

循環型電場セルの開発と電場印加による ポリマー結合金ナノロッドの集合構造の形成

¹愛知教育大, ²群馬大院理工

○日野 和之¹, 田中 裕明¹, 稲垣 池穂¹, 畠山 義清²

Fabrication of ITO-coated glass microchannels and formation of the ordered structure of polymer-capped gold nanorods induced by an external electric field

○Kazuyuki Hino¹, Hiroaki Tanaka¹, Chiho Inagaki¹, Yoshikiyo Hatakeyama²

¹Department of Chemistry, Aichi University of Education, Japan

²Graduate School of Science and Technology, Gunma University, Japan

【Abstract】 We have fabricated ITO-coated glass microchannels in order to apply an electric field to gold nanorod solution samples and at the same time observe absorption spectra and small-angle X-ray profiles of them. We prepared gold nanorods with aspect ratios of 2, 4, and 6 having almost the same length of longitudinal axis. As the aspect ratio decreases (the length of transverse axis increases), less electric field strength is required to align gold nanorods along the electric field. On the other hand, relaxation time is increasing with increasing applying time of an electric field. We discuss field-responsibility dependent on the volume of a gold nanorod.

【序】我々はこれまでに、ポリスチレンチオール（ポリマーチオールと略称）が結合した金ナノロッドに対して、外部電場の印加によるその集合構造の変化を吸収スペクトルおよび小角 X 線散乱（SAXS）測定により検討している。金ナノロッドは、短軸方向と長軸方向のそれぞれに局在する 2 つのプラズモン吸収バンドを示し、後者の極大波長はアスペクト比（AR, 長軸の長さ／短軸の長さ）に依存する。一方、SAXS 法は、ナノ粒子の大きさ、形状、そして集合構造に関する情報を与える。

外部電場を印加して、ナノロッドを電場方向に配列させることができれば、同じ方向から入射する光電場と相互作用できる短軸のプラズモン吸収は増大し、長軸のそれは減少する。一方、電場方向にロッド末端面が向くことで X 線散乱に寄与する試料の実効体積が減少する。そのため、試料からの SAXS 強度は減少する。昨年度、我々はポリマー結合金ナノロッドに対して、電場印加による SAXS 強度の減少、および集合構造の変化に対応する距離分布関数の形状の変化を確認することができた。特に注目すべき点は、電場 OFF 後に、SAXS プロファイルが大きく変化し、ナノロッドが蜂の巣状に配置したヘキサゴナル構造に対応するピークを確認したことである。

ここで、我々が使用してきた電場セルは試料の注入部が開いていることとバッチ型であるため、1) 揮発性の溶液試料の長時間測定が困難である、2) ショートする可能性がある、3) 長時間の測定で試料にダメージがある、4) 電場強度を十分に稼げないなどの問題点があった。そこで、これらの問題点を改良・改善するために、分子研装置開発室施設利用（ナノプラット）によりガラス流路を作製した。

本研究では、新規に開発した密閉系の超薄型電場セルを利用して、ポリマー結合金ナノロッドのトルエン溶液に対して外部電場を印加しながら、吸収スペクトルおよび SAXS 測定を行い、電場誘起による集合構造の形成を調べることを目的とする。

【実験】〈セル, 図1〉一方のガラス基板(厚み: 150 μm)にウェットエッチングによってコの字型の溶液槽(深さ: 20 μm)を作り, もう一方のガラス基板に通液用の穴をあけた. その後, それぞれにITO膜を成膜した. 2枚のガラス基板同士を接着し, コネクターを取り付けて完成させた. 〈ナノロッド〉NaOL-CTAB系の2成分界面活性剤と規定量の AgNO_3 の存在下, HAuCl_4 を穏やかに還元し, そこに規定量の濃 HCl を加えた. それからアスコルビン酸を加えて激しく攪拌した後, シード溶液を加えて金ナノロッドを成長させた. 金ナノロッドのARは, 界面活性剤の混合比, AgNO_3 量, 濃 HCl 量を調整することにより制御した[1]. シード成長法により作製した金ナノロッドの水溶液とポリマーチオールのTHF溶液を混合し攪拌させた. 生じた沈殿を回収し, 過剰のポリマーチオールを洗浄した. 減圧乾燥後, 試料をトルエンに溶解させた. トルエン溶液を電場セルに入れ, 直流電圧を0 Vから1500 Vまで印加して, 吸収スペクトルおよびSAXSプロファイルの変化を測定した(Photon Factory, BL-6A). 引き続き, 電場OFF後の緩和過程も調べた.

