

技術紹介

1 電位応答型の吸着を利用した金ナノ粒子の配列制御

A Thermodynamically Controlled Gold Nanoparticle Adsorption Induced by Choosing an Electrode

山田 一彦

Kazuhiko Yamada

商品開発センター 商品開発部

大西 賢

Ken Onishi

商品開発センター 商品開発部 主任 工学博士

中島 伸一郎

Shin-ichiro Nakajima

商品開発センター 商品開発部 シニアマネージャー 薬学博士

キーワード: 金ナノ粒子, シクロデキストリン, 配列制御, 自己組織化, 吸着

Keywords: Gold nanoparticles, Cyclodextrin, Ordered nanostructure, Self-assembly, Adsorption

要 旨

金ナノ粒子は、発光や磁性などの物性を示す代表的なナノテクノロジー材料のひとつであります。近年では、それらの特性の向上や微細な電子配線などへの応用展開に対する興味と相俟って、金ナノ粒子の配列制御(組織化)に高い関心が寄せられています。本開発において、シクロデキストリン分子で被覆された修飾金ナノ粒子の過塩素酸ナトリウム水溶液を用いて、金(111)電極上での電位変化に伴う金ナノ粒子の吸着挙動を精査した結果、飽和カロメル電極に対して0 V以上の電位を金電極に印加すると、金ナノ粒子はランダムな吸着膜を形成し、-0.6 から0 Vの範囲の印加電位では、シクロデキストリン分子どうしの分子間相互作用に基づき、金ナノ粒子どうしが密集した吸着膜が形成されることが判りました。すなわち、電極／溶液界面の表面電荷変化に伴う吸着力の変化を駆動源として利用することにより、従来の制御手法では達成困難であった動的(可逆的)な配列制御が金ナノ粒子の集合体においても可能であることを明らかにしました。

SUMMARY

Recent work on gold nanoparticles has flourished in the past few years, as a result of development of several methods to control the particle size and to stabilize the particles in solution. More, considerable attention focuses on the possibility of nanoparticles assembly because of their important physical, electronic, optical properties, and of potential applications for electronic circuit components of extraordinary high integration. Among various patterning strategies have been developed to create characteristic ordered nanostructures of gold nanoparticles, herein we report a new methodology for a reversible self-assembly of gold nanoparticles bearing β -cyclodextrin molecules, which was constructed by a potentially controlled adsorption onto Au(111) surfaces in sodium perchlorate solution. The gold nanoparticles randomly adsorb on Au(111) at a positive potential of more than 0 V vs. SCE. On the other hand, a cohesive structure of the particles is observed at the range of a potential from -0.6 to 0 V vs. SCE, due mainly to weaken adsorption of the particles, resulting intermolecular interaction of the β -cyclodextrin substituted onto the gold nanoparticles.

1. まえがき

金ナノ粒子はカーボンナノチューブとならんでナノテクノロジーを支える鍵材料のひとつとして注目を集めています[1]。これらは、発光[2]や磁性[3]などの物性を示し、最近では、それらの特性の向上や微細な電子配線[4]などへの応用展開に関する興味と相俟って、金ナノ粒子の配列制御(組織化)に高い関心が寄せられています[1]。これまでに知られている制御手法には、金ナノ粒子溶液の滴下・乾燥による自己組織化法や LB 膜法などの他、粒子表面に修飾された有機分子の超分子形成能を利用する方法が示されており、それらの方法を利用することにより特異的な配列構造がいくつか報告されています[5]。これらの手法により形成される配列構造は、一般に金ナノ粒子に修飾された有機分子の化学的性質で決定されます。そのため、これらの手法で所望の配列構造を得るためには、修飾する有機分子の構造や導入率を種々改変しなければならないという煩わしい試行錯誤を伴うものと認識されています。

一方、近年、分子回路や分子センサなどの分子デバイスの創製を目指して、電極／溶液界面での分子集合体(薄膜)の配列制御に関する研究が活発に行われています[6]。とりわけ、界面における電極電位の変化に伴う分子吸着力の変化を駆動源とする手法は、溶解性、電位応答性および分子間相互作用のバランスを考慮して、電極基板や印加電位ならびに吸着分子を選択すると、動的な配列制御を穏和な条件で実現できる可能性を持つため、容易に所望の配列構造を得る手法として展開が期待されています(図1)。たとえば、ポルフィリン誘導体[7]やシクロデキストリン[8]などの生体関連機能分子を吸着分子とした電位応答型の分子配列制御が試みられており、特異的な配列構造を有する分子集合体がこれまでに多数見出されています[9]。

