

Accounts of Materials & Surface Research

High-aspect-ratio gold nanorod synthesis in surfactant lamellar structures

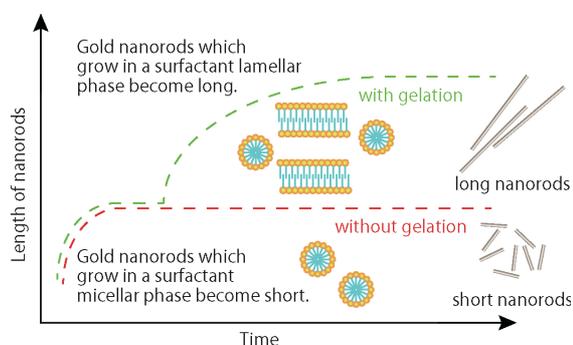
Yoshiko Takenaka*

Research Institute of Sustainable Chemistry, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

1-1-1, Higashi, Tsukuba 305-8565, Japan.

takenaka.yoshiko@aist.go.jp

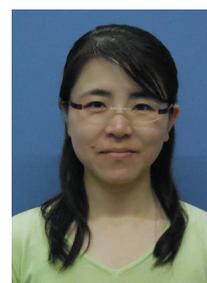
Synthesis and growth mechanism of long gold nanorods whose aspect ratio are about 50 are introduced. Their synthesis is similar to that of short nanorods except for the difference in the phase of surfactant growth solution. Long gold nanorods grow in the surfactant lamellar phase, where surfactant micelles coexist, while short gold nanorods grow in a surfactant micellar phase. This way of synthesis is “in-gel synthesis method”. With this method, we can synthesize long gold nanorods whose length are over 1 μm with the yield of over 90%. The growth rate of long gold nanorods is different from that of short gold nanorods, and it seems to be affected by the gelation of a surfactant growth solution. We also show how the surfactant self-assembly affects on the elongation of gold nanorods with systematic experiments. As a result, when the surfactant lamellar structure, which is a metastable structure, sustains for a long time, gold nanorods can elongate over 1 μm . In addition to the stability of the metastable lamellar structure, the co-existence of surfactant micellar structure is essential for the elongation of long gold nanorods, because surfactant micelles are carriers of Au ions.



Keyword: gold nanorod, synthesis method, surfactant self-assembly, lamellae structure

Brief Personal History of Author

Yoshiko Takenaka is a senior researcher of National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST). In 2007 she received her PhD in Physics from Kyoto University, under the direction of Professor Kenichi Yoshikawa. She was a postdoctoral fellow of Venture Business Laboratory in Kyoto University from 2007-2009, and of RIKEN from 2009-2011. Since 2011 she has been a member of AIST, continuing research of gold nanorods. From 2013-2017 she was a researcher of JST Sakigake “Molecular technology and creation of new functions”. She won several awards including “Young Scientist Award of the Division of Colloid and Surface Chemistry, The Chemical Society of Japan” for the research of gold nanorods.



界面活性剤のゲル構造を利用した金ナノロッド合成

武仲能子

産業技術総合研究所 機能化学研究部門

1. 従来の金ナノロッドとその合成法

金ナノロッドは棒状の金ナノ構造体で、サイズによってその特性が大きく変わる。直径数 nm、長さ数十 nm の金ナノロッドは表面プラズモンの効果によって赤紫色を呈し、このプラズモン吸収を利用したセンサーや光学部材への応用が期待されている[1]。特に、アスペクト比(=長さ/直径)が3~5あたりの金ナノロッドは、700~1000 nm付近の近赤外領域にプラズモン吸収を持つため、近赤外光を吸収して熱に変えることが出来る。この性質を利用した温熱療法素子として期待されている[2]。

一方、本稿で対象とする、直径数十nm、長さ数百 nm の金ナノロッドのプラズモン吸収は、アスペクト比が大きい近赤外領域より長波長側にある。そのため、このようなアスペクト比の大きな金ナノロッド(以後、高アスペクト比金ナノロッド)の応用は、プラズモン吸収を利用したものではなく、その形状的な特長や機械的特性を利用したものが多く、例えば、細胞電位を測る電極や、ワイヤグリッド偏光子への応用が期待されている[3]。