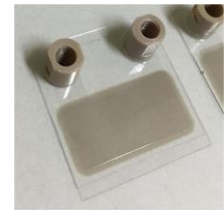


Fig. 1. ITO-coated glass microchannels.

【結果・考察】セルを閉じた形にできたため, 1)揮発性のトルエン溶液試料でも長時間の電場測定が可能となった. 加えて, ITO膜をガラス基板の端から少し控えて成膜したことにより, 2)1500 Vの高電圧を印加してもショートのリスクを減らすことに成功した. また, フロー型であるので, 3)長時間の測定でも試料へのダメージを抑えられる改良が期待でき, 試料の回収も可能となった. 最も大きな改善点は, 4)電場強度の向上である. 我々がこれまでに用いてきた電場セルでは, 2枚のITOガラス電極(厚み: 150 $\mu\text{m} \times 2$)で溶液層(厚み: 300 μm)を挟んで最高電圧1500 Vをかけていた. したがって, 最大電場強度は $1500 \text{ V}/600 \mu\text{m} = 2.5 \text{ V}/\mu\text{m}$ であった. 一方, 今回開発した電場セルでは, ガラス基板に直接溶液槽を作製しているため, 電場強度は同じ印加電圧でも $1500 \text{ V}/300 \mu\text{m} = 5.0 \text{ V}/\mu\text{m}$ と単純に倍増させることができた. さらに, ショートのリスクを減らしたことから, 印加電圧を1500 V以上に上げることが可能である.

図2にAR2ポリマー結合金ナノロッドトルエン溶液の吸収スペクトルの電場変化を示す. 電場強度を上げると, 短軸のプラズモン吸収ピークはわずかに増大し, 長軸のプラズモン吸収ピークは大きく減少した. また, 電場を切ると元の吸光度まで回復した. AR2, 4, 6のスペクトルを比較すると, ARが小さくなる, つまり短軸の長さが大きくなるほど小さな電場強度で短軸ピークの増大と長軸ピークの減少を確認し[2], 電場OFF後の緩和時間が長くなることが分かった. 一方, 試料への電場印加時間を長くするほど, 電場OFF後の緩和時間が長くなることが分かった. このことから, ナノロッドに電場との相互作用が長くはたらくことで, 電場を切っても一定方向に並び続けるのではないかと考えている. 今後は, 長軸または短軸の長さをそろえて, 他方の軸の長さを変えることによりARを調整した試料を作製し, 電場SAXS測定から集合構造の違いを解析する計画である.

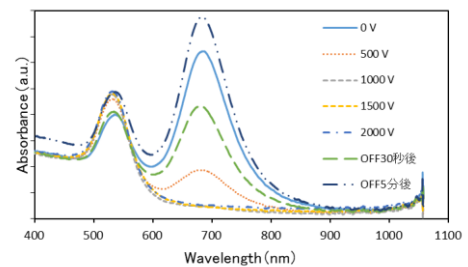


Fig. 2. Absorption spectra of the polymer-capped AR2 gold nanorods.

【参考文献】

[1] X. Ye, C. Zheng, J. Chen, Y. Gao, C. B. Murray, *Nano Lett.* **13**, 765 (2013).

[2] J. P. Fontana, G. K. B. da Costa, J. M. Pereira, *et al. Applied Physics Lett.* **108**, 081904 (2016).