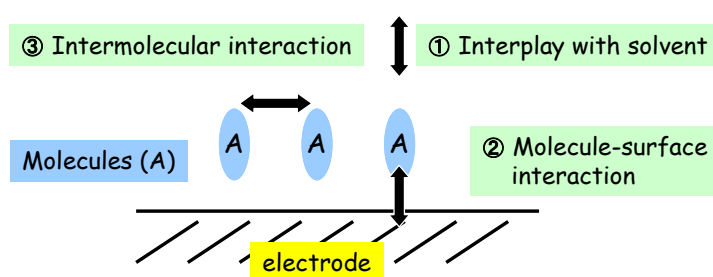


図1 吸着型自己組織化膜とその構造の支配因子

このような電極／溶液界面での配列制御手法が、金ナノ粒子の配列制御にも適用できれば、所望の電子特性や光学特性を示す金ナノ粒子の配列構造を容易に得ることが可能になるものと考えられますが、ナノ粒子など、分子よりもはるかに大きな構造体を電極表面上の吸着系において電位制御により可逆的に配列制御しようとする試みはあまりなされておりました。

そこで本開発では、電極／溶液界面での分子集合体(薄膜)の配列制御手法が、分子よりも大きなサイズの構造体である金ナノ粒子に対しても有効に機能するかどうかについて検討いたしました。すなわち、電極界面における被覆有機分子の吸着能や分子認識能が、金ナノ粒子の自己組織化に及ぼす効果を明らかにすることを目的として、溶解性の制御が容易であり、分子間相互作用や電位応答性の吸着が既に認められているシクロデキストリンを被覆有機分子とする修飾金ナノ粒子をいくつか合成し、それらの電位応答型の吸着挙動を精査しました。その結果、電極／溶液界面における動的な吸着力の変化を駆動源として、金ナノ粒子の可逆的な自己組織化が達成できることを明らかにいたしましたので、以下詳細について報告いたします。

2. 実験方法

塩化金酸と 3-アミノ化- β -シクロデキストリン(塩化金酸に対して 5~50 当量)を含む水溶液を水素化ホウ素ナトリウムで還元することにより、表面に β -シクロデキストリンが修飾された修飾金ナノ粒子を合成しました(図 2)。

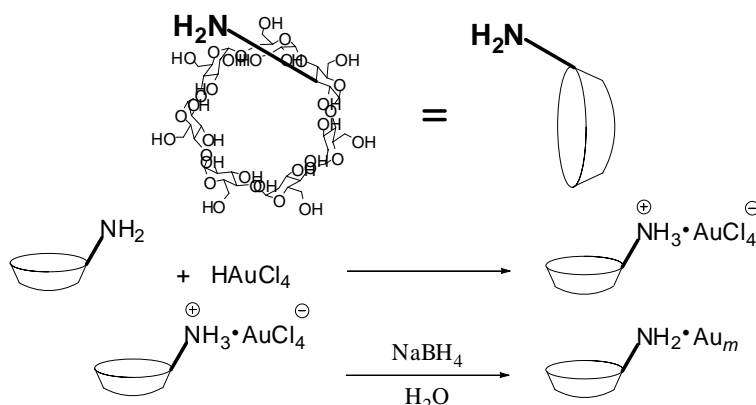


図 2 金ナノ粒子の合成スキーム

得られた金ナノ粒子の平均粒子径は、約 100 nm であり(光散乱法)、540 nm 付近に表面プラズモン共鳴に起因する光吸収を示しました。また、これらの水溶液を 1 年以上放置しても、それらの平均粒子径や吸収スペクトルは全く変化しないことが示され、得られた金ナノ粒子が、水溶液中において極めて安定に存在することが判りました。

金ナノ粒子の電極／水溶液界面における吸着挙動については、過塩素酸ナトリウム水溶液(10 mmol/dm^3)を電解液として、CV、電気化学(EC)-QCM、EC-AFM測定を通じて観察しました。CVおよびEC-AFM測定には、作用極として金(111)電極を用いました。EC-QCM測定的作用極には、共振周波数 6 MHzの金蒸着ATカットクリスタルを用いました。すべての電気化学測定において、対極には白金線、参照電極には飽和カロメル電極を用いました。

