

異方性貴金属ナノ粒子

Anisotropic Noble Metal Nanoparticles

スペシャルティ事業部門
新事業創出室
Speciality Business Division,
New Business Creation Office



溝口 大剛
Daigou MIZOGUCHI



宮澤 雄太
Yuta MIYAZAWA



室内 聖人
Masato MUROUCHI

1. はじめに

ナノメートルスケールで形状が制御された貴金属ナノ粒子は、バルク金属とは異なる物性や化学的性質を示す。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、自由電子に由来するLSPR(Localized Surface Plasmon Resonance: 局在表面プラズモン共鳴)という光学的特性を示し、特定の光と相互作用する¹⁾。例えば、貴金属ナノ粒子である球状の金ナノ粒子は530nm付近のLSPRで赤紫色に呈色し、ステンドグラスの着色剤として使用されている。このLSPRの波長(周波数)は、貴金属の種類、形状、組織化(集積、配列など)状態に依存し、紫外～近赤外域の特定の光と相互作用する。異方性形状の金や銀のナノ粒子は可視～近赤外域のLSPRが利用可能であり、可視域のLSPRを利用した場合には目視確認による簡易センシング技術への応用が期待できる。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、異方性貴金属ナノ粒子のLSPRを利用したバイオセンシング分野への応用展開が注目されている。

本報では、ディスク形状の銀ナノ粒子(銀ナノプレート)とロッド形状の金ナノ粒子(金ナノロッド)の合成方法とセンシング分野の応用例について報告する。

2. 銀ナノプレート

2.1 銀ナノプレートについて

三角形、六角形、またはこれらの頂点が欠けた多角形の形状の銀ナノ粒子である銀ナノプレートは、平面部のLSPRに起因するプラズモンバンドが可視域から近赤外域に発現することが知られている(図1)。特に、400nmより長波長の光を吸収するため、多色設計に優れた材料である。

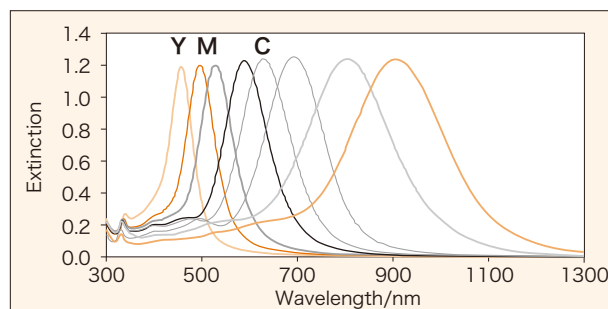


図1 銀ナノプレート水分散液の分光図例

2.2 銀ナノプレートの合成方法

銀ナノプレートを合成する場合、還元速度の設定が重要となる。Xiaら^{2~4)}は、銀イオンを急激に還元した場合は、熱力学的に有利な構造である単結晶や多重双晶の種粒子が主として生成し、多面体や棒状の銀粒子へと成長し、銀イオンを緩やかに還元した場合は、積層

欠陥を有する平面状の種粒子が形成し、熱力学的に成長が有利でない三角形や六角形のプレート状粒子が得られると報告している。銀ナノプレートの還元方法は、光で還元する方法^{5~10)}、熱で還元する方法^{3,4,11~13)}、還元剤で還元する方法^{14~21)}に分類される。

2.2.1 還元速度の制御

光で還元する方法では、光の強度を下げて長時間照射することで銀イオンをゆっくり還元する^{5~10)}。また、熱による還元では、比較的低い温度で銀イオンを還元する^{3,4,11~13)}。還元剤を使用する方法では、急激な還元反応の進行を防止する目的でヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド(CTAB)^{14~16)}、ポリビニルピロリドン(PVP)^{18~19)}を添加する方法が報告されている。また、過酸化水素を添加して還元力を制御する方法²⁰⁾や、穏やかな還元力を示すアスコルビン酸を還元剤に使用する方法²¹⁾がある。

