

論文 / 著書情報
Article / Book Information

論題(和文)	金ナノロッド含有 / 有機・無機ハイブリッド材料の作製
Title(English)	
著者(和文)	柴田修一, 津田哲也, 瀬川浩代, 矢野哲司
Authors(English)	SHUICHI SHIBATA, Tetsujya Tsuda, Hiroyo Segawa, tetsuji yano
出典(和文)	The 18th Meeting on Glasses for Photonics, Vol. , No. , pp. 3-4
Citation(English)	, Vol. , No. , pp. 3-4
発行日 / Pub. date	2008, 1

金ナノロッド含有／有機・無機ハイブリッド材料の作製

柴田修一、津田哲也、瀬川浩代、矢野哲司

東京工業大学大学院理工学研究科

はじめに 金属ナノ粒子は、古くからステンドグラスに用いられ、鮮やかなワインレッド（金ナノ粒子）や黄色（銀ナノ粒子）を実現し、歴史の長さに耐えてきた。一方、これらナノ粒子は、金属と誘電体の境界において光と電子の共鳴状態が誘起されることから、サブミクロンの微小光回路や光素子を構成することができるとの期待が表明され「プラズモニクス」と呼ばれる分野を生み出そうとしている[1]。貴金属ナノ粒子は、可視領域においてプラズマ吸収を示すことで知られているが、近年、CTAB (hexadecyltrimethylammonium bromide)等の界面活性剤を適用することにより、ナノロッドの合成が実現され、近赤外領域への波長シフトも可能となった[2]。著者らもすでにナノ粒子の不安定性を指摘したが[3]、ナノロッドはさらに不安定であり、60°C 以上の水溶液や、アルコール溶媒中においては、表面から親水性のカチオン性界面活性剤である CTAB が剥離し、容易に球状への変化や凝集を生じる。本報告では、ゾルーゲル法により金ナノロッドを有機・無機ハイブリッド材料に固定化する手法を明らかにし、安定性の向上を実現した。

実験

既報[4]にしたがい、金シード粒子の作製(a)と、水溶液中でシード粒子をロッドに成長させるプロセス(b)からなる 2 段階の化学還元法により金ナノロッドを合成した。(a)HAuCl₄・4H₂O 水溶液に CTAB を添加し、還元のため NaBH₄ 水溶液(4°C)を加え、恒温槽中で 27°C に保持した。(b) CTAB 水溶液 (27°C) に、AgNO₃ 水溶液、HAuCl₄・4H₂O 水溶液、微量のアスコルビン酸を順次添加した後、微量のシード粒子含有液を滴下して恒温槽中でナノロッドに成長させた。金ナノロッド水溶液は、紫外可視近赤外分光光度計によりプラズマ吸収を測定し、透過型電子顕微鏡(TEM)により形状の同定を行った。

水と各種アルコールの混合溶液に CTAB 保護/金ナノロッドを再分散させて、吸収スペクトルを測定し、どのようなアルコールとその混合比においてロッドが安定に存在することができるのかを明らかにした。代表的なハイブリッド原料である TMOS (tetramethylorthosilicate)、VTES (vinyltrimethoxysilane)、MOPS (3-methacryloxypropyltrimethoxysilane)、MTMS (methyltrimethoxysilane)等を HCl(pH2)中で加水分解させ、どのような条件のときに白濁化しづらいかを判定した。TMOS-VTES 2 成分系をナノロッド固定化のマトリックス材料として選択した。

添加 HCl 量を変化させ作製した(100-x)TMOS-xVTES (X=0-65)ゾルに、金ナノロッドを添加し、吸収スペクトルの経時変化からその安定性を調べた。金ナノロッド添加(100-x)TMOS-xVTES (X=0-35)ゾルを、60°C に保持して 7 日間乾燥させて、金ナノロッド含有バルクサンプルを作製した。75TMOS-25VTMS ゾルにナノロッドを添加してスピコート法により薄膜を作製した。バルクサンプルを 300°C まで加熱して、プラズマ吸収の変化からその安定性を評価した。