3. 実験結果および考察

3.1 β -シクロデキストリンの電位応答型の吸着挙動

はじめに、電位応答型の分子吸着現象について、その評価手法を確立することを目的として、従来から知られている β -シクロデキストリンの過塩素酸水溶液を用いた金(111)電極基板上への電位応答型の吸着挙動に対して、CV、EC-QCMおよびEC-AFM測定の有効性を検討しました。CVを測定すると、 -0.2 から 0.2 V vs. SCE の電位領域において、 β -シクロデキストリンの有無による明瞭な差異が観測されました(図 3)。この領域に現れるピークについて明確な帰属には至っておりませんが、これらのピークは主に吸着に伴う非ファラデー過程に基づくものと考えております[8]。実際、 β -シクロデキストリンの CV について、濃度依存性を比較すると、 -0.2 から 0.2 V vs. SCE の電位領域に現れるピーク強度と β -シクロデキストリン濃度との間に比例関係は認められず、すなわち拡散型ではなく吸着型の変化が示されました(図 3)。また、そのピーク強度と CV 測定における掃引速度の平方根との間にも比例関係は認められず、吸着型の変化が示されました(図 4)。一方、この電位領域外では、 β -シクロデキストリンの有無による差異はほとんど認められませんでした。このことは、以下に述べますとおり、金(111)電極表面での β -シクロデキストリンの吸脱着平衡が脱着側に偏っていることによるものと解釈しました[8, 10]。

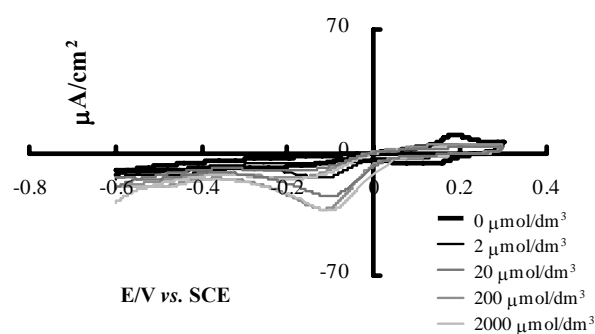


図 3 β -シクロデキストリンの CV 濃度依存性 (4 mV/sec)

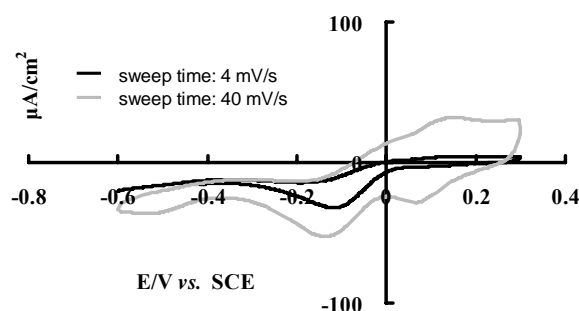


図 4 β -シクロデキストリンの CV 掃引速度依存性 (20 $\mu\text{mol/dm}^3$)

金属基板上への中性分子吸着系の多くは、電極電位を負に印加すると、基板－分子間に静電的な斥力が誘起されるため、その吸着力が連続的に弱まることが知られています[6]。したがって、上述の結果における -0.2 V vs. SCE より負側の電位領域では、基板－分子間に働く静電的な斥力により脱着が示されているものと考えられます。一方、 0.2 V vs. SCE より正側の電位領域では、基板－分子間に静電的な引力が働くものの、大きなイオン強度を有する電解質塩のアニオン成分である過塩素酸アニオンの電極に対する吸着能が、 β -シクロデキストリンの吸着能より高いために β -シクロデキストリンの吸脱着平衡が脱着側に偏るものと推測できます[11]。本開発では、この推測を EC-QCM 測定で検証できることを明らかにしました。すなわち、CV と同一の条件下で EC-QCM を測定したところ、この電位領域における EC-QCM の共振周波数偏差は、金(111)電極上で吸着が起きていることを示し、一方、この電位領域外では脱着を示す変化が観測されました(図 5)。

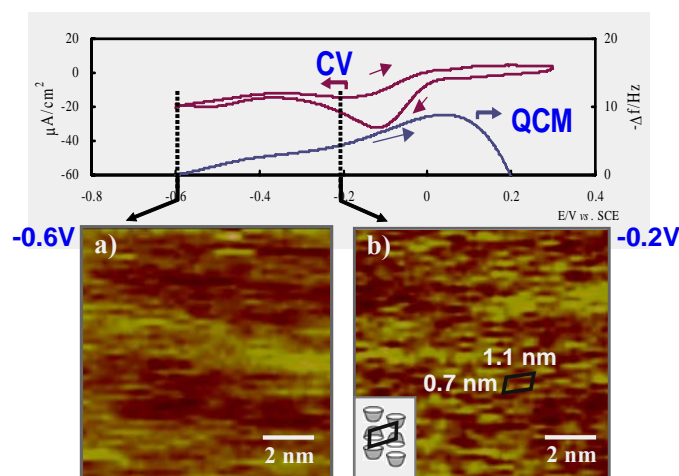


図 5 β -シクロデキストリンの EC-AFM 像(濃度: $20 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$)

