

極細金ナノロッド：合成、および光学特性と安定性の評価

(東大院理¹、京大 ESICB²)

○高畑 遼¹, 山添 誠司^{1,2}, 小安 喜一郎^{1,2}, 佃 達哉^{1,2}

Au ultrathin nanorods: synthesis and evaluation of stability and optical properties

(The Univ. of Tokyo¹, ESICB, Kyoto Univ.²)

○Ryo Takahata¹, Seiji Yamazoe^{1,2}, Kiichirou Koyasu^{1,2}, Tatsuya Tsukuda^{1,2}

【序】短軸長数十 nm の金ナノロッド (Au NRs) の光学特性と安定性については、長軸と短軸に由来する 2 つの表面プラズモン共鳴 (SPR) をもつこと[1]や、高温において球状金ナノ粒子 (Au NSs) へと変形すること[2]が知られている。一方、短軸長が ~ 1.6 nm の極細金ナノワイヤー (Au UNWs) は触媒[3]や圧力センサー[4]などへ応用されつつあるが、長さが 100 nm 以下の極細金ナノロッド (Au UNRs) の系統的な合成の報告はなく、SPR の挙動や安定性に関する知見は得られていない。本研究では、Au UNRs の長さがその光学特性や安定性に及ぼす影響を系統的に調べた。

【実験】20 mL のシクロヘキサンに 0.05 mmol の塩化金酸四水和物と 5 mmol のオレイルアミン (OA) を加え、12 時間攪拌し、黄色の溶液を得た。この原液および、140、300、540 mL のシクロヘキサンで希釈した溶液に対して、9 mmol のトリイソプロピルシランを還元剤として加え、室温で約 30 時間静置した。これをおよそ 10 mL まで濃縮後、ヘキサンを加え約 200 mL に希釈した溶液を -20°C まで冷却することで、不純物である球状金ナノ粒子を取り除き、Au UNRs を沈殿として得た。この高純度の Au UNRs をシクロヘキサン溶液に分散し、紫外可視近赤外分光法 (UV-Vis-NIR) により光学特性を評価した。Au UNWs のシクロヘキサン分散液にアミノシランで修飾したガラス基板を浸し、液面が 1 時間あたり 0.5 mm 程度降下する速度で蒸発させ、固着した。Au UNWs が液面に対してほぼ垂直に固着していることを原子間力顕微鏡で確認した後に、その光学特性を偏光分光法により評価した。1.0–0.1 mg/mL の濃度の OA のシクロヘキサン溶液に分散させた Au UNRs の安定性を、 $30\text{--}60^{\circ}\text{C}$ の間で評価した。また 0.05 mg/mL の OA のシクロヘキサン溶液に分散した Au UNRs の 60°C における分解過程を、UV-Vis-NIR と TEM によって追

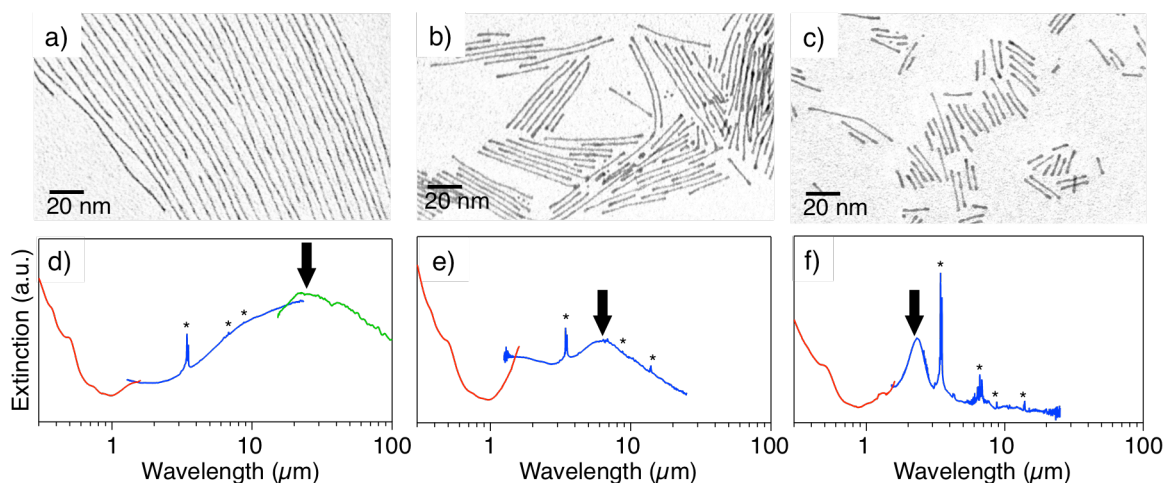


図 1. a)希釈なし b) 8 倍に希釈 c)16 倍に希釈した場合の TEM 像。d)–f)はそれぞれの TEM 像と対応する吸収スペクトル。アスタリスクはオレイルアミンの振動に由来する。