結果と考察

図 1 に 3 種類の金ナノロッド水溶液の吸収スペクトルと、TEM により観察した形状を示す。短軸由来のプラズマ吸収は、金ナノ粒子と同様に波長 520nm 近傍に見られ、長軸由来の吸収は、それぞれ、(a)640nm、(b)770nm、(c)870nm 近傍に第 2 の吸収バンドとして測定されている。ナノロッドのアスペクト比(長軸/短軸)が大きくなるほど第 2 バンドの波長は、長波長側にシフトしている。本実験で使用するのは、このような金ナノロッドである。

図 2 に混合比の異なる水/EtOH (R=モル比) 溶媒に金ナノロッドを添加したときのスペクトルの経時変化を示す。水分の多い R=7.6 では添加 1 時間後も変化は見られないが、R=4.9 では入れた直後から変化し、1 時間後にはまったくプラズマ吸収を示さなくなる。ゾルーゲル反応では、一般に原料であるアルコキシドやシランカップリング剤を加水分解する際、アルコールが必然的に生じる。水中で作製した CTAB 保護金ナノロッドは、一定以上の水分を含有する溶媒やゾル中で取り扱うことが求められる。また、ハイブリッドの原料は、有機の官能基を有するため、水分が多い溶媒中では凝集して白濁化する。予備の実験によって、各種原料を調査し、水の多い条件でも透明なハイブリッドが得られる TMOS-VTES の 2 成分系を選択した。

図 3 に金ナノロッドを、水溶液、75TMOS-25 VTES ゾル、バルクに添加した 3 種類のサンプルの吸収スペクトルを示す。ゾル中では水溶液に比較してほとんど変化はなく、バルクにおいて短波長に少しシフトしている。ゾル乾燥のため 60°C に長時間保持したことによる変化と思われる。薄膜形成においては乾燥時間も短いため、ゾルと薄膜での変化は見られていない。図 4 には、60°C サンプルをさらに高温で処理（各温度に 1 時間保持）したサンプルの吸収スペクトルを示す。処理温度の増加により、ナノロッドの長軸に由来するプラズマ吸収バンドが短波長側へわずかにシフトするが、溶媒中に比較して、ハイブリッドに固定化された後は変化が小さいことが確認された。