つづいて、 -0.2 および -0.6 V vs. SCE の電位印加時における EC-AFM 像を観察しました(図 5)。その結果、 -0.2 V vs. SCE の電位を印加すると、金(111)電極表面で β -シクロデキストリン分子の自己組織化による吸着膜が観察されました。このことは、基板－分子間の静電的な相互作用が強すぎず弱すぎない適当な電位領域に、分子間相互作用により分子が自己組織化する条件が存在するために起きる現象と考えられています[8]。一方、 -0.6 V vs. SCE の電位印加時には吸着膜が認められず、金(111)電極表面が観察されました。

以上、 β -シクロデキストリンの過塩素酸水溶液を用いて、金(111)電極基板上への電位応答型の吸着挙動について、CV、EC-QCM および EC-AFM 測定をしたところ、(i) CV における濃度依存性および掃引速度依存性、(ii) EC-QCM における共振周波数偏差、(iii) EC-AFM による表面観察により、電極／溶液界面での吸着挙動および分子集合体(薄膜)の配列制御の評価が可能であることを明らかにいたしました。

3.2 金ナノ粒子合成のための被覆分子の検討

シクロデキストリンで修飾された金ナノ粒子については、多数の合成報告例があります[12]。本開発では、合成の容易性[13]から単純な構造である 3-アミノ化- β -シクロデキストリン(図 2)を修飾金ナノ粒子合成のための被覆有機分子として選択することとしました。

3-アミノ化- β -シクロデキストリンの過塩素酸水溶液(10 mmol/dm^3)を用いて、金(111)電極基板上への電位応答型の吸着挙動を CV、EC-QCM および EC-AFM 測定により評価しました。その結果、 β -シクロデキストリンの場合と同様の電位応答型の吸着挙動を示すことが確認できました。

すなわち、(i) CV において、 -0.2 から 0.2 V vs. SCE の電位領域に、 β -シクロデキストリンの場合と同様のピークが現れ、(ii) そのピークの濃度依存性および掃引速度依存性は、吸着型の変化を示し、(iii) その電位領域において、EC-QCM の共振周波数偏差は、吸着現象を示す変化を示し、(iv) EC-AFM による表面観察により、電極/溶液界面での 3-アミノ化- β -シクロデキストリンの自己組織化による吸着膜を観察することができました(図 6)。

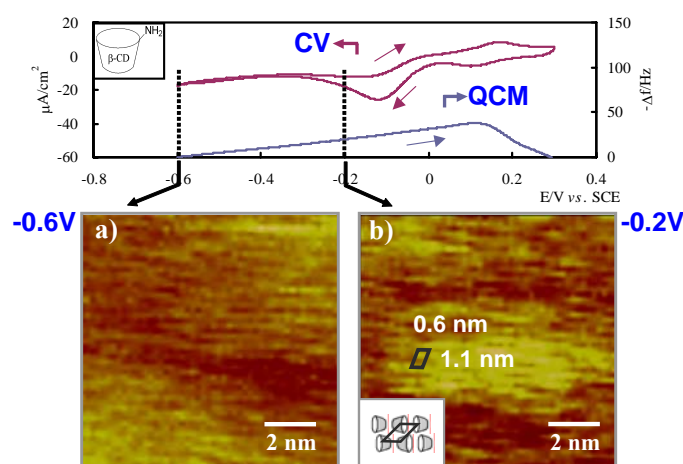


図 6 3-アミノ化- β -シクロデキストリンの EC-AFM 像 (濃度: $2 \text{ }\mu\text{mol/dm}^3$)

以上の結果から、修飾金ナノ粒子の電極/水溶液界面における吸着挙動を検討する際、3-アミノ化- β -シクロデキストリンは、金ナノ粒子の被覆有機分子として適するものと判断しました。

3.3 修飾金ナノ粒子の電位応答型の吸着挙動

塩化金酸と3-アミノ化- β -シクロデキストリン(塩化金酸に対して5~50 当量)との反応により得た修飾金ナノ粒子(シクロデキストリン分子の導入率がそれぞれ異なる金ナノ粒子)について、それらの電気化学特性および吸着挙動を、CV の濃度依存性、CV の掃引速度依存性、および EC-QCM 測定を通じて評価しました。その結果、シクロデキストリン分子の導入率に関係なく、いずれの金ナノ粒子においても、 β -シクロデキストリン分子や 3-アミノ化- β -シクロデキストリン分子の場合と同様の電気化学特性を示し、類似の電位応答型の吸着挙動を示すことが確認できました。塩化金酸に対して20 当量の3-アミノ化- β -シクロデキストリンを反応させることにより得た修飾金ナノ粒子の結果を図 7~9 に示しました。これまでに示した β -シクロデキストリン分子や 3-アミノ化- β -シクロデキストリン分子の場合と同様に、(i) CV において、-0.2 から 0.2 V vs. SCE の電位領域にピークが現れ、(ii) そのピークの濃度依存性(図 7)および掃引速度依存性(図 8)は、吸着型の変化を示し、(iii) その電位領域において、EC-QCM の共振周波数偏差は、吸着現象を示す変化を示すことが判りました(図 9)。

