAB濃度を $80 \text{ mM}$ から $480 \text{ mM}$ まで変化させて合成した場合の消失スペクトルを図4に、また、得られた金ナノロッドのTEM写真を図5に示す。図4の消失スペクトルよ

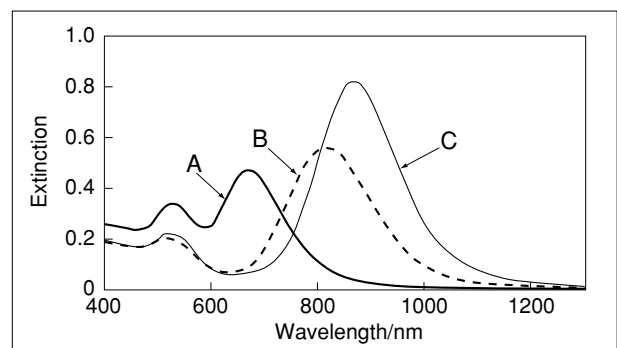


図4 CTAB濃度を変えた条件で得られた金ナノロッドの消失スペクトル (CTAB濃度: $80 \text{ mM}$ (A、文献5のCTAB濃度)、 $240 \text{ mM}$ (B)、 $480 \text{ mM}$ (C))

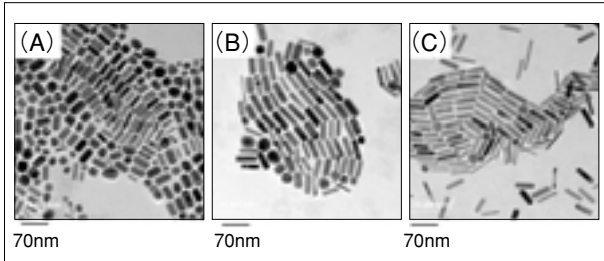


図5 CTAB濃度を変えた条件で得られた金ナノロッドのTEM写真  
(CTAB濃度:80mM(A、文献5のCTAB濃度)、240mM(B)、480 mM(C))

り、CTAB濃度が高まるにつれ、生成する金ナノロッドのプラズモンバンドが長波長側へシフトする傾向が確認された。この結果は、図5のTEM写真で、CTAB濃度が高くなるとアスペクト比が大きくなる結果とよく対応している。検討したCTAB濃度はCTABのCMC(0.92 mM)よりも高濃度である。金ナノロッドの形成メカニズムの一つの考察として、紐状ミセル内で形成される機構が考えられるが、一定形状のナノ粒子が生成する点は説明できない。CTAB濃度が高くなると、金ナノロッドの一つの結晶面(不安定な $\{110\}$ 面)へのCTABの吸着密度が高まり、より長軸方向へ成長したと推察される。

### 3.1.2 再現性の確認

CTAB濃度を480mMとした場合の、合成再現性について検討した。同じ合成条件で繰り返し60回合成して得られた金ナノロッド水分散液の消失スペクトルと得られた金ナノロッドのTEM写真を図6に示す。図6の消失スペクトルから明らかなように、金ナノロッドのプラズモンバンドは、同条件の合成反応でほとんど相違が見られない。この結果より、本合成法は極めて再現性が高い実用的な合成法であることが明らかとなった。また、図6のTEM写真から明らかなように、粒子サイズも均一性が高い。金ナノロッドの粒子径が均一であるのは、光還元工程で照射する一定時間内で種粒子が発生して、粒子が一律に成長するためと推察される。特に、CTAB濃度が高い反応溶液では、金イオンや銀イオンとの錯形成や金粒子表面への吸着に必要なCTABが十分に存在するため、急激な金イオンの還元が抑制されて、均一な金ナノロッドの成長反応が可能になったものとされる。

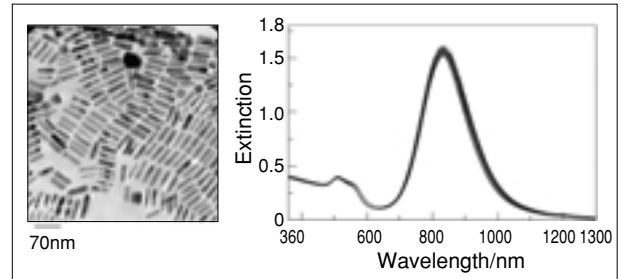


図6 金ナノロッドのTEM写真(左)と同一の合成条件で得られた金ナノロッドの消失スペクトル(右、繰り返し合成(n=60)の消失スペクトルを重ねた)

