

金ナノロッドの作製技術に関する研究

評価技術課 氷見清和*1) 奈須野雅明 加工技術課 柿内茂樹

1. 緒言

金ナノ粒子は、ナノメートルサイズ由来の優れた物理化学特性を発現する。例えば、電子機器用チップなどのエレクトロニクス分野の利用や、大きい比表面積を有することから治療薬などを被覆させた治療用薬物送達（ドラッグデリバリーシステム）として医療用分野など極めて幅広い分野での利用と更なる応用について研究が進められている。

中でも棒状に形状制御された金ナノロッドは、球状粒子が有する従来機能に加えて、近赤外線吸収などロッド粒子特有の新機能を発現することから、様々な応用分野に利用されることが期待されている。

この金ナノロッドの作製方法には、主に ①電解法 ②シード成長法 ③光化学反応法 ④鋳型法 などがある。現在、金ナノロッドの製造上の利点から光化学反応法による量産化が進められているが、サイズやアスペクト比の限界が見られることから、他の手法による形状の制御性の高い作製方法が求められている。

本研究では、様々な手法のうち比較的粒子の形状の制御性が高いと報告されているシード成長法により金ナノロッドを作製し、作製条件と形状（径・アスペクト比）について調査し、本手法を応用した機能性を有するナノ粒子の作製を模索することとした。

2. 実験方法

金ナノロッドは、下記の2つの工程の化学還元法によるシード成長法を用い、金の結晶核を作製した後に一次元成長させてロッド状に合成した。

(I) 金の結晶核の作製

界面活性剤として臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム (HTAB, $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$) を用い、HTAB 水溶液に塩化金酸水溶液 ($HAuCl_4$) を加えた混合液中に水素化ホウ素ナトリウム水溶液 ($NaBH_4$) を加え、超音波ホモジナイザーにより2分間激しくかき混ぜることにより金の結晶核分散液を作製した。

* 1) 現 ものづくり研究開発センター

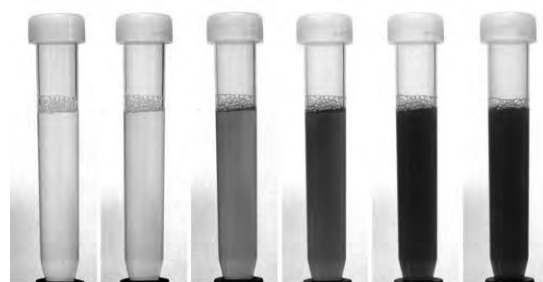
(II) 成長液中で金結晶核をロッド状に成長

成長液は、HTAB 水溶液に塩化金酸水溶液とアスコルビン酸水溶液を加えた混合液とした。この混合液に (I) で作製した結晶核分散液を加えて、 $30^{\circ}C$ の恒温槽中で金の結晶核をロッド状に成長させた。

合成した金ナノロッドは、遠心分離機により分離し、適度な表面活性剤で分散させた後、電界放出形走査電子顕微鏡 (FE-SEM) および透過型電子顕微鏡 (TEM) にて形状観察した。

3. 実験結果

図1に、HTAB 水溶液 (0.1M) と塩化金酸水溶液とアスコルビン酸水溶液の混合した成長液に結晶核分散液を加え、金の結晶核がロッド状へ成長中の溶液の時間変化の様子を示す。結晶核分散液を加えた当初の無色透明な水溶液が、時間の経過につれて徐々に濃い紫色へと変化していくことが観察された。この色の変化は、金ナノ粒子の表面プラズモン共鳴による発色であり、金ナノ粒子が成長していることがわかる。



0min. 1min. 3min. 5min. 10min. 60min.

図1 成長中の溶液の時間変化

図2に、5種類のHTAB水溶液濃度 (0.1M、0.2M、0.3M、0.4M、0.5M) を変えた成長液中で合成した金ナノロッドの電子顕微鏡像を示す。成長液中の界面活性剤の濃度が増すにつれて、合成される金ナノロッドの長さが長くなった。図3に、観察した金ナノロッドの長さや界面活性剤の濃度の変化を示す。これらのことから、金