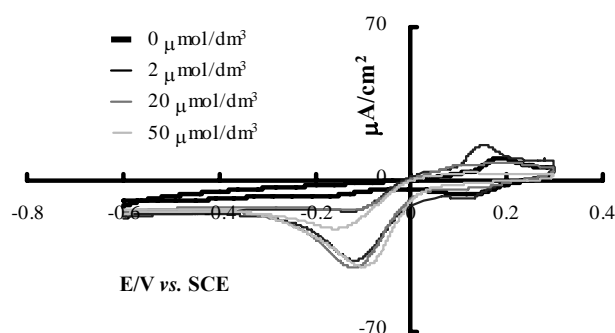


図 7 金ナノ粒子 CD/Au (20:1)の CV 濃度依存性(4 mV/sec)

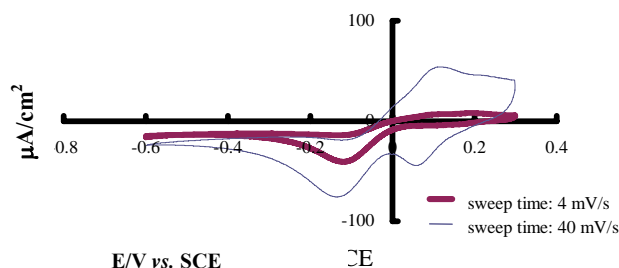


図 8 金ナノ粒子CD/Au (20:1)のCV掃引速度依存性(濃度: 20 $\mu\text{mol/dm}^3$)

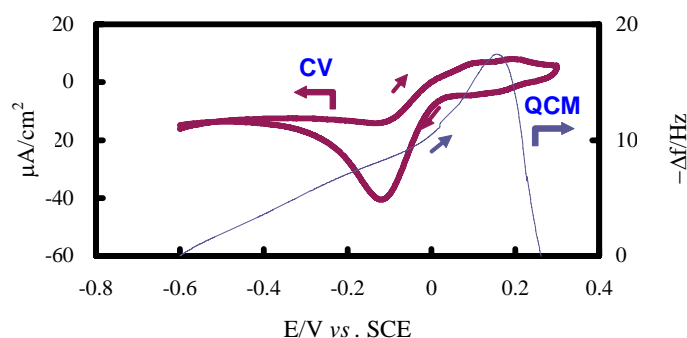


図9 金ナノ粒子CD/Au (20:1)のCVとEC-QCM(濃度: 20 $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$)

つづいて、+0.2、-0.2 および -0.6 V vs. SCE の電位印加時における EC-AFM 像を観察しました。塩化金酸と 5 当量の 3-アミノ化- β -シクロデキストリンとの反応により得た修飾金ナノ粒子については、それぞれの電位において、金ナノ粒子は認められず、無秩序構造の吸着体が観察されるにすぎませんでした(図 10)。EC-QCM において、この金ナノ粒子の 0 V vs. SCE より正側の電位領域における変化が、シクロデキストリン導入率の異なる他の金ナノ粒子のそれらと比較して緩やかであること(このことは、他の金ナノ粒子に比較して、本金ナノ粒子が脱着しにくいことを示します)を考え合わせると(図 11)、これらの吸着体は、金ナノ粒子を覆うシクロデキストリン分子の脱離を伴い、金ナノ粒子が融着したものと予測できます。

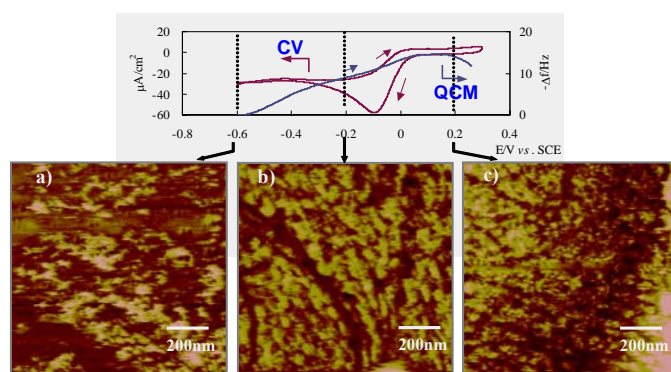


図10 金ナノ粒子CD/Au (5:1) のEC-AFM像(濃度: 20 $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$)

