

令和 3 年 6 月 13 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04900

研究課題名（和文）界面活性剤ゲル中でのナノ粒子成長メカニズムの解明と銀ナノロッド合成

研究課題名（英文）Clarification of the growth mechanism of nanorods in a surfactant gel and the synthesis of silver nanorods

研究代表者

武仲 能子 (Takenaka, Yoshiko)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員

研究者番号：60467454

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、界面活性剤水溶液中で成長する金ナノロッドの成長メカニズムを調べ、準安定状態である界面活性剤のゲル相が長時間持続し、ミセル相と共存することが、ナノロッド伸長に重要であることを明らかにした。また、同合成法を銀に应用することで、これまで高温条件での合成が一般的であった、1マイクロメートルを超える銀ナノロッドの、常温・常圧合成に成功した。得られた銀ナノロッドは、大腸菌をもちいた抗菌試験の結果、抗菌能を持つことが示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

1マイクロメートルを超える長い金ナノロッドは、光学素子や細胞プローブへの応用が期待されるナノ材料である。申請者らはこれまでに、界面活性剤のゲル中で金ナノロッドが長く成長することを明らかにしていたが、その成長メカニズムは不明であった。今回、成長メカニズムを明らかにすることで、同様の成長法を銀に应用することができ、従来高温条件での合成が一般的だった銀ナノロッドを、常温常圧の条件で1マイクロメートル以上に成長させることが出来た。この結果は、1マイクロメートルを超える長い銀ナノロッド合成の省エネルギー化に、成功したと言えるものである。

研究成果の概要（英文）：We investigated the growth mechanism of gold nanorods grown in an aqueous surfactant solution. For the elongation of gold nanorods, it is important to sustain the metastable gel phase of surfactant for a long time and to coexist with micellar phase. Although high temperature and pressure were necessary for the growth of long silver nanorods in previous study, by applying the synthesis of gold nanorods to silver, we succeeded to make long silver nanorods with the length of over 1 micrometer under room temperature and pressure. Our silver nanorods also showed an antibacterial ability against E. Coli.

研究分野：ナノ粒子合成、ソフトマター科学、界面活性剤

キーワード：界面活性剤 金ナノロッド 銀ナノロッド ゲル ミセル

1. 研究開始当初の背景

銀の高アスペクト比ナノロッド(銀ナノワイヤー)は、導電性インクや透明導電フィルムなどに産業応用されているが、 100°C を超える高温プロセスやプラズマ加工を必要とするため、このような高エネルギーの合成法を用いない、常温・常圧プロセスでの銀ナノワイヤーの合成が求められていた。

一方で申請者らは、これまで界面活性剤水溶液を用いて、銀と同じく貴金属である金ナノロッドの合成に関する研究を行ってきており、従来 300 nm 程度にしかならない金ナノロッドが、界面活性剤ゲル中で成長させると $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上に成長することを見出してきた[1]。界面活性剤ゲル中成長法と呼ばれるこの方法は、常温・常圧という穏やかな合成条件のもと、 90% を超える収率で金ナノロッドを得ることができる、非常に省エネルギーな合成法である。

そこで、もしゲル中成長法を銀に応用することが出来たら、銀の高アスペクト比ナノロッド(銀ナノワイヤー)を得ることが出来るのではないかと考えた。しかし、ゲル中成長法の本質は十分に分かっておらず、それゆえ条件の最適化や他貴金属への応用が難しかった。

2. 研究の目的

そこで本研究では、(目的1)ゲル中成長法の本質を明らかにするとともに、ゲル中成長法を銀に適応し、(目的2) $21\text{ }\mu\text{m}$ を超える長さの高アスペクト比銀ナノロッド(銀ナノワイヤー)を高収率に合成する方法を開発することを目的とした。

3. 研究の方法

従来 300 nm 程度にしかならない金ナノロッドが、界面活性剤ゲル中で成長させると $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上になる原因について、ナノロッド成長のタイムスケールが界面活性剤ゲル化のタイムスケールと同程度であることが重要だと考えられてきた。そこで、本研究ではゲル化速度の異なる様々な界面活性剤を用い、それらの示すゲル化のタイムスケールと、それぞれの界面活性剤中で合成される金ナノロッドの長さとの関係を観察することで、目的1(ゲル中成長法の本質の解明)の達成を図った。

ゲル化のタイムスケールを定量化するため、初めに各界面活性剤のクラフト点(ゲル化温度)を測定し、それぞれのクラフト点から 18°C 低い温度で実験を行うことで、各界面活性剤に対する温度効果を等価にした。次に、各クラフト点から 18°C 低い温度において、ゲル化の目視観察、X線散乱実験による内部構造観察、および合成された金ナノロッドの形状観察を行った。これらの結果を検討することで、ゲル中成長法の本質を考察した。

