

CTACが金ナノロッド表面における銀シェル生成に与える影響

(九大院工) 奥野嘉文, 西岡宏司, 中嶋直敏, ○新留康郎

【緒言】

表面プラズモンに由来する金属ナノ粒子の独特な光学特性は、粒子の粒径や形状によって変化する。近赤外域に大きな消失ピークを持つ金ナノロッド(GNR)は、hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB)を吸着膜として用いることで、極めて形状均一性及び再現性高く調製できる¹⁾。本研究では、吸着膜であるCTAB及びhexadecyltrimethylammonium chloride (CTAC)がGNR表面における銀シェル形成に与える影響を調査し、形状均一性及び再現性が高い金ナノロッドコア銀シェルナノ粒子の調製を目指した。

【実験】

比率の異なるCTAC/CTAB混合溶液(80 mM)を計5サンプル用意した(CTAC : CTAB = 0 : 100, 25 : 75, 50 : 50, 75 : 25, 100 : 0の割合に調製したサンプルを、それぞれCTAC-0, CTAC-25, CTAC-50, CTAC-75, CTAC-100とした)。

30°Cにおいて、各CTAC/CTAB混合溶液20 mLに、GNR (0.43 mM Au atom)溶液2.0 mL、硝酸銀(10 mM) 1.0 mL、アスコルビン酸(100 mM) 2.0 mL、NaOH (100 mM) 0.4 mLを滴下し、各金コア銀シェル粒子溶液(GNR/CTAC-0 [A], GNR/CTAC-25 [B], GNR/CTAC-50 [C], GNR/CTAC-75 [D], GNR/CTAC-100 [E])を作製した。各サンプルについて、反応開始0, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 300分後における消失スペクトルを測定し、TEM観察を行った。

【結果・考察】

Fig. 1は、各サンプル[A]～[E]の消失スペクトルの経時変化を示す。いずれのサンプルも、経時変化とともに900 nm付近におけるGNR由来の消失ピークが短波長シフトし、400 nm付近に新たな消失ピークが出現した。これは、GNR表面に銀シェルが形成したためであると考えられる。

また、いずれのサンプルも、最終的に到達するスペクトルはダブルピーク(400 nm、550 nm付近)であった。TEM像より、ほぼ同じ粒径・形状の粒子が生成したことがわかった。

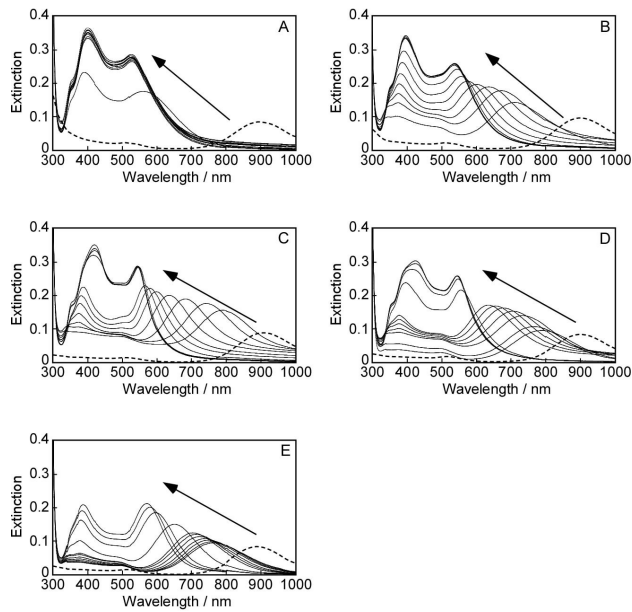


Fig. 1 Extinction spectra of GNR/CTAC-100[A], GNR/CTAC-75 [B], GNR/CTAC-50 [C], GNR/CTAC-25 [D], GNR/CTAC-0 [E] before (dotted lines) and after (solid lines) the addition of the NaOH solutions. Spectra were obtained at 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 120, 240, and 300 min after the addition of the NaOH solutions.

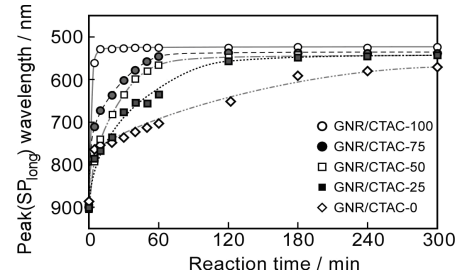


Fig. 2 Time courses of peak positions of SP bands locating in longer wavelength regions.

Fig. 2 は、各サンプルの長軸側消失ピークの経時変化を示す。CTAC 分率の増加に従い、銀シェル生成速度は増大したといえる。特に、GNR/CTAC-100 [A]では、反応開始 10 分後において銀シェル生成反応が停止したのに対し、GNR/CTAC-0 [E]では、300 分後においても銀シェル生成反応は停止しなかったといえる。このことより、CTAC 溶液中での銀シェル生成反応は、CTAB 溶液中に比較して著しく速いことがわかった。

CTAC 吸着膜は、CTAB 吸着膜と比較して GNR 表面における吸着力が弱く、より動的である。そのため、CTAC 存在下では、銀イオンがより多く GNR 表面に接触しやすく、高い銀シェル生成速度が得られると考えられる。

【文献】

- 1) Y. Niidome, K. Nishioka, H. Kawasaki, S. Yamada, *Chem. Commun.* **2003**, 2376.