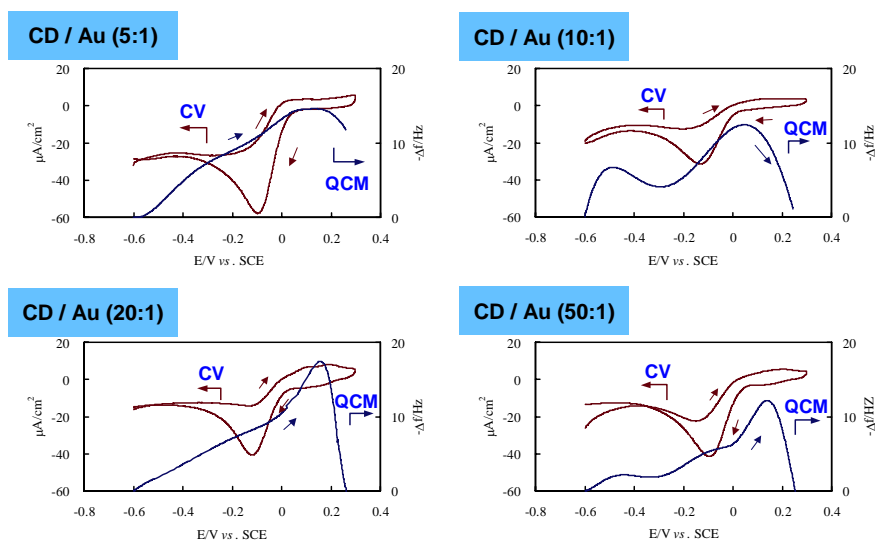


図 11 各金ナノ粒子のCVおよびEC-QCM（濃度: $20 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ）

一方、塩化金酸と 10 当量の 3-アミノ化-β-シクロデキストリンとの反応により得た修飾金ナノ粒子については、電位変化による金ナノ粒子の可逆的な脱離(-0.6 V vs. SCE)および吸着($+0.2$ および -0.2 V vs. SCE)挙動が認められました(図 12)。また、塩化金酸と 20 および 50 当量の 3-アミノ化-β-シクロデキストリンとの反応により得た修飾金ナノ粒子については、 -0.6 V vs. SCE の負電位印加時においても、金ナノ粒子の吸着が観察でき、観測したすべての電位領域において電位変化による金ナノ粒子による吸着膜の可逆的な構造変化が観測されました(図 13 および 14)。

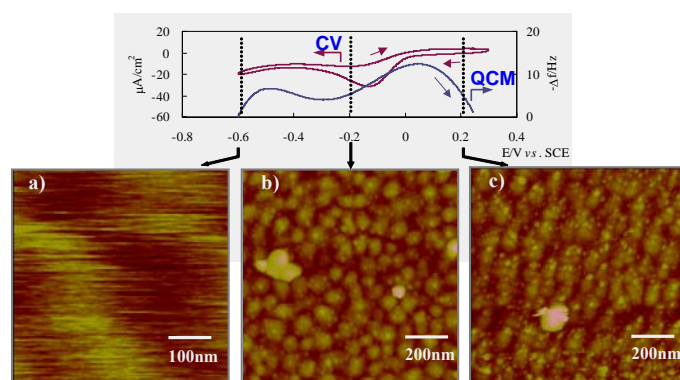


図 12 金ナノ粒子CD/Au (10:1) のEC-AFM像(濃度: $20 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$)