目的2(銀ナノワイヤーの高収率合成)に対しては、銀イオンが金イオンとは異なりカチオンであることを考慮し、ゲル中成長法の本質を適応した。さらに、合成した銀ナノロッドの抗菌能を調べた。

4. 研究成果

ここでは、以下2つの成果について述べる。

- (1)ゲル中成長法の本質の解明
- (2)銀ナノワイヤーの高収率合成法の確立

(1)ゲル中成長法の本質の解明

一般に、金ナノロッド合成に使われる界面活性剤は、セチルトリメチルアンモニウムブロミド(CTAB)である。そこで本研究では、CTABと同じ親水基を持ち、疎水基部分であるアルキル鎖の長さが異なる、一連のアルキルトリメチルアンモニウムブロミドを用いた。ゲル化の効果を見るため、アルキルトリメチルアンモニウムブロミドの中でも単体でゲル化するC18TABを基材とし、 C_nTAB ($n=2\sim 16$ の偶数)をC18TABと1:1で混合して用いた。

図1に各混合界面活性剤中に混合された C_nTAB の n の値と、(a)各混合界面活性剤内で合成された金ナノロッドの長さ、(b)各混合界面活性剤が結晶化するまでの時間、(c)ゲル化した各混合界面活性剤の最大膜間距離を示す。各混合界面活性剤内で合成された金ナノロッドの長さは、 $n=4$ で最も長く、 $n=12$ で最小値を示した。特に $n=4$ の場合には、図2に示すように、平均長 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上の金ナノロッドを得ることができた。各混合界面活性剤が結晶化するまでの時間は、目視観察によって、各混合界面活性剤水溶液内に結晶が析出するまでの時間を測定して求めた。その結果、 n が小さい時は結晶化までの時間が長く、約一週間でようやく結晶が析出した。一方で $n=14$ の時はゲル状態を経ることなく数分の内に結晶が析出した。ゲル化した各混合界面活性剤の最大膜間距離はX線散乱実験によって求めた。(a)~(c)の3つの図を見てわかるように、いずれの図も $n=12, 14$ あたりで最小値を取る放物線を描いている。

これらの結果から、各混合界面活性剤内で合成された金ナノロッドの長さは、各混合界面活性剤のゲル化と強い関係があることが分かる。つまり、界面活性剤のゲル状態が長く続くほど、長い金ナノロッドが成長することが分かる。実験した温度での界面活性剤の最安定状態は、いずれ

の混合界面活性剤に対しても結晶状態であり、ゲル状態 (LB 相と呼ばれる) ではない。つまり、金ナノロッドの伸長には、準安定状態である LB 相が長く存在することが必要であることが示された。

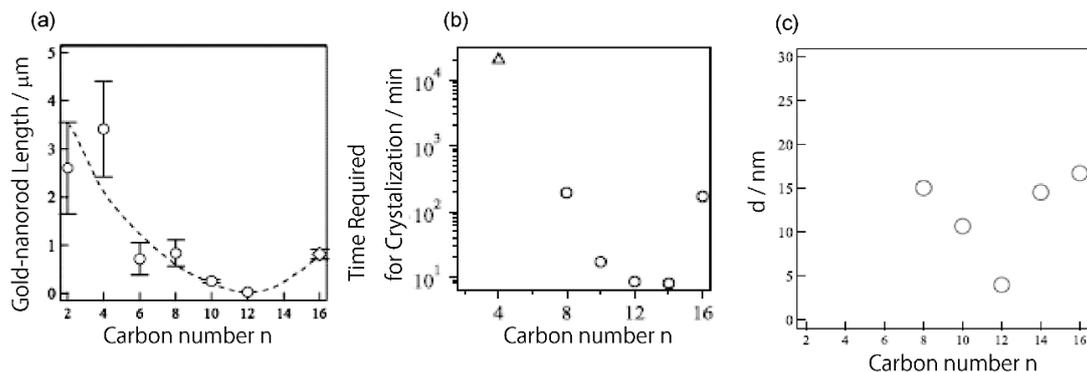


図 1 界面活性剤ゲル中で合成される金ナノロッドとゲル化との相関。横軸はいずれも各混合界面活性剤中に混合された CnTAB の n の値。(a)各混合界面活性剤内で合成された金ナノロッドの長さ。(b)各混合界面活性剤が結晶化するまでの時間。(c)ゲル化した各混合界面活性剤の最大膜間距離。 Copyright 2019 American Chemical Society[2].