2.2.2 形状および分散安定性の制御

銀ナノプレートの形状制御や分散安定性を確保する目的で、分散剤が添加される。形状制御に関しては、分散剤であるクエン酸²⁰⁾、PVP¹⁵⁾、そしてCTAB¹⁶⁾の添加量によっても形状が変化する。分散剤は、それ自身の立体反発により、粒子同士の凝集を防ぐ機能を示すが、粒子表面に吸着するため、その後の表面処理が困難になるという課題がある。

2.3 銀ナノプレートのセンシング用途への応用

当社は、アスペクト比を厳密に調整した銀ナノプレートを用いて色の三原色(イエロー(Y):460nm、マゼンタ(M):530nm、シアン(C):630nm、水分散液の吸収ピーク波長)を設定し、減法混色でマルチカラー技術が適用可能であることを確認している。銀ナノプレート水分散液の写真、電子顕微鏡写真を図2に示す。レッド(R)はYとM、ブルー(B)はMとC、グリーン(G)はYとC、そしてブラック(BL)は、Y、M、Cの水分散液を混合して調製される(図2)。

銀ナノプレートを用いた免疫クロマト方式の検査キット用呈色材として応用した場合、二検体二色検出の診断が可能となる(図3)。図3(a)に示すように、予め抗原溶

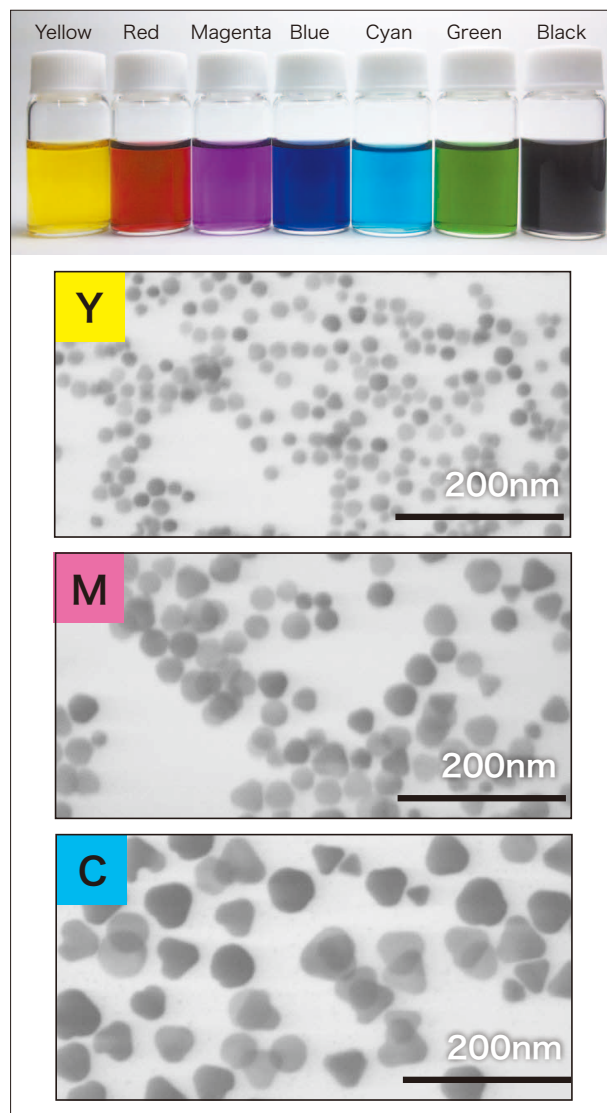


図2 銀ナノプレート水分散液の写真(上)、電子顕微鏡写真例(下)