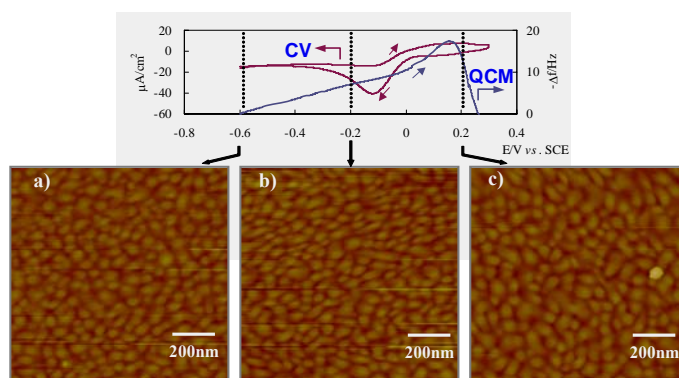
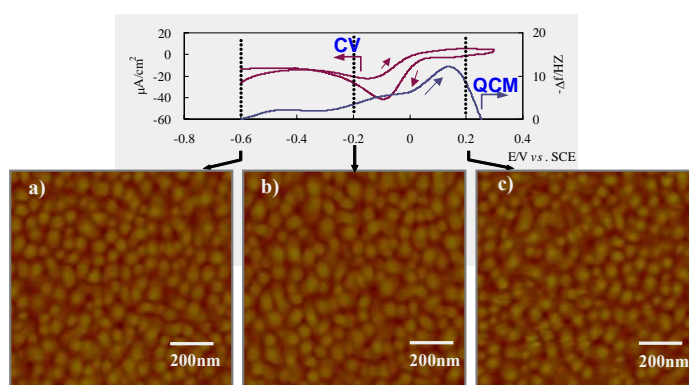
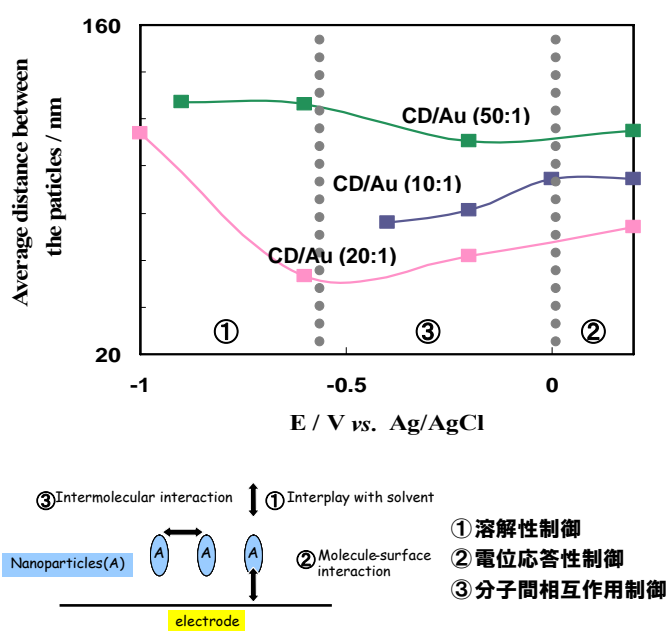
図 13 金ナノ粒子CD/Au (20:1) のEC-AFM像(濃度: $20 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$)図 14 金ナノ粒子CD/Au (50:1) のEC-AFM像(濃度: $20 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$)

図 15 金ナノ粒子間の平均距離と印加電位の関係

このことは、金ナノ粒子に拘束されているエントロピー的に抑制されたシクロデキストリン分子間に働く分子間相互作用が、基板－分子間に働く静電的な斥力よりも有利となるために起こる現象と考えられます。実際、金ナノ粒子の平均粒子間隔を求め、電位に対してプロットすると、図 15 のような関係が示されました。0 V vs. SCE 付近(図 15 中の電位領域②)での平均粒子間距離に注目すると、いずれの場合も電位を負側に印加していくことで、その距離は短くなり(図 15 中の電位領域③)、さらに電位を負側に印加するとその距離は延びることが示されています(図 15 中の電位領域①)。電位領域③から①への過程において(基板－分子間に静電的な斥力が誘起される方向)、シクロデキストリンの導入率が多い修飾金ナノ粒子ほど、平均粒子間距離の延び率が抑制されていることなどから、本系においては、基板－分子間に働く静電相互作用に加え、エントロピー的に抑制されたシクロデキストリン分子間に働く分子間相互作用も金ナノ粒子の自己組織化に重要な役割を果たしていると考えられます。

4. むすび

電極／溶液界面での分子集合体(薄膜)の配列制御手法が、分子よりも大きなサイズの構造体である金ナノ粒子に対しても有効に機能するかどうかについて検討したところ、金ナノ粒子に修飾されたシクロデキストリン分子の電極／溶液界面における動的な吸着力の変化(基板－分子間に働く相互作用の変化)を駆動源として、シクロデキストリンの分子間相互作用を介した金ナノ粒子の可逆的な自己組織化が達成できることを明らかにすることができました。今後は、ここに紹介した界面での金属ナノ粒子の配列制御技術をさらに精巧な二次元パターン化手法へと拡張させ、ボトムアップ的な微細配線技術など新たなナノテク技術のひとつとして醸成させていきたいと考えております。

【参 考 文 献】

- [1] M. -C. Daniel and D. Astruc, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 293 and references cited therein.
- [2] J. Novak, L. Brousseau, F. Vance, R. Johnson, B. Lemon, J. Hupp and D. Feldheim, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 12029; C. P. Collier, R. J. Saykally, J. J. Shiang, S. E. Henrichs and J. R. Heath, *Science*, **2002**, *277*, 1978.
- [3] P. Gambardella, S. Rusponi, M. Veronese, S. Dhesi, C. Grazioli, A. Dallmeyer, I. Cabria, R. Zeller, P. Dederichs, K. Kern, C. Carbone and H. Brune, *Science*, **2003**, *300*, 1130.
- [4] D. L. Feldheim and C. D. Keating, *Chem. Soc. Rev.*, **1998**, *27*, 1.
- [5] The formation of one-dimensional chain: J. Zheng, Z. Zhu, H. Chen and Z. Liu, *Langmuir*, **2000**, *16*, 4409; T. Teranishi, A. Sugawara, T. Shimizu and M. Miyake, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 4210; The formation of two-dimensional superlattice: C. J. Kiely, J. Fink, M. Brust, D. Bethell and D. J. Schiffrin, *Nature*, **1998**, *396*, 444; B. A. Korgel, S. Fullam, S. Connolly