等方的な金ナノ粒子は、等方的な溶液中で金イオンを還元することにより得られるが、金ナノロッドは異方的なナノ粒子であるため、合成するには何らかの異方的な仕組みが必要である。特に、自己組織的に異方的な金ナノロッドを成長させるためには、異方的な分子相互作用や異方的な成長場等の分子レベルで異方的な作用が必要になる。Murphy らは 2001 年に、界面活性剤を用いて金ナノロッドを自己組織的に成長させる方法を報告した[4]。彼らは、金ナノロッドの結晶面に着目し、界面活性剤と金ナノロッドの結晶面との相互作用が異方的であることを利用して、界面活性剤水溶液中での自己組織的な金ナノロッド合成を可能にした。ここで Murphy

らの合成方法を簡単に紹介する。

この方法では、金の錯イオン(AuCl_4^-)をカチオン性界面活性剤(C16TAB;ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド)水溶液中に分散させ、静電相互作用によって、金の錯イオンとカチオン性界面活性剤ミセルとの複合体を形成させる。この時点では金イオンの酸化数は+3である。次に、弱い還元剤(アスコルビン酸)によって複合体を形成している金の錯イオンを一部還元し、金イオンの酸化数を+1にする。最後に、あらかじめ作製しておいた金の結晶核を投入すると、結晶核を中心に金ナノロッドが成長する。金の結晶核や金ナノロッドの表面には、(111)面、(100)面、(110)面といった結晶面が出ている[5,6]。このうち、(100)面と(110)面は、合成に用いるカチオン性界面活性剤との結合が強く、(111)面は弱い。その結果、成長溶液中の金ナノロッドの(111)面は、(100)面や(110)面に比べると界面活性剤が結合していないため、新たな金がアクセスしやすく成長しやすい。このようにして異方的な成長が実現する。

2. ゲル中成長法の紹介

次に、我々が 2009 年に発表した、界面活性剤ゲルを用いる金ナノロッド合成法について紹介する[7]。従来法で収率高く得られる金ナノロッドの長さは、せいぜい 300~400 nm であった(アスペクト比 20 以下)。それに対し、これから紹介するゲル中成長法では、1 μm を超える金ナノロッドを収率 90%以上で合成することが出来る(アスペクト比 50 程度)(Fig. 1)。

自己組織化を利用した金ナノロッド合成は、2001 年に Murphy らによって界面活性剤水溶液を用いた合成法が発表されたのち、この方法をもとに種々の改良が加えられた。例えば、用いる界面活性剤の種類や、還元剤濃度、投入

する結晶核の種類や容量の影響等が調べられた[8,9]。また、光を使った還元方法についても検討された[10]。そのような中で、我々は界面活性剤水溶液の状態変化に着目した。

界面活性剤水溶液は、温度や濃度が変わると、ミセル相、ラメラ相、キュービック相、結晶相等の様々な内部構造をとることが知られている。これらの相の内、金ナノロッドは常にミセル相を用いて合成されていた。その理由は、合成の際に金イオンや還元剤を一様に混合するために、粘度の低いさらさらの溶液である必要があったからだと思われる。ミセル相は一般的に粘度が低い、その他の相は粘度が高くドロツとしたゲル状か、流動性のない相になる。

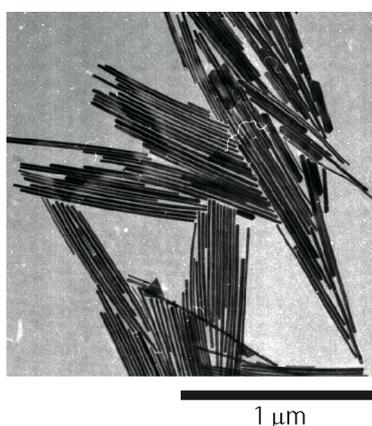


Figure 1. High-aspect-ratio gold nanorods.

Reprinted with permission from reference [7].