跡した。

【結果と考察】

1. 光学特性

さまざまな濃度の前駆体溶液から合成した Au UNRs の典型的な TEM 像と光学スペクトルを図 1 に示す。前駆体溶液の濃度が低くなるに従って、Au UNRs の平均長が 370、40、20 nm と短くなった。これは OA を鋳型とする Au(I) からなる前駆体ポリマーの長さが、前駆体溶液の濃度の低下とともに短くなるためであると考えられる。493 nm 付近に見られるピークは Au NSs の SPR のピーク位置 (~520 nm) とは異なっていることから、Au UNRs には SPR の短軸モードに対応するピークは存在しないと言える。全長が短くなるに従って短波長シフトするピークが赤外域に観察された。これは、Au UNRs の SPR の長軸モードと類似した挙動であることから、SPR の長軸モードに帰属した。配向を制御してガラス表面に固着した Au UNRs の偏光スペクトルを測定したところ、赤外域のピーク強度は Au UNRs の長軸と光の電場の方向が一致したときに増大した。この結果は、赤外域のピークが SPR の長軸モードであることを支持している[5]。

2. 安定性

Au UNRs をデバイスや触媒に応用する際には、形状を保つ必要があり、その安定性に関する情報が不可欠である。540 mL のシクロヘキサンの希釈して合成した Au UNRs を対象として、シクロヘキサンに分散した状態の安定性を調べたところ、溶液の温度と溶液中の過剰な OA の濃度が極めて重要であることがわかった。例えば、60°C では Au UNRs は 15 分程度で完全に分解するが、30°C では 6 時間程度まで寿命が延びた。一方、60°C という比較的高温でも、OA の濃度を 0.1 mg/mL から 1 mg/mL に増やすことで、寿命を 30 分から 7 時間程度に延ばすことができた。

Au UNRs の分裂過程を UV-Vis-NIR により追跡した (図 2)。時間とともに SPR の長軸モードは短波長シフトしながら強度が減少したが、その代わりに 520–540 nm のピーク強度が増大した。約 15 分後の TEM 像では Au UNRs に加えて平均粒径が約 1.7 nm の Au NSs が主に観測された。一方、1 時間後には Au UNRs は観測されず、平均粒径 13 nm の Au NSs のみが観測された。これらの結果から、Au UNRs はまず粒径が 1–2 nm 程度の Au NSs に断裂しながら長さが短くなり、その後、発生した Au NSs 同士が凝集して粒径が増大するものと考えられる。Au UNRs は、面心立方格子の 111 面が長軸方向に積層した構造を持つことが知られている[6]。この表面には、図 4 の矢印で示したような不連続面が存在する。OA の濃度が十分でない場合には、この溝周辺の金原子の熱拡散によってくびれ構造が深くなり、最終的に微小な Au NSs の断裂にいたるものと考えられる。従って、OA は Au UNRs に吸着することで金原子の移動を抑制し、形状の保持に寄与するものと考えられる。

【参考文献】

[1] Pérez-Juste, J. *et al.*, *Coor. Chem. Rev.* **2005**, 249, 1870. [2] Karim, S. *et al.*, *Nanotechnology* **2006**, 17, 5954. [3] Hu, L. *et al.*, *W. Chem. Commun.* **2011**, 47, 1303. [4] Gong, S. *et al.*, *Nat. Comm.* **2014**, 5, 3132. [5] Takahata, R. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 8489. [6] Huo, Z. *et al.*, *Nano Lett.* **2008**, 8, 2041.

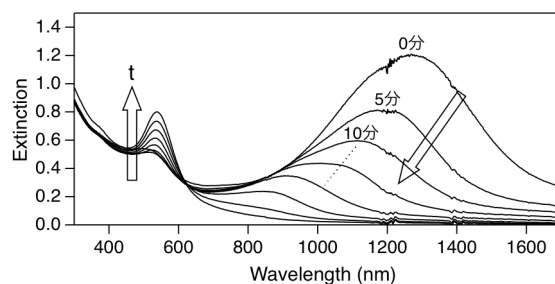


図 2. 60°C下、0.05 mg/mLにおける経時変化。

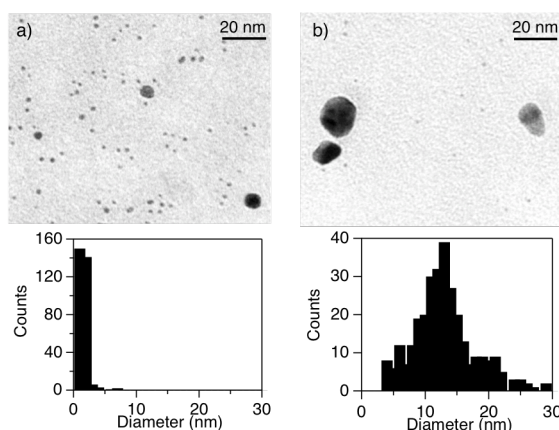


図 3. a) 15分後と b) 1時間後の TEM 像と粒径分布。

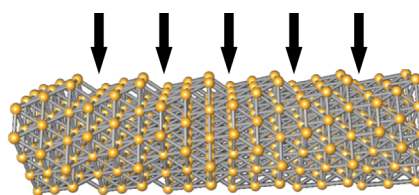


図 4. Au UNRs の原子構造の模式図。