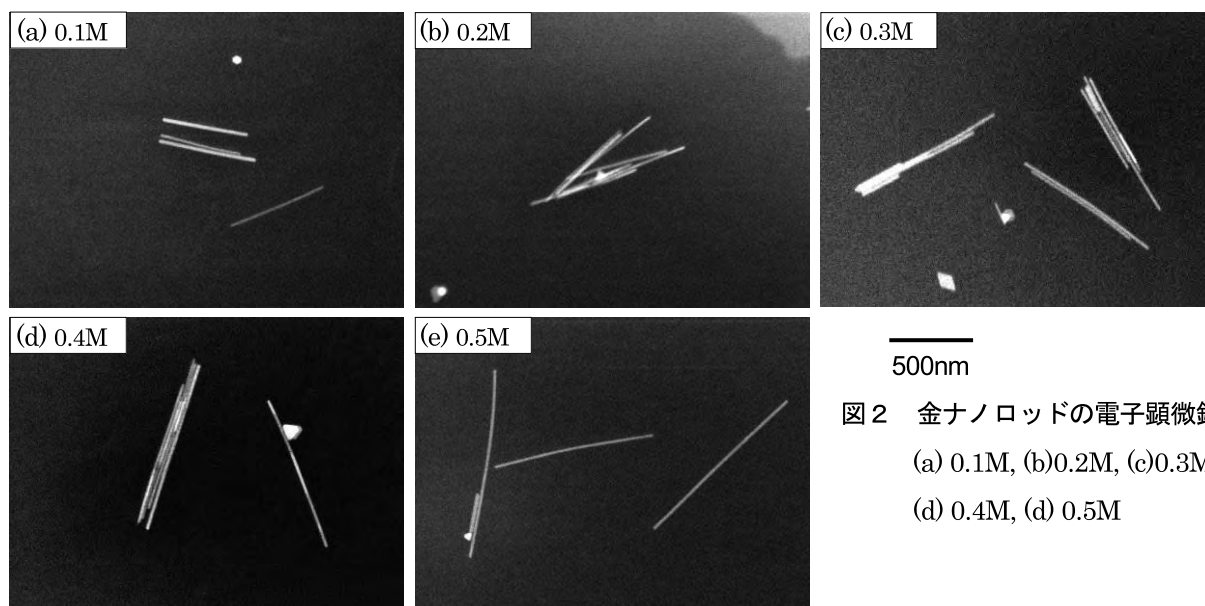


図2 金ナノロッドの電子顕微鏡像
(a) 0.1M, (b)0.2M, (c)0.3M
(d) 0.4M, (d) 0.5M

の結晶核は成長液の界面活性剤分子の影響により一次元成長し、界面活性剤の濃度が高いほどアスペクト比が

大きくなることがわかる。

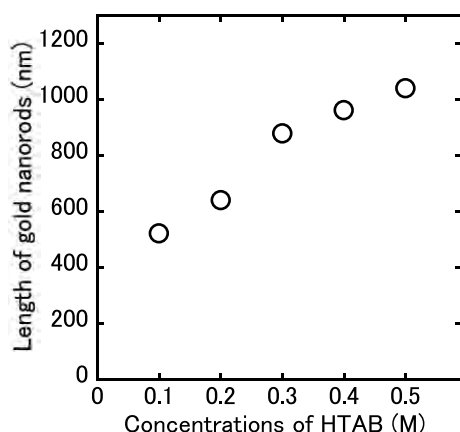


図3 金ナノロッドの長さとの界面活性剤の濃度

キーワード：ナノ粒子，金ナノロッド

4. 結言

本研究では、2つの工程の化学還元法によるシード成長法を用い、金の結晶核を作製した後に一次元成長させてロッド状に合成した。実験の結果、合成された金ナノロッドは、成長液中の界面活性剤の濃度が高いほどアスペクト比が大きくなった。しかし、ロッド状に成長する粒子とロッド状にならない粒子が多く混在していたことから、今後、合成の収率を上げるための検討が必要である。

Preparation and Characterization of Gold Nanorods

Evaluation Technology Section; Kiyokazu HIMI and Masaaki NASUNO

Processing Technology Section; Shigeki KAKIUCHI

Gold nanorods were prepared *via* a seed-mediated sequential growth process involving the use of gold seed crystals and their subsequent growth in a series of reaction solutions containing $[\text{AuCl}_4^-]$, ascorbic acid and the hexadecyltrimethylammonium bromide (HTAB). In this study, the effects of surfactant concentration in a growth solution on the elongation of gold nanorods were examined. Gold nanorods were synthesized in solutions with different concentrations of HTAB. The nanorods grown in a solution with higher surfactant concentrations were longer than those grown in that with lower concentrations.