我々は、界面活性剤水溶液の内部構造変化が、金ナノロッドの成長にどのような影響を与えるかを明らかにするため、ミセル相で成長溶液を調整したのち、成長溶液の温度を下げ、界面活性剤のラメラ相を発現させ、ラメラ相内で金ナノロッドを成長させることを試みた。ここでラメラ相を選んだ理由は、用いている界面活性剤で発現しやすい相だったからである。今回用いたカチオン性界面活性剤では、低温でラメラ相か結晶相が発現する事が知られているが、結晶相では界面活性剤分子同士の結合が強く、界面活性剤と金との相互作用が影響する金ナノロッド成長には不利だと考えられるため対象としなかった。(実際に結晶相では長い金ナノロッドが成長しないことも分かっている[7].)

具体的な合成方法は、基本的に上述したMurphyらの合成法に則っている。つまり、金の錯イオン(AuCl_4^-)をカチオン性界面活性剤(具体的には後述する)水溶液中に分散させてカチオン性界面活性剤ミセルとの複合体を形成させ、弱い還元剤(アスコルビン酸)によって複合体を形成している金の錯イオンを一部還元し、最終的に、あらかじめ作製しておいた金の結晶核を投入する。ここまでの方法は、後述するように使用する界面活性剤の種類の違いを除いて、Murphyらの合成法と同じである。我々の合成法の特徴は、金の結晶核を投入した後、成長溶液の温度を下げ、使用している界面活性剤がミセル相からラメラ相へと変化した状態で金ナノロッドを成長させることにある。

我々が合成に用いた界面活性剤について紹介する。用いたのは、一般的なカチオン性界面活性剤で、アルキルトリメチルアンモニウムブロミド(C_nTAB)と呼ばれているものである。この界面活性剤はトリメチルアンモニウム基を親水基として持ち、疎水基としてアルキル鎖を持つ。 C_nTAB をはじめとしてイオン性界面活性剤は、一般的にクラフト点と呼ばれる転移点を持つ。クラフト点とは、界面活性剤の溶解度が急激に変わる温度のことで、クラフト点より高温側では界面活性剤がミセル構造を形成し溶解度が高いのに対して、クラフト点より低温側では結晶構造やラメラ構造を形成し、界面活性剤の溶解度が一気に下がる。クラフト点は濃度によらずほぼ一定で、個々の界面活性剤に依存して決まる。

我々は C_nTAB の内、 C_{16}TAB と C_{18}TAB を混合したものを界面活性剤として用いた。Murphyらをはじめ、従来金ナノロッド合成で一般的に使われる界面活性剤は、炭素数16の C_{16}TAB だが、 C_{16}TAB は単体ではクラフト点以下で結晶相となり、ラメラ相を発現しない。一方、 C_{16}TAB よりもアルキル基の炭素数が2多い界面活性剤である C_{18}TAB は、単体でもクラフト点以下でラメラ相を発現する。そこで、 C_{16}TAB に C_{18}TAB を添加することでクラフト点以下におけるラメラ相発現を可能とした。 C_{16}TAB のクラフト点は 26°C 付近[11]、 C_{18}TAB のクラフト点は 35°C 付近[12]であり、混合した界

面活性剤では 30°C 付近となる。そこで、ゲル中成長法では、30°C 以上の温度で成長溶液（界面活性剤水溶液はミセル状態）に結晶核を投入し、成長溶液を一様に混合した後、15°C～20°C で静置する。すると、金ナノロッドの成長と同じくして、成長溶液の温度が低下し、界面活性剤の内部構造がミセル相からラメラ相へと変化する。4 節で詳しく述べるが、このラメラ相が金ナノロッドの伸長に大きな影響を与えている。

3. 金ナノロッドの成長過程

ここでは、金ナノロッドの成長過程について論じる。金ナノロッドは、界面活性剤水溶液中に金の結晶核（シード）が投入されると成長を始める。まず比較のため、界面活性剤がゲル化しない場合の成長過程を説明する。クラフト点以上の温度で金ナノロッドが成長する場合、界面活性剤は成長溶液中でミセル構造を取っていることは先に述べた。合成にはカチオン性界面活性剤を用いるので、このミセルは正に帯電しており、陰イオンである金イオンと静電相互作用によって複合体を形成する。1 節で述べたように、金ナノロッド表面にはアクセスしやすい結晶面としにくい結晶面があり、この金イオン-界面活性剤複合体が金の結晶核に異方的に結合することで金ナノロッドが成長する。この様子を、成長の各時間で観察してみる。結晶核を投入した時刻を 0 分として、そこから数分ごとに金ナノロッドの成長を止めて、どの程度の長さの金ナノロッドが成長しているかを電子顕微鏡で観察することとする。金ナノロッドの成長の停止にはチオール