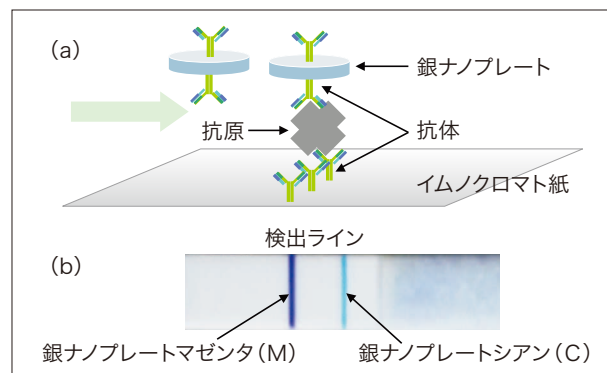


図3 銀ナノプレートを用いた検出試験
(a) 概念図と (b) 二検体二色検出試験

液を展開して抗原-抗体反応で抗原ライン上に抗原を補足したイムノクロマト紙に、抗体を吸着した銀ナノプレート分散液を展開すると、抗原がサンドイッチされた銀ナノプレートがライン状に集積し呈色する。図3(b)では、抗B型肝炎ウイルス表面抗原抗体を吸着したマゼンタ(M)の銀ナノプレートと、抗ヒト絨毛性性腺刺激ホルモン抗体を吸着したシアン(C)の銀ナノプレート分散液を用いた試験結果であり、設定した検出ラインでそれぞれマゼンタ、シアンの検出色が目視で確認されており、銀ナノプレートを呈色材とする検査キットで二検体二色検出の診断が可能であることを報告している²²⁾。

3. 金ナノロッド

3.1 金ナノロッドについて

形状がロッド状(円柱状)の金ナノ粒子である金ナノロッドは、短軸方向のLSPRに起因する530nm付近のプラズモンバンドと、長軸方向のLSPRに起因するプラズモンバンドが可視域から近赤外域に発現することが知られている(図4)²³⁾。特に、長軸方向のLSPR周波数

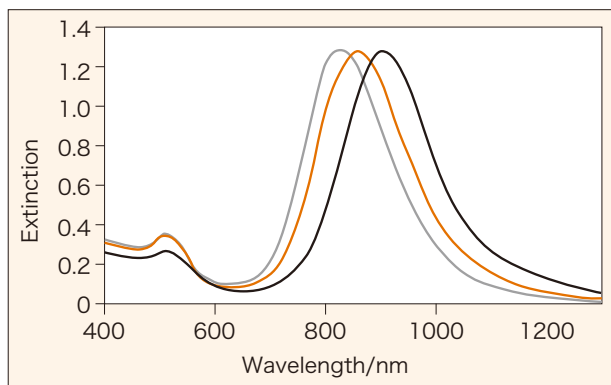


図4 金ナノロッド水分散液の分光図例

(波長)はアスペクト比(長軸長さ/短軸長さ)に大きく依存し、アスペクト比が大きくなるとプラズモンバンドは長波長側にシフトし、可視域から近赤外域までシフトする。当社は、3つの合成方法を用いて、微細な粒子径の金ナノロッド、均一な粒子径の金ナノロッド、アスペクト比大の金ナノロッドを市場展開している(図5)。

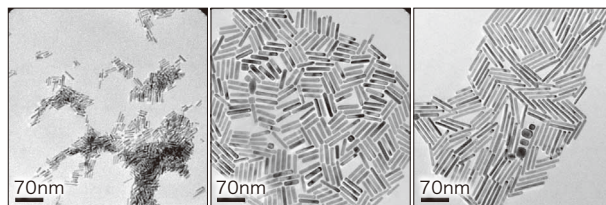


図5 金ナノロッドの電子顕微鏡写真例(左から、微細な粒子径の金ナノロッド、均一な粒子径の金ナノロッド、アスペクト比大の金ナノロッド)