## 3.2 アミン還元法

アミン類には、窒素の孤立電子で金イオンを還元可能なアミンがあることが知られている<sup>10)</sup>。特にトリエチルアミンは、CTAB水溶液に溶解するため、金ナノロッド合成の還元剤として適用可能である。アミンの構造により還元力は大きく異なるが、CTAB水溶液の金(III)イオンを銀(I)イオンの存在下、トリエチルアミンで還元すると長軸長さが約20nm、短軸長さが約4nm(アスペクト比:約5)と微細な金ナノロッドを合成できることが判明した(図7)。

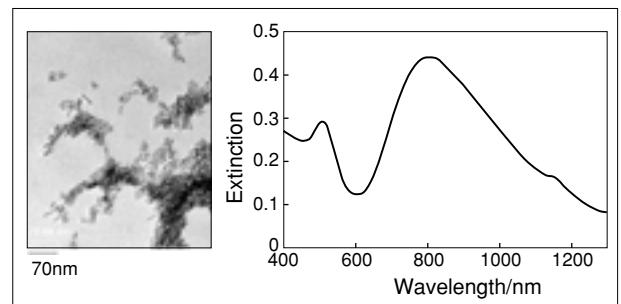


図7 金ナノロッドのTEM写真(左)と消失スペクトル(右)

トリエチルアミンは、3本のアルキル鎖による立体障害で求核性が低下するため還元力が弱く、金ナノ粒子の急激な成長が抑制された結果、微細な金ナノロッドが得られたと推測される。また、本合成で得られた金ナノロッドは粒度分布が広いことが分光特性、TEM写真から確認された。これは、トリエチルアミンは金イオンを3価 $\rightarrow$ 1価 $\rightarrow$ 0価へと連続して還元し、種粒子の発生と粒子成長のステップを明確に分離することができないためと推測される。つまり、反応初期に発生した種粒子の方が、後

で発生した種粒子よりもアスペクト比が大きくなると考えられる。

### 3.3 二段階還元法

二段階還元法では、金ナノロッドのアスペクト比が幅広く調整可能であり、特にアスペクト比の大きい金ナノロッドが合成できることが判明した。アスペクト比は、トリエチルアミンの添加量で調整可能であり、添加量を多くすると(36mM)アスペクト比は小さくなり(図8、長軸の長さ:約50nm、短軸の長さ:8nm、アスペクト比:約6.2)、添加量を少なくすると(18mM)アスペクト比が大きくなった(図9、長軸の長さ:約60nm、短軸の長さ:8nm、アスペクト比:約7.5)。

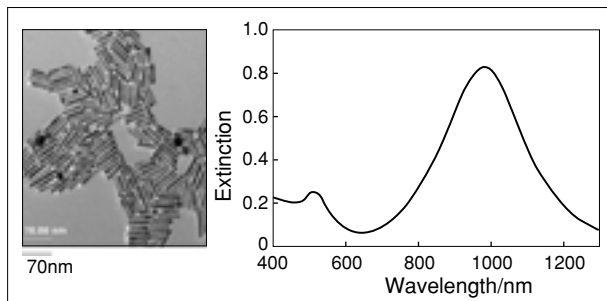


図8 トリエチルアミン添加量36mMとした二段階還元法で得られた金ナノロッドのTEM写真(左)と消失スペクトル(右)

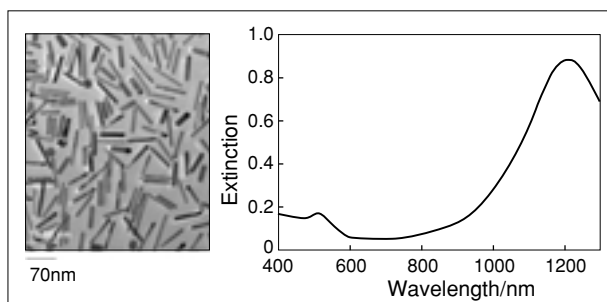


図9 トリエチルアミン添加量18mMとした二段階還元法で得られた金ナノロッドのTEM写真(左)と消失スペクトル(右)

二段階還元法による合成では、光照射法ほどシャープな粒度分布が得られず、粒度分布が広いことが確認された。これは、アミン還元法と同様に、トリエチルアミンは金イオンを1価→0価へと還元するが、種粒子発生と引き続き粒子成長反応が明確に分離することができないため、粒度分布が広がるものと推測される。つまり、初期に発生した種粒子の方が、後で発生した種粒子よりもアスペクト比が大きくなると考えられる。