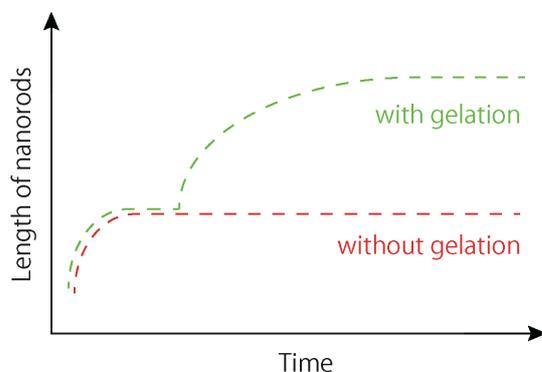


Figure 2. Schematic image of growth curves of gold nanorods (Green) with and (Red) without gelation.

化合物を用いる[13]。金表面はチオール基と共有結合並みに非常に強く結合するため、一度チオール基に覆われた金表面には他の物質がアクセスできない。そのため、成長溶液にチオール化合物を投入すると、金ナノロッド表面がチオール化合物で覆われ、金イオン-界面活性剤複合体が金ナノロッド表面にアクセスできなくなるため、金ナノロッドの成長を止めることが出来る。このようにして得られた、界面活性剤がゲル化しない場合の成長過程は、金イオン濃度と結晶核数によって規定される一定値に、金ナノロッドの長さが緩和する単純な成長曲線であった (Fig. 2) [13,14]。

では、ゲル中成長法での金ナノロッドの成長過程はどのようなものか。同様の方法で成長過程の観察を試みた。その結果、Fig. 2 のような結果を得た。これを見てわかるように、ゲル中成長法における金ナノロッドの成長過程は、ゲル化しない場合の成長曲線のような、単純な成長曲線ではない。詳しいことは不明だが、一見して、2 つの成長曲線が存在しているようにも見える。実は界面活性剤のクラフト転移が始まる時間がおおよそ成長曲線が再び立ち上がるあたりである（目視観察による溶液の濁りから判断）。このことから、Fig. 2 の成長曲線は、界面活性剤水溶液がゲル化する前と後とで成長速度が変わり、その 2 つの和になっているのではないかと考えている[14]。

4. 界面活性剤の自己集合構造変化と金ナノロッド伸長の相間

ここまでの議論で、界面活性剤の自己集合構造がラメラ構造になると、合成される金ナノロッドの長さのアスペクト比が数倍～10 倍になることが分かった。そこで実際に、界面活性剤の自己集合構造変化が金ナノロッドの伸長にどのように影響を与えているのかを検討する。

界面活性剤の自己集合構造変化と金ナノロッド伸長との相関を見るため、界面活性剤の自己集合構造変化を引き起こす様々な条件で金ナノロッドを調整し、合成される金ナノロッドの長さを観察する。系として、炭素鎖長の異なるアルキルトリメチルアンモニウムブロミドの混合系を

用いた。単体でもクラフト温度以下でゲル化する C18TAB を基材とし、ここに C_n TAB ($n=2\sim 16$ の偶数) を 1:1 で混合したものを成長溶液に用いる界面活性剤とする。最初に各混合界面活性剤のクラフト点を測定し、各クラフト点以上の温度でシードを投入した後、各クラフト点から 18°C 低い温度で静置する。これは、各静置温度を各混合界面活性剤にとって等過冷却条件にするためである。このようにして得られた金ナノロッドの長さ、各混合界面活性剤水溶液の自己集合構造を観察した[15]。