キーワード：金ナノロッド、ハイブリッド材料への固定化、安定化

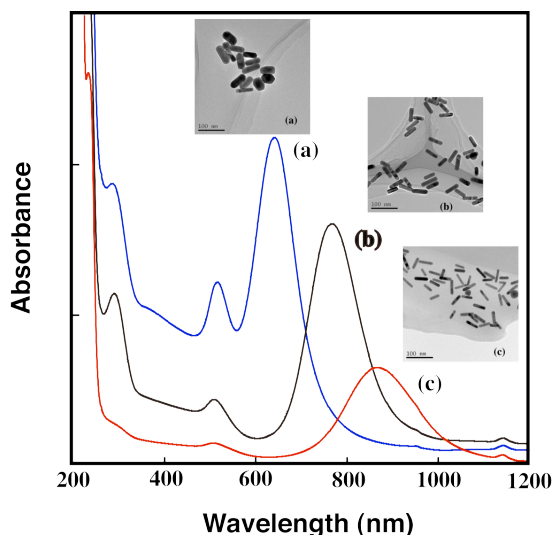


図1 アスペクト比の異なる金ナノロッドの吸収スペクトルと TEM 写真

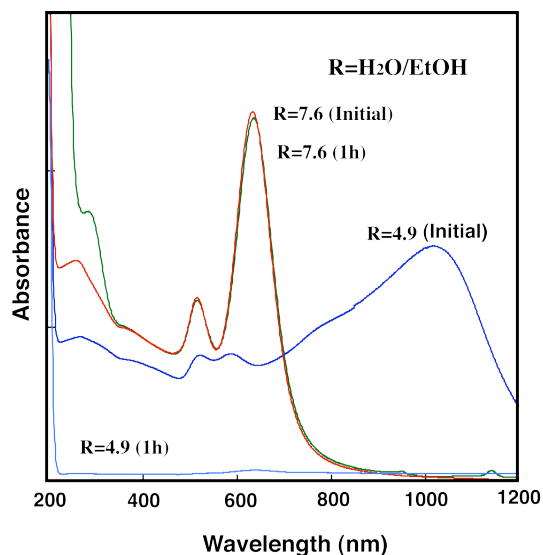


図2 水とアルコールの混合溶媒中での金ナノロッドの経時変化

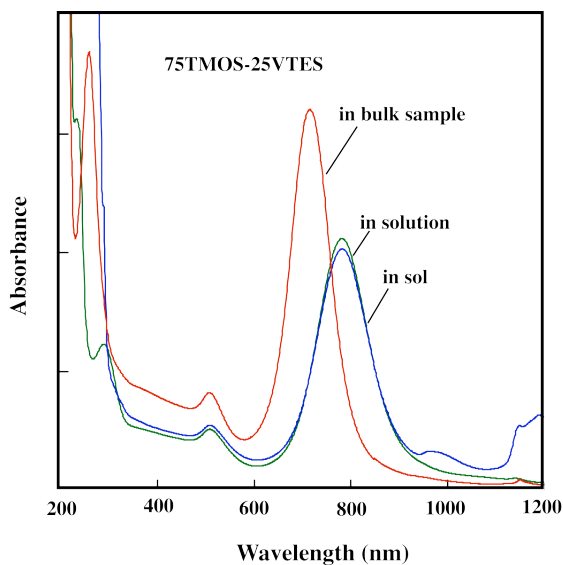


図3 水溶液、ゾル、ハイブリッド（バルク）中の金ナノロッドの吸収スペクトル

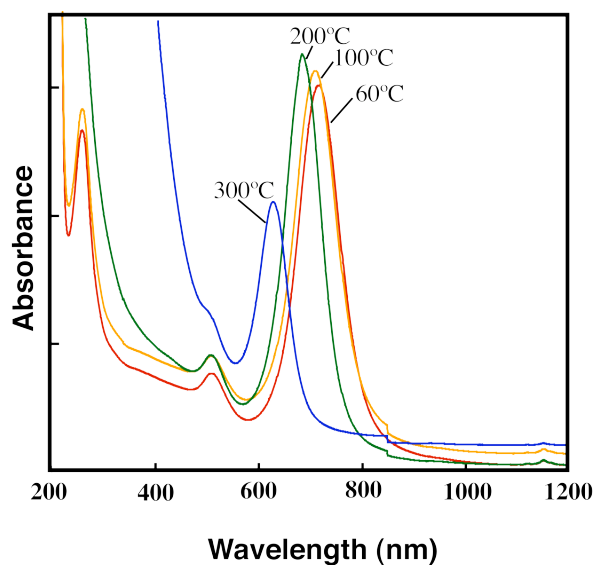


図4 温度処理による金ナノロッド含有ハイブリッドサンプルの吸収スペクトル変化

まとめ

金ナノロッドを有機・無機ハイブリッド材料からなるバルクと薄膜に固定化し、その安定性の向上を実現した。CTAB に保護された金ナノロッドは、水温の増加（60℃）やアルコールの混在により大きく変化し、急激に形状変化と沈降を生じる。温度、溶媒（水とアルコールの比）、ハイブリッド原料の選択により、安定性が向上し、300℃、1 時間の温度処理後もハイブリッド中でロッド形状を保持することに成功した。

参考文献

- [1] H. A. Atwater, Scientific American, "The Promise of PLASMONICS" April, 38, (2007).
- [2] K. Torigoe, K. Esumi, "Preparation of Colloidal Gold by Photoreduction of AuCl_4^- -Cationic Surfactant Complexes", Langmuir, **8**, 59-63 (1992).
- [3] M. Tarumi, S. Shibata, T. Yano, N. Kitazawa, Y. Sawada, M. Yamane, "Precipitation of Silver Particles by Ion Irradiation" 8th Photonics Meeting, 13-14, (1997).
S. Shibata, K. Miyajima, Y. Kimura, T. Yano, "Heat-Induced Precipitation and Light-Induced Dissolution of Metal (Ag & Au) Nanoparticles in Hybrid Film", J. Sol-Gel Sci & Tech., **31**, 123-130, (2004).
- [4] B. Nikoobakht, M. A. El-Sayed, Preparation and Growth Mechanism of Gold Nanorods Using Seed Growth Method", Chem. Mater. **15**, 1957-1962, (2003).