3.2 金ナノロッドの合成方法

金ナノロッドの合成方法を分類すると、四級アンモニウム塩であるCTABを過剰に含む水溶液中で金イオンを還元して金ナノロッドを合成する方法(ソフトテンプレート法)^{24~29)}と、アルミニウムを陽極酸化したアルミナ膜などの細孔を鋳型とし、その中で金イオンを還元して金ナノロッドを合成する方法(ハードテンプレート法)³⁰⁾に大別される。特に、ハードテンプレート法と比較してソフトテンプレート法は粒子制御に優れており、多くの合成方法が報告されている。

ソフトテンプレート法は、CTAB水溶液に原料である金イオンと、ロッド形状への粒子成長を促進する触媒的機能を示す銀イオンを添加し、金イオンを還元する湿式の合成方法である。CTABは金ナノロッドの合成に最適な界面活性剤である。異方性形状のナノ粒子を合成する場合は、急激な還元力を金属イオンに与えると球状ナノ粒子が生成しやすくなるため、緩やかな還元力が望ましい。水に溶解したCTABは金イオンと錯体を形成し、急激な金イオンの還元を抑制する。また、金ナノロッドが生成した後は保護剤として機能する。界面活性剤にCTABを用いたソフトテンプレート法には、電気化学的合成法²⁴⁾、化学的合成法²⁵⁾、光合成法²⁶⁾、化学還元と光反応を組み合わせた合成法²⁷⁾、アミンを還元剤とした合成法²⁸⁾、二段階で還元する合成法²⁹⁾が報告されている。

3.2.1 電気化学的合成法

電気化学的合成法²⁴⁾は、CTAB水溶液にアセトン、シクロヘキサンを溶解した水溶液を準備し、その水溶液中に金板(アノード)、白金板(カソード)、銀板を一定間隔で平行に並べて浸漬し、超音波を照射しながら定電流で電解を行う合成方法である。電解により金板から溶出した金イオンが原料となり、白金板で還元されて金ナノロッドが形成される。イオン化傾向の差から水溶液中の金イオンが銀板に接触することで、触媒である銀イオンが溶出する。CTABに加えて、テトラデシルアンモニウムブロミドといった疎水性の高い四級アンモニウム塩を電解質溶液に添加することで、粒子径を変化させることが可能である。

3.2.2 化学的合成法

化学的合成法²⁵⁾は、クエン酸を保護材とする種粒子をあらかじめ調製し、別容器に準備した金イオンを含有するCTAB水溶液に添加して、ロッド形状の金ナノ粒子を合成する方法である。金イオンの還元には還元試薬が用いられる。アスペクト比は、CTAB水溶液に添加する種粒子の添加量で制御される。また、生成した金粒子を多段階的に新しいCTAB水溶液中へ添加することで、大きなアスペクト比の金ナノロッドを得ることができ、アスペクト比の調整に優れた合成方法である。合成工程が複雑な点が課題である。

3.2.3 光合成法

光合成法²⁶⁾は、CTAB水溶液に金イオンを添加し、254nmの紫外光を照射して金イオンを還元し、金ナノロッドを生成させる方法である。アスペクト比は銀イオンの添加量で調整可能である。紫外光照射時間が30時間以上と極めて長い時間を要することが課題である。

3.2.4 化学還元と光反応を組み合わせた合成法

新留ら²⁷⁾は化学的な還元と光還元を組み合わせることで、3.2.3で示したYang²⁶⁾らの光合成法の課題点(紫外光照射時間の長さ)を解決した。CTAB水溶液中の金イオンをアスコルビン酸で1価まで還元する1段目の還元過程と、数分間～数十分間程度の紫外光照射による第二段目の光還元過程に分けた点がこの方法の

特長であり、反応時間の短縮に成功している。紫外光照射で、アセトンより生じたケチルラジカルが、1価の金イオンを0価へ還元すると考えられている。当社と三菱マテリアル株式会社との共同研究では、この合成原理を応用した金ナノロッドの高速合成技術を確認しており、その合成再現性は高く、実用的な金ナノロッドの合成方法である。

