

CTAB/EG密度勾配を用いた金ナノロッドの遠心精製と 電場印加による集合構造の形成

¹愛知教育大, ²群馬大院理工

○深川 記壮¹, 熊谷 真那¹, 日野 和之¹, 畠山 義清²

Centrifugal purification of gold nanorods by using CTAB/EG density gradient system and formation of the ordered structure of polymer-capped gold nanorods induced by an external electric field

○Toshiaki Fukagawa¹, Mana Kumagai¹, Kazuyuki Hino¹, Yoshikiyo Hatakeyama²

¹Department of Chemistry, Aichi University of Education, Japan

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

【Abstract】 We prepared gold nanorods with aspect ratios of 2, 4, and 6 having almost the same length of longitudinal axis, and purified them by centrifugation using CTAB/EG density gradient system. We observed absorption spectra and small-angle X-ray scattering (SAXS) profiles of polymer-capped nanorods while applying an external electric field. When the samples were applied the electric field of 7.6 V/ μm , SAXS profiles indicated formation of hexagonal structure of polymer-capped nanorods. We discuss field strength dependency of the formation of the ordered structure of them.

【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、棒状のナノ粒子で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す。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、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に対してロッドが末端面を向けるので、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、X 線照射に対する試料の実効体積が減少するため、SAXS 強度は減少する。我々はこれまでに、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した。特に注目すべき点は、強度 2.5 V/ μm の電場 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。

我々は、金ナノロッド作製時に生成する球状粒子をはじめとする副生成物が、電場による金ナノロッドの配列形成を阻害すると考えている。特に、NaOL-CTAB 系で作製する金ナノロッドは肉厚であるため、その効果が大きい。そこで、CTAB/EG 混合溶液の密度勾配を利用した遠心分離によって、金ナノロッドの精製を行うことにした。

本研究では、NaOL-CTAB 系で作製した金ナノロッドに対して CTAB/EG 密度勾配を用いて遠心精製すること、それからポリマーを結合させた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】〈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にシード溶液を加えて金ナノロッドを作製した. 金ナノロッドの AR は, 界面活性剤の混合比, AgNO_3 , 濃 HCl , シード溶液の量を調整することで制御した[1]. 〈遠心精製とポリマー置換〉 0.02 M CTAB 水溶液と EG を混合して, 80, 70, 60, 50 % CTAB/EG 溶液を作製した (80 % CTAB/EG 溶液は CTAB : EG = 1 : 4 の体積比). 1.5 mL 遠心チューブに底から, 80, 70, 60, 50 % CTAB/EG 溶液を 250 μL ずつ加えた. 4 mL 金ナノロッド溶液を 100 μL に濃縮し, それを遠心チューブの一番上の層に加え, 遠心分離した[2]. 分散した金ナノロッド溶液を各層ごとに回収し TEM 観察を行った. 精製した金ナノロッドの水溶液とポリマーチオール (平均分子量 $M_n = 50000$) 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後, 減圧乾燥した. 〈電場印加〉 試料をトルエンに溶解した溶液を電場セルに入れ, 直流電圧を 0 V から 2000 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観測した (Photon Factory, BL-6A). また, 電場 OFF 後の緩和過程も調べた. 電場セル: 電極間間隔 300 μm , 溶液層厚み 20 μm .

【結果・考察】 NaOL-CTAB 系で作製する金ナノロッド (短軸 \sim 50 nm, 長軸 \sim 100nm) は, 単一 CTAB 系の場合 (短軸 \sim 10 nm, 長軸 \sim 50 nm) と比べて肉厚である. そのため, 副生成物である球状粒子も大きく (直径 \sim 50 nm), 高回転速度では遠心分離できなかった. そこで, 回転速度を 1000 rpm に設定し, 70 分かけて遠心分離することで球状粒子と金ナノロッドを分離した. TEM 観察の結果から, 50 %層に球状粒子やサイズが小さい金ナノロッドをはじめとする副生成物 (不純物成分) が得られ, 60 %層により単分散な金ナノロッドが得られた. 50 %層の金ナノロッドの平均長軸と短軸はそれぞれ, 92 nm, 50 nm で, 不純物成分は 21 %であった. 一方, 60 %層の金ナノロッドの平均長軸と短軸はそれぞれ, 97 nm, 52 nm で, 不純物成分は 6.7 %であった. このことから, CTAB/EG 密度勾配を用いた遠心分離によって, 不純物成分および金ナノロッドの体積別の分離が可能になると考えている.

図 1 に AR4 ポリマー結合金ナノロッドの SAXS プロファイルを示す. 電場強度を上げると, 1000 V までは SAXS 強度が減少したが, 1500, 2000 V のときに 3 つのピークが観測された. この 3 つのピークは, 金ナノロッドが蜂の巣状に配置したヘキサゴナル構造を形成したときの散乱パターン ($q_1 : q_2 : q_3 = 1 : \sqrt{3} : 2$) と一致した. このことから電場強度を 6.7 V/ μm まで増大させることで, トルエン溶液中のポリマー結合金ナノロッドの集合構造が大きく変化することが分かった. 一方, 電場を切った直後に距離分布関数の形状が変化したことから, 電場を切ることは金ナノロッドの集合構造に大きな影響を与えることが分かった. 同様の電場強度の場合に, AR2, 6 の金ナノロッドでもヘキサゴナル構造に対応する散乱パターンを観測した. このことから, 電場強度を十分に増大させると, 金ナノロッドがヘキサゴナル集合構造を形成するのではないかと考えている. 今後, 平均分子量 $M_n = 5300$ のポリマーチオールを結合させた金ナノロッドに対して, 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, 分子量の違いに基づくその集合構造の変化について検討する.

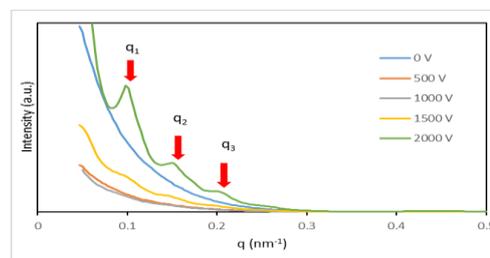


Fig. 1. SAXS profiles of the polymer-capped AR4 gold

【参考文献】

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

[2] I-C. Yao, C.-W. Chang, H.-W. Ko, H. Li, T.-C. Lu, J.-T. Chen, *RSC Adv.*, **6**, 90786 (2016).