

## 電極界面での自己組織化による金ナノ粒子集合体の配列制御

中島伸一郎<sup>†a)</sup> 大西 賢<sup>†</sup>Supramolecular Aggregation of Gold Nanoparticles Induced by Choosing an Electrode Potential  
Shin-ichiro NAKAJIMA<sup>†a)</sup> and Ken ONISHI<sup>†</sup>

あらまし 金ナノ粒子は、ナノテクノロジーを支える鍵材料の一つとして注目を集めている。最近では、これらが示す発光や磁性などの特性向上とともに、微細電子配線などへの応用展開に関する興味と相俟って、その配列制御に高い関心が寄せられている。今回、電極/溶液界面において超分子構造をもつ金ナノ粒子を新たに合成し、その吸着挙動を調べたところ、ある電極電位を選択することにより金ナノ粒子集合体の可逆的な配列制御が実現することを見出した。

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

## 1. ま え が き

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る[1]。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(電極-分子間に働く相互作用の変化)を駆動源とする配列制御手法は、溶解性や分子間相互作用のバランスを考慮しながら電極基板や印加電位並びに吸着分子を選ぶと、動的な配列制御が可能となることから、所望の配列構造を容易に得るための配列制御手法の一つとして展開が期待されている[2],[3](図1)。筆者らは、これまでにシクロデキストリン(CD)とフラーレンで構成された複合体について、電極/溶液界面での分子配列挙動を明らかにしており[4],[5]、今回、この複合体を金ナノ粒子間の連結ユニットとして用いたところ、金ナノ粒子集合体の可逆的な配列制御が可能となることを見出した。

## 2. 金ナノ粒子の合成及び電気化学特性の検討

塩化金酸と3-アミノ化- $\beta$ -CD(塩化金酸に対して5~50当量)を含む水溶液に、水素化ホウ素ナトリウム水溶液を加え還元し、種々の導入率で $\beta$ -CDが表面修飾された金ナノ粒子を合成した[6]。得られた金ナノ粒子とフラーレンをDMF/トルエン(7:3, v/v)に

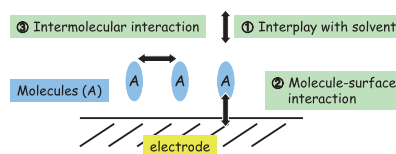


図1 自己組織化吸着膜とその構造支配因子  
Fig.1 Considerable interactions on molecular adsorption.

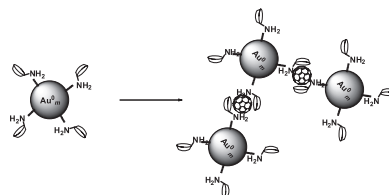


図2 金ナノ粒子集合体の推定構造式  
Fig.2 Plausible structure of amino- $\beta$ -cyclodextrin substituted gold nanoparticles with C<sub>60</sub>.

え室温下攪拌し、紫外可視吸収スペクトル測定によりフラーレン分子の $\beta$ -CDへの包接過程を追跡することにより(7~14日間)、フラーレンと $\beta$ -CDで構成された複合体を連結ユニットとする金ナノ粒子集合体を得た(図2)[7]。

得られた金ナノ粒子集合体について、過塩素酸ナトリウム水溶液(10 mmol/dm<sup>3</sup>)を電解液として、サイクリックボルタモグラム(CV)、電気化学(EC)-QCM、EC-AFM測定を通じて電極/水溶液界面における吸着挙動を観察した。CV及びEC-AFM測定的作用極には、金(111)電極を用いた。EC-QCM測定的作用極には、共振周波数6 MHzの金蒸着カットクリスタルを使用した。いずれの測定も、対極には白金線、参照電極には飽和カロメル電極を使用した。

<sup>†</sup> 日本航空電子工業株式会社商品開発センター, 昭島市  
Product Development Center, Japan Aviation Electronics  
Industry, Ltd., 3-1-1 Musashino, Akishima-shi, 196-8555  
Japan

a) E-mail: nakajimash@jae.co.jp

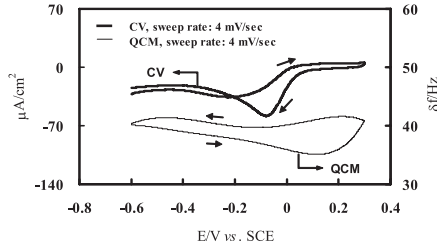


図 3 金ナノ粒子集合体 ( $20 \text{ mg/dm}^3$ , CD/Au, 20:1) の CV 及び EC-QCM

Fig. 3 CV and EC-QCM of amino- $\beta$ -cyclodextrin substituted gold nanoparticles with  $\text{C}_{60}$  ( $20 \text{ mg/dm}^3$ , CD/Au, 20:1).