3.2.5 アミンを還元剤とした合成法

還元剤にアミンを使用した場合、微細な金ナノロッドが合成可能である²⁸⁾。例えば、トリエチルアミンを還元剤に使用した場合、長軸長さが10nm以下、短軸長さが4nm程度の微細な金ナノロッドが得られる。そのアスペクト比は小さく、可視域でLSPRが利用可能な金ナノロッドが得られる。

3.2.6 二段階で還元する合成法

強い還元剤による化学的な還元と、引き続き弱い還元剤(アミン類)による二段階の還元を組み合わせることで、幅広いアスペクト比の金ナノロッドが合成可能である²⁹⁾。この方法はアスペクト比の大きい金ナノロッドの合成に有利な方法であり、CTAB水溶液中の3価の金イオンを水素化ホウ素ナトリウムの分割添加による1価まで還元する一段目の還元過程と、トリエチルアミンによる0価まで還元する二段目の還元過程を経て、アスペクト比の大きな金ナノロッドへと成長させるという方法である。

3.3 金ナノロッドのセンシング用途への応用

貴金属ナノ粒子のLSPRによる吸収波長は、金属微粒子の周囲に存在する媒質の屈折率に依存し、媒質の屈折率が大きくなるとLSPRの波長は長波長側へシフトし、媒質の屈折率が小さくなるとLSPRの波長は低波長側へシフトすることが知られている²³⁾。

当社はガラス上に金ナノロッドを固定化させ、測定対象物質が特異的に吸着する基板を作成し、屈折率変化による金ナノロッドの吸収波長変化を利用したセンシング技術を検討してきた³¹⁾。

このセンシング基板の例を示す。

ポリスチレンスルホネート(PSS)で被覆した金ナノロッドは負電荷に荷電し、ポリアリルアミンハイドロクロライド(PAH)で陽電荷に処理されたガラス基材表面に静電吸着で固定化した(図6)。この基板に、アビジンを補足物質として吸着させたセンシング基板を作成した。検出対象物質のビオチンがアビジンと結合し、LSPRによる吸収波長のシフトを確認した。(図7)。