Figure 3 に、各混合界面活性剤水溶液が平

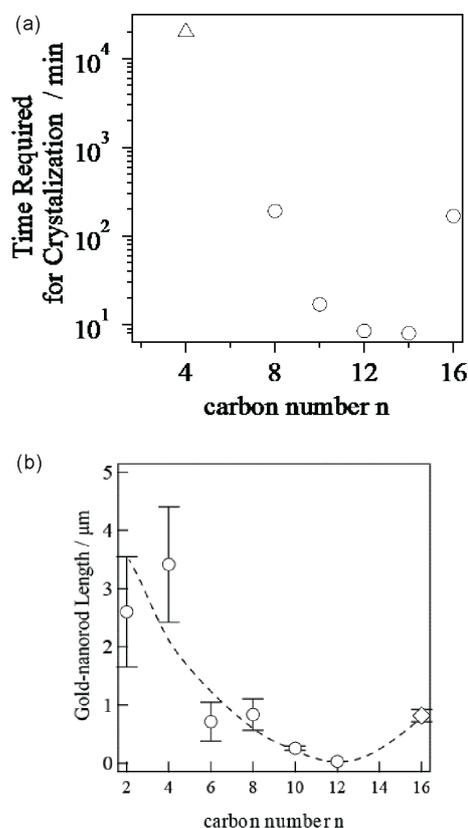


Figure 3. Dependence of (a) time required for crystallization and (b) the average gold nanorod length on the carbon number n of C_n TAB mixed with C18TAB. Reprinted with permission from reference [15]. Copyright 2019 American Chemical Society.

衡状態(結晶)になるまでにかかった時間と、合成された金ナノロッドの長さを示す。興味深いことに 2 つのグラフ形状はよく似ており、 $n=12, 14$

あたりで最小値をとって、 n が小さくなるほど増加することが分かる。このことは、C12TAB と C18TAB、および C14TAB と C18TAB との混合界面活性剤水溶液は、結晶化するまでの時間が短く、これらを用いた成長溶液では金ナノロッドが長く伸びないことを示している。一方で、C2TAB と C18TAB や、C4TAB と C18TAB との混合界面活性剤は、結晶化するまでの時間が長く、またこれらを用いた成長溶液では金ナノロッドが長く伸びることを示している。実際に小角 X 線散乱を用いて、これらの混合界面活性剤水溶液の内部構造を観察すると、C2TAB や C4TAB を混合したものではラメラ間距離が長く、C12TAB や C14TAB を混合したものではラメラ間距離が短いことが分かる。ラメラ間に水層を含んだ水和ラメラ相は平衡状態ではなく、平衡状態である結晶相へと移行する過程で現れる非平衡状態なので、系が平衡へと近づくとラメラ間距離は減少する。そのため、ラメラ間距離の大きな C2TAB や C4TAB を混合した界面活性剤では、平衡状態である結晶相になるまでの時間が長く、非平衡状態である水和ラメラ相が長時間保持されることとなる。一方で、ラメラ間距離の小さな C12TAB や C14TAB を混合した界面活性剤では、平衡状態である結晶相になるまでの時間が短く、非平衡状態である水和ラメラ相がほとんど出現しないことが分かる。

これらの結果を踏まえて、界面活性剤の自己集合構造変化が金ナノロッド伸長に与える影響を次のように考えている。クラフト温度以上で成長溶液に添加されたシードは、系内に一様に混合されたのち、温度低下とともに成長を始める。この時、非平衡状態である水和ラメラ相をほとんど取らずに結晶相に緩和する系では、金ナノロッドの成長は、ラメラ相中ではなく、ミセル状態の水溶液内で完結することとなる。なぜなら、2 節で述べたように、結晶相では界面活性剤分子同士の結合が強く、界面活性剤と金との相互作用が影響する金ナノロッド成長には不利だからである[7]。そのためこの成長様式は、従来 Murphy らが行っていた界面活性剤水溶液中での成長と等価になり、金ナノロッドはせいぜい 300~400 nm 程度しか伸びない。一方で、非平