- and D. J. Fitzmaurice, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 8379; G. Schmid, M. Baumle and N. Beyer, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2000**, *39*, 181; L. Barrientos, N. Yutronic, F. -d, Monte, M. C. Gutierrez and P. Jara, *New J. Chem.*, **2007**, *31*, 1400; M. Kanehara, Y. Oumi, T. Sano and Teranishi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 8708; The network aggregates: J. Liu, J. Alvarez, W. Ong and A. E. Kaifer, *Nano Lett.*, **2001**, *1*, 57; O. C. Biel, B. Dordi, P. Maury, M. Peter, D. N. Reinhoudt and J. Huskens, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2545; Y. Liu, H. Wang, Y. Chen, C. F. Ke and M. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 657; H. Wei, B. Li, Y. Du, S. Dong and E. Wang, *Chem. Mater.*, **2007**, *19*, 1987.
- [6] N. J. Tao, Potential controlled ordering in organic monolayers at electrode-electrolyte interfaces, in *Imaging of surfaces and interfaces*, ed. J. Lipkowski and P. N. Ross, pp. 211-248, Wiley-VCH, **1999**.
- [7] M. Kunitake, N. Batina and K. Itaya, *Langmuir*, **1995**, *11*, 2337; N. Katsonis, J. Vicario, T. Kudernac, J. Visser, M. M. Pollard and B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 15537; A. Ogunrinde, K. W. Hipps and L. Scudiero, *Langmuir*, **2006**, *22*, 5697; S. Yoshimoto, K. Sato, S. Sugawara, Y. Chen, O. Ito, T. Sawaguchi, O. Niwa and K. Itaya, *Langmuir*, **2007**, *23*, 809.
- [8] β -Cyclodextrin: A. Ohira, T. Ishizaki, M. Sakata, M. Kunitake, I. Taniguchi and C. Hirayama, *J. Electroanal. Chem.*, **1999**, *472*, 163; β -Cyclodextrin: A. Ohira, M. Sakata, I. Taniguchi, C. Hirayama and M. Kunitake, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 5057.
- [9] Phenanthroline derivatives: F. Lux, G. Lemercier, C. Andraud, G. Schull and F. Charra, *Langmuir*, **2006**, *22*, 10874; F. Cunha, Q. Jin, N. J. Tao and C. Z. Li, *Surf. Sci.*, **1997**, *389*, 19; Bipyridines: F. Cunha, N. J. Tao, X. W. Wang, Q. Jin, B. Duong and J. D'Agnesse, *Langmuir*, **1996**, *12*, 6410; Trimesic acid: Y. Ishikawa, A. Ohira, M. Sakata, C. Hirayama and M. Kunitake, *Chem. Commun.*, **2002**, 2652; Crown derivatives: A. Ohira, M. Sakata, C. Hirayama and M. Kunitake, *Org. Biomol. Chem.*, **2003**, *1*, 251; Cytosine: Th. Wandlowski, D. Lampner, S. M. Lindsay, *J. Electroanal. Chem.*, **1996**, *404*, 215; Uracil: Th. Dretschkow, A. S. Dakkouri and Th. Wandlowski, *Langmuir*, **1997**, *13*, 2843; Ethanethiol: M. Schweizer, H. Hagenstrom and D. M. Kolb, *Surf. Sci.*, **2001**, *490*, L627; Benzene-1,3,5-triyl-tribenzoic acid: M. Ruben, D. Payer, A. Landa, A. Comisso, C. Gattinoni, N. Lin, J. -P. Collin, J. -P. Sauvage, A. D. Vita and K. Kern, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 15644.
- [10] T. Sagara, 表面科学, **2004**, *25*, 98.
- [11] G. Jarzabek, *J. Electroanal. Chem.*, **1990**, *294*, 253.
- [12] J. Liu, W. Ong, E. Roman, M. J. Lynn and A. E. Kaifer, *Langmuir*, **2000**, *16*, 3000; Y. Liu, Y. -W. Yang and Y. Chen, *Chem. Commun.*, **2005**, 4208.
- [13] S. Bharathi and O. Lev, *Chem. Commun.*, **1997**, 2303.