## 4. まとめ

粒子径、アスペクト比に特徴がある3種類の金ナノロッドの合成方法を確立した(図10)。

- ①光照射法:均一な金ナノロッド
- ②アミン還元法:微細な金ナノロッド
- ③二段階還元法:アスペクト比が大きな金ナノロッド

これらの合成方法は、アスペクト比がよく制御された金ナノロッド水分散液の大量生産が可能であった。

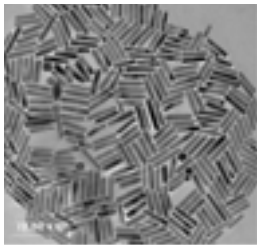
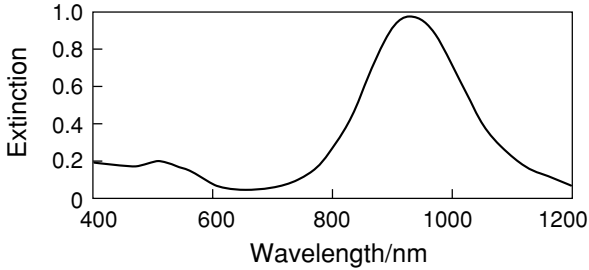
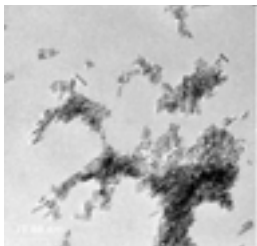
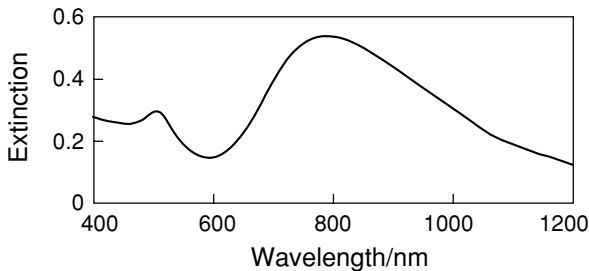
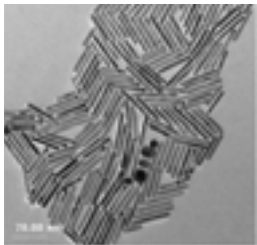
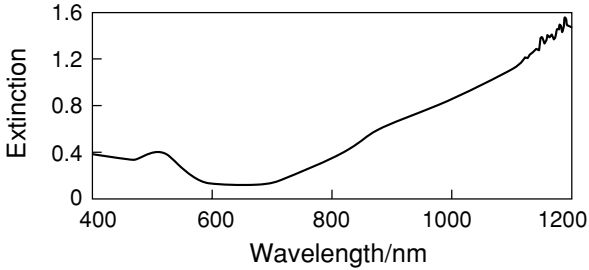
合成方法	TEM写真例	消失スペクトル例
<b>光照射法</b> (均一な金ナノロッド)	 70nm	
<b>アミン還元法</b> (微細な金ナノロッド)	 70nm	
<b>二段階還元法</b> (アスペクト比の大きい 金ナノロッド)	 70nm	

図10 各合成方法で得られる金ナノロッドのTEM写真例と消失スペクトル例

#### 参考文献

- 1) K.L.Kelly, E.Coronado, L.L.Zhao, G.C.Schatz : J.Phys. Chem.B, 107, p.668 (2003)
- 2) Y-Y.Yu, S-S.Chang, C-L.Lee, C.R.C.Wang : J.Phys. Chem.B, 101, p.6661 (1997)
- 3) N.R.Jana, L.Gearheart, C.J.Murphy, J.Phys. Chem.B, 105, p.4065 (2001)
- 4) F.Kim, J.H.Song, P.Yang, J.Am.Chem.Soc., 124, p.14316 (2002)
- 5) Y.Niidome, K.Nishioka, H.Kawasaki, S.Yamada, Chem.Comm., p.2376 (2003)
- 6) 溝口大剛 : 異方性貴金属ナノ粒子の新規合成法の開発に関する研究、九州大学大学院博士学位論文 (2011)
- 7) B. Nikoobakht, M.A.EL-Sayed, Langmuir, 17, p.6368 (2001)
- 8) Y.Niidome, Y.Nakamura, K.Honda, Y.Akiyama, K.Nishioka, H.Kawasaki, N.Nakashima, Chem. Commun., p.1754 (2009)
- 9) M.Liu, P.Guyot-Sionnest, J.Phys.Chem.B, 109, p.22192 (2005)
- 10) P.-L.Kuo, C.-C.Chen, Langmuir, 22, p.7902 (2006)