今後、このように検出対象物質への特異的吸着を利用し、金ナノロッドによるプラズモンセンサーを利用したセンシングシステムの応用が期待される。

4. まとめ

アスペクト比を精度よく制御可能な銀ナノプレート、金ナノロッドの合成方法の検討やLSPRの吸収特性を利用したセンシング技術の研究が進められている。

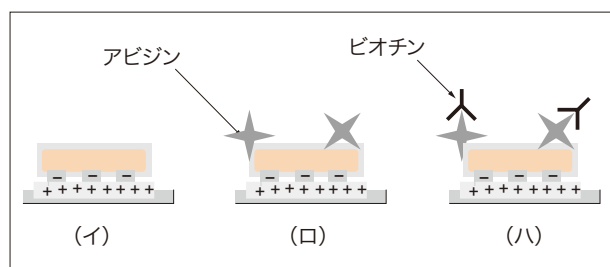


図6 センシング基板

- (イ) 金ナノロッド固定化ガラス
- (ロ) アビジンと相互作用
- (ハ) ビオチンと相互作用

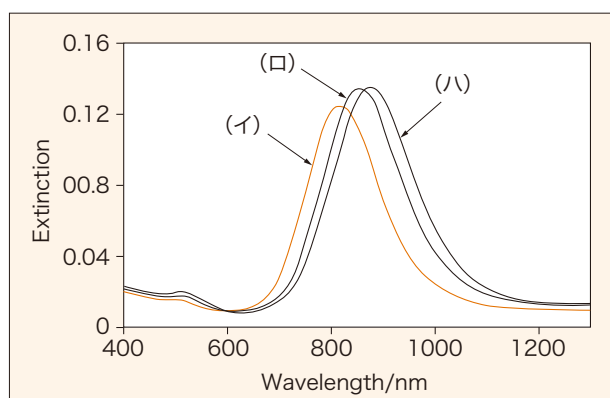


図7 ガラス上に金ナノロッドを固定化した基板によるセンシング

- (イ) 金ナノロッド固定化ガラス
- (ロ) アビジンと相互作用
- (ハ) ビオチンと相互作用

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. Xia, Y. Xiong, B. Lim, S. E. Skrabalak, Angew. Chem. Int. Ed. 48, p60 (2009)
- 3) I. Washio, Y. Xiong, Y. Yin, Y. Xia, Adv. Mater., 2006, 18, p.1745 (2009).
- 4) Y. Xiong, I. Washio, J. Hen, H. Cai, Z.-Y. Li, Y. Xia, Langmuir, 22, p8563 (2006).
- 5) R. Jin, Y. Cao, C. A. Mirkin, K. L. Kelly, G. C. Schatz, J. G. Zheng, SCIENCE, 294, p1901 (2001).
- 6) R. Jin, Y. C. Cao, E. Hao, G. S. Mettraux, G. C. Schatz, C. A. Mirkin, Nature, 425, p487 (2001).
- 7) C. Xue, G. S. Mettraux, J. E. Millstone, C. A. Mirkin, J. Am. Chem. Soc. 130, p8337 (2008).
- 8) Y. Sun, Y. Xia, Adv. Mater., 15, p695 (2003).
- 9) A. Callegari, D. Tonti, M. Chergui, Nano Lett., 3, p1565 (2003).
- 10) M. Maillard, P. Huang, L. Brus, Nano Lett., 3, p1611 (2003).
- 11) Y. Xiong, I. Washio, J. Chen, M. Sadilek, Y. Xia, Angew. Chem. Int. Ed., 46, p4917 (2007).
- 12) Y. Sun, B. Mayers, Y. Xia, Nano Lett., 3, p675 (2003).
- 13) I. Pastoriza-Santos, L. Liz-Marzan, Nano Lett., 2, p903 (2002).
- 14) S. Chen, Z. Fan, D. L. Carroll, J. Phys. Chem. B, 106, p10777 (2002).
- 15) S. Chen, D. L. Carroll, Nano Lett., 2, p1003 (2002).
- 16) S. Chen, D. L. Carroll, J. Phys. Chem. B, 108, p5500 (2004).
- 17) M. Maikkard, S. Giorgio, M.-P. Pileni, Adv. Mater., 14, p1084 (2002).
- 18) J. Song, Y. Chu, Y. Liu, L. Li, W. Sun, Chem. Commun., 1223 (2008).
- 19) V. Germain, J. Li, D. Ingert, Z. L. Wang, M. P. Pileni, J. Phys. Chem. B, 107, p8717 (2003).
- 20) G. S. Mettraux, C. A. Mirkin, Adv. Mater., 17, p412 (2005).
- 21) D. Aherne, D. M. Ledwith, M. Gara, J. M. Kelly, Adv. Funct. Mater., 18, p2005 (2008).
- 22) 溝口大剛, 宮澤雄太, 室内聖人: プラズモニック化学研究Webニュースレター 2014年度第10号
- 23) S. Link, M. B. Mohamed, M. A. El-Sayed, J. Phys. Chem. B, 103, p3073 (1999)
- 24) Y.-Y. Yu, S.-S. Chang, C.-L. Lee, C. R. C. Wang, J. Phys. Chem. B, 101, p6661 (1997).
- 25) N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy, J. Phys. Chem. B, 105, p4065 (2001).
- 26) F. Kim, J. H. Song, P. Yang, J. Am. Chem. Soc., 124, p14316 (2002).
- 27) Y. Niidome, K. Nishioka, H. Kawasaki, S. Yamada, Chem. Commun., p2376 (2003).
- 28) 特許第4529160号
- 29) 特許第4665499号
- 30) C. A. Foss, Jr., G. L. Hornyak, J. A. Stockert, C. R. Martin, J. Phys. Chem., 98, p2963 (1994).
- 31) 公開特許公報特開2009-265062