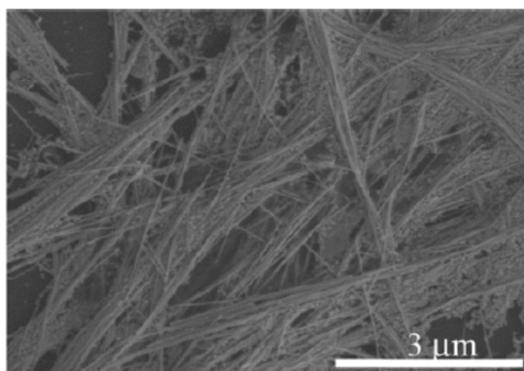


図 2 C4TAB と C18TAB を混合した界面活性剤水溶液内で合成された金ナノロッドの電子顕微鏡像。 Copyright 2019 American Chemical Society[2].

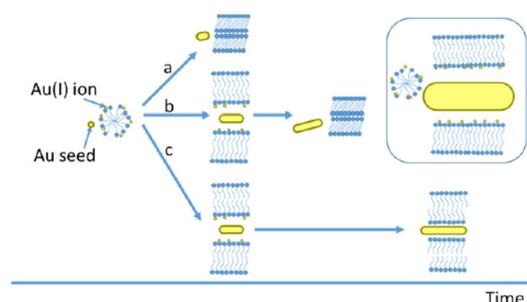


図 3 金ナノロッド伸長の概略図。 Copyright 2019 American Chemical Society[2].

一方で、先行研究より金ナノロッドの伸長では、界面活性剤ミセルと静電気相互作用による複合体を形成した金イオンが、金ナノロッドに取り込まれる。つまり金ナノロッドの伸長には界面活性剤ミセル相の存在も必要である。実際に、LB 相が長く存在する界面活性剤でも、ミセル相と LB 相が共存しない界面活性剤水溶液内では、金ナノロッドが伸長しない。

以上の結果をまとめたのが図 3 である。ケース a のように、ミセル相からすぐに結晶相に変化する界面活性剤内では、短い金ナノロッドしか成長しない。ケース b のように、一定時間ゲル相が存続する界面活性剤では、ある程度長い金ナノロッドが成長する。ケース c のように、長時間ゲル相が存続する界面活性剤では、非常に長い金ナノロッドを成長させることが出来る。

(2) 銀ナノワイヤーの高収率合成法の確立

金ナノロッド合成に使われる金イオン (塩化金酸) はアニオンであるため、合成にはカチオン性の界面活性剤が使われる。一方で、一般的に使われる銀イオン(硝酸銀)はカチオンであるため、アニオン性の界面活性剤を使った。各種アニオン性界面活性剤で銀ナノロッドの合成を試みた結果、1 μm を超える銀ナノロッドを常温・常圧で合成することに成功した。得られた銀ナノロッドの抗菌能を調べたところ、大腸菌に対して抗菌能を持つことが分かった。

<引用文献>

- [1] Y.Takenaka and H. Kitahata, Chem. Phys. Lett., 467 (2009) 327–330.
- [2] T. Inaba, Y. Takenaka, Y. Kawabata and T. Kato, J. Phys. Chem. B, 123 (2019) 4776–4783.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Takamichi Inaba, Yoshiko Takenaka, Youhei Kawabata, and Tadashi Kato	4. 巻 123
2. 論文標題 Effect of the Crystallization Process of Surfactant Bilayer Lamellar Structures on the Elongation of High-Aspect-Ratio Gold Nanorods	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Physical Chemistry B	6. 最初と最後の頁 4776-4783
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpccb.8b10897	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 武仲能子	4. 巻 5
2. 論文標題 界面活性剤のゲル構造を利用した金ナノロッド合成	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Accounts of Materials & Surface Research (和文：材料表面)	6. 最初と最後の頁 183-188
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 2件／うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Yoshiko Takenaka
2. 発表標題 High-Aspect-Ratio Gold Nanorods Grow in the Transient Lamellar Structure of Surfactant
3. 学会等名 Okinawa Colloids 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takamichi Inaba, Yoshiko Takenaka, Youhei Kawabata and Tadashi Kato
2. 発表標題 How does a High-Aspect-Ratio Gold Nanorod Elongate in Surfactant Bilayer Lamellar Structures?
3. 学会等名 ECIS 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 稲葉堯通、武仲能子、川端庸平、加藤直
2. 発表標題 界面活性剤2重膜構造が高アスペクト比金ナノロッドの伸長に果たす役割
3. 学会等名 コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yoshiko Takenaka
2. 発表標題 High-yield-synthesis of high-aspect-ratio gold nanorods in a surfactant gel phase
3. 学会等名 化学工学会国際セッション（招待講演）
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

武仲能子プロフィール https://sites.google.com/view/takenakayoshiko 産業技術総合研究所スマート材料グループHP https://unit.aist.go.jp/ischem/ischem-smm/index.html 武仲能子HP業績（論文等） https://sites.google.com/view/takenakayoshiko/%E3%83%9B%E3%83%BC%E3%83%A0/%E6%A5%AD%E7%B8%BE

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------