平衡状態である水和ラメラ相を長時間取る系では、金ナノロッドの成長が水和ラメラ相中で起こることになる。実際、C4TAB と C18TAB との混合界面活性剤を用いた系では、平均長 3 μm 以上の非常に長い金ナノロッドを得ることが出来た。このような成長を促す原因として、例えば、ラメラ相中での金イオン-界面活性剤複合体の拡散係数の低下や長時間の安定化が考えられるが、現象のミクロな理解はまだ十分ではない。なお、これまでに述べたように、金ナノロッド成長には、金イオン-界面活性剤ミセル複合体の存在が必要不可欠である。そのため、ゲル中成長法においても、界面活性剤の水和ラメラ相とミセル相とが共存する必要がある。アルキルトリメチルアンモニウムブロミドがゲル中成長法に多用できるのも、そのような特徴的な相構造を持っている界面活性剤だからだと考えられる。

5. まとめ

ゲル中成長法を用いた金ナノロッドの合成について概説した。成長速度を決める要因や、ラメラ相中で長い金ナノロッドが成長するミクロな要因についてはまだ不明な点もあるが、高収率に高アスペクト比の金ナノロッドを得るためには、ゲル中成長法は有益な合成法である。

界面活性剤を用いた金属ナノロッドの合成は、金のほかに銀や白金でも報告されている[16,17]。そのため、今回報告した金ナノロッドのゲル中成長法を他金属に応用することで、銀や白金でも高アスペクト比ナノロッドを高収率に合成できる可能性がある。界面活性剤を用いた金属ナノロッドの合成研究が、更に発展することを願う。

6. 謝辞

本稿は、筆者が京都大学大学院理学研究科の博士課程に在学していた時から、京都大学ベンチャービジネスラボラトリーの博士研究員、理化学研究所の基礎科学特別研究員を経て、産業技術総合研究所の主任研究員に至るまで、長期間にわたって行った研究を抜粋して概説したものであり、実験の議論に乗ってくださった方、装置を貸してくださった方、研究環境を整えて

下さった方など、多くの関係者の皆様に、この場をお借りして感謝致します。

参考文献

- 1) C. J. Murphy, A. M. Gole, S. E. Hunyadi, J. W. Stone, P. N. Sisco, A. Alkilany, B. E. Kinard, P. Hankins, *Chem. Commun.*, **2008**, 544–557.
- 2) V. S. Marangoni, J. Cancino-Bernardi, V. Zucolotto, J. J. Biomed. Nanotechnol., **2016**, *12*, 1136-1158.
- 3) Y. Takenaka, *RSC Adv.*, **2015**, *5*, 34690-34695.
- 4) N.R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*, 4065-4067.
- 5) J. Perez-Juste, I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzan, P. Mulvaney, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, *249*, 1870–1901.
- 6) D. K. Smith, N. R. Miller, B. A. Korgel, *Langmuir*, **2009**, *25*, 9518–9524.
- 7) Y. Takenaka and H. Kitahata, *Chem. Phys. Lett.*, **2009**, *467*, 327-330.
- 8) J. Gao, C. M. Bender, C. J. Murphy, *Langmuir*, **2003**, *19*, 9065-9070.
- 9) J. Perez-Juste, L. M. Liz-Marzan, S. Carnie, D. Y. C. Chan, P. Mulvaney, *Adv. Funct. Mater.*, **2004**, *14*, 571-579.
- 10) F. Kim, J. H. Song, P. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 14316-14317.
- 11) I. Rico, A. Lattes, *J. Phys. Chem.*, **1986**, *90*, 5870-5872.
- 12) M. Kodama, K. Tsujii, S. Seki, *J. Phys. Chem.*, **1990**, *94*, 815-819.
- 13) Y. Takenaka, H. Kitahata, *Phys. Rev. E*, **2009**, *80*, 020601(R).
- 14) Y. Takenaka, H. Kitahata, N. L. Yamada, H. Seto and M. Hara, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2012**, *12*, 714-718.
- 15) T. Inaba, Y. Takenaka, Y. Kawabata, T. Kato, *J. Phys. Chem. B*, **2019**, *123*, 4776-4783.
- 16) N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy, *Chem. Commun.*, **2001**, 617–618.
- 17) J. Chen, Y. Xiong, Y. Yin, Y. Xia, *Small*, **2006**, *2*, 1340-1343.