

金ナノロッドの作製技術に関する研究

ものづくり研究開発センター 氷見清和、評価技術課 奈須野雅明、材料技術課 寺田堂彦

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の機能に加えて、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。

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目的とした。また、金ナノロッドをドラッグデリバリーシステムへの応用利用を目指し、磁性体ナノ粒子上に金ナノロッドを成長させることを目的として、超音波による磁性体の合成も試みた。

2. 実験方法

金ナノロッドは、下記 2.1、2.2 の2つの工程による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。

2.1 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。

2.2 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 2.1 で作製した結晶核分散液を加えて、30°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、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。

2.3 超音波による磁性体の合成

磁性体の合成には、水酸化ナトリウム水溶液 (NaOH) と硫酸鉄(II)水溶液 ($FeSO_4$) を混合し、超音波ホモジナイザーにより激しくかき混ぜることにより合成を試みた。生成物の結晶構造は、X線回折法により同定した。

3. 実験結果

3.1 金ナノロッドの合成

HTAB 水溶液 (0.1~0.5M) 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ると、時間の経過につれて金ナノ粒子の表面プラズモン共鳴による発色により、徐々に濃い紫色へと変化していくことが観察された¹⁾。FE-SEM の観察の結果、金ナノ粒子がロッド状に成長することが観察され (図1)、成長液中の界面活性剤の濃度が増すにつれて、金ナノロッドのアスペクト比が大きくなることがわかった。

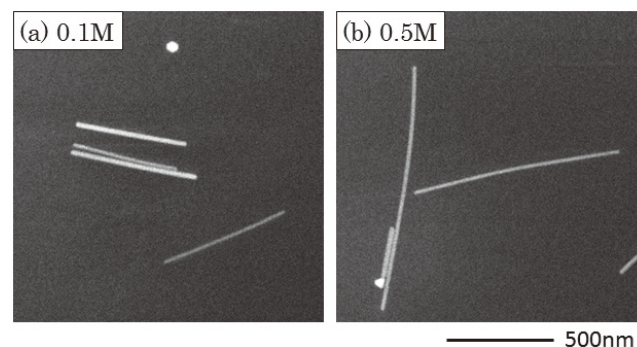


図1 金ナノロッドの FE-SEM 観察像。

3.2 磁性体の合成

水酸化ナトリウム水溶液と硫酸鉄(II)水溶液を混合したところ、溶液中に緑色の生成物 (溶液A) ができた。溶液Aは数日経っても緑色を呈していた。しかし、混合直後の溶液Aに超音波を照射したところ、照射中に徐々に黒色の生成物 (溶液B) へと変化していった。図2に、それぞれの生成物のX線回折結果を示す。

解析の結果、溶液Aの緑色生成物は水酸化鉄

(Fe(OH)₂) であり、照射後に生成された溶液Bの黒色生成物はマグネタイト (Fe₃O₄) であることが分かった。また黒色生成物は磁石に引付けられることを確認した。

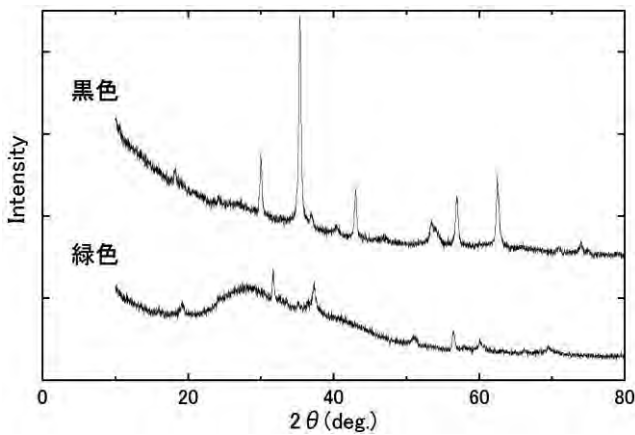


図2 溶液中の生成物のX線回折パターン。

3.3 磁性体ナノ粒子上への金ナノ粒子の成長

合成した磁性体粒子上への金ナノ粒子の成長を確認するため、市販の磁性体ナノ粒子 (酸化鉄 Fe₃O₄: 約 25nm) 上への金の核の生成を調べた。

金の結晶核分散液を作製する際に酸化鉄粒子を添加して、酸化鉄粒子上に金ナノロッドの成長するための核の生成を試みた。図3(a)に金の核生成と同様に表面活性剤を添加した場合、図3(b)に表面活性剤を用いずにエタノールを用いた場合の酸化鉄粒子の TEM 観察像を示す。観察および分析の結果、図3(a)には酸化鉄粒子上に殆ど変化はないが、図3(b)には、25nm 程度の酸化鉄粒子表面にコントラストの強い小さな粒子が見られ、金の核が

分散して生成されていることが確認できた。このことから、表面活性剤は金の核の生成を阻害することがわかった。しかし、図3(b)の観察の際、酸化鉄粒子表面に金の核が殆ど無いものも多く確認されたことから、核の生成中の攪拌方法等を検討する必要があると考えられる。

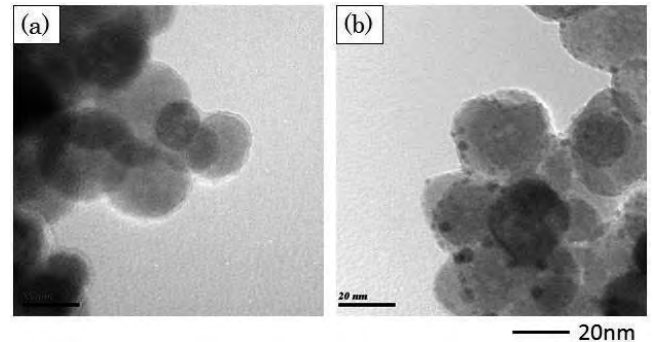


図3 磁性体ナノ粒子の TEM 観察像。

4. 結言

本研究では、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。また、磁性体ナノ粒子に金ロッドを成長させることを目的として、超音波照射による磁性体を合成することができた。しかし、本実験では磁性体ナノ粒子上に金ナノロッドを成長させるまでは至らなかったため、今後、核の生成条件を検討する必要がある。

参考文献

1) 氷見ほか：富山県工業技術センター研究報告 29(2015)55

キーワード：ナノ粒子，金ナノロッド，超音波照射

Preparation and Characterization of Gold Nanorods

Monozukuri R&D Center; Kiyokazu HIMI, Evaluation Technology Section; Masaaki NASUNO

Material Technology Section; Dohiko TERADA

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 [AuCl₄]⁻, 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. Magnetic iron oxide (Fe₃O₄) were prepared by sonochemical oxidation of aqueous solution containing NaOH and FeSO₄.