金ナノ粒子集合体の吸着系においても、分子吸着系の場合と同様に、基板-吸着分子間に働く相互作用をチューニングすれば可逆的な吸着平衡現象が実現するものと考え、 $\beta$ -CD の導入率が異なるいくつかの金ナノ粒子集合体について、それらの CV 及び EC-QCM を測定した。その結果、塩化金酸に対して 20 当量の 3-アミノ化- $\beta$ -CD を反応させて得られる金ナノ粒子により構成された金ナノ粒子集合体を用いたところ、 $-0.6 \sim 0.2 \text{ V vs. SCE}$  の電位領域において安定かつ可逆的な吸着平衡現象が示された (図 3)。

次に、この金ナノ粒子集合体を用いて、電極/水溶液界面における吸着挙動に及ぼす金ナノ粒子集合体の濃度の影響を調べた ( $1 \sim 20 \text{ mg/dm}^3$ )。その結果、金ナノ粒子の濃度が  $2 \text{ mg/dm}^3$  の場合、 $-0.2 \text{ V}$  付近での EC-QCM において、他の濃度で調整した金ナノ粒子集合体のそれらに比較して、振動周波数シフトが吸着側に大きく変化することが分かった (図 4 の上段)。つづいて、この溶液を用いて、 $-0.6$ 、 $-0.2$ 、及び  $0.2 \text{ V vs. SCE}$  における EC-AFM 像を観察した (図 4 の下段)。その結果、 $-0.2 \text{ V}$  の電位を印加すると、金 (111) 電極表面で金ナノ粒子集合体が緻密に配列することが示された。このことは、基板-金ナノ粒子集合体間に働く相互作用が強すぎず弱すぎない適当な電位領域に、金ナノ粒子集合体間に働く相互作用により自己組織化する条件が存在することを示すものである。

### 3. む す び

金ナノ粒子表面の修飾基導入量及び金ナノ粒子集合体の濃度を種々改変し、それらの電位応答型の吸着挙

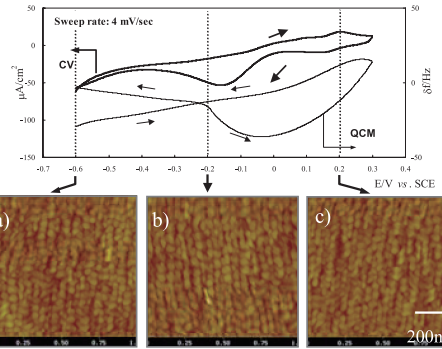


図 4 金ナノ粒子集合体 ( $2 \text{ mg/dm}^3$ , CD/Au, 20:1) の CV 及び EC-QCM (上段) と  $-0.6$ 、 $-0.2$ 、及び  $0.2 \text{ V vs. SCE}$  での EC-AFM 像 (下段)

Fig. 4 CV, EC-QCM, and EC-AFM ( $-0.6$ 、 $-0.2$ 、and  $0.2 \text{ V vs. SCE}$ ) of amino- $\beta$ -cyclodextrin substituted gold nanoparticles with  $\text{C}_{60}$  ( $2 \text{ mg/dm}^3$ , CD/Au, 20:1).

動を観察したところ、ある条件で電極/溶液界面において金ナノ粒子集合体の可逆的な配列制御が可能となることを見出した。このことは、ナノ粒子を用いた吸着系においても、これまでに報告されている分子吸着系の場合と同様に、金ナノ粒子間あるいは金ナノ粒子-基板間に生じる相互作用のバランスを制御することで吸着膜の配列構造を制御できることを示すものである。

### 文 献

- [1] 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.
- [2] S. Yoshimoto, K. Sato, S. Sugawara, Y. Chen, O. Ito, T. Sawaguchi, O. Niwa, and K. Itaya, *Langmuir*, vol.23, pp.809-816, Aug. 2007.
- [3] A. Ohira, M. Sakata, I. Taniguchi, C. Hirayama, and M. Kunitake, *J. Am. Chem. Soc.*, vol.125, pp.5057-5065, April 2003.
- [4] 山田一彦, 大西 賢, 中島伸一郎, 第 55 回応用物理学関係連合講演会, 27a-P1-12, p.1266, March 2008.
- [5] 中島伸一郎, 山田一彦, 大西 賢, *信学技報*, OME2008-35, pp.19-24, June 2008.
- [6] S. Bharathi and O. Lev, *Chem. Commun.*, pp.2303-2304, Aug. 1997.
- [7] C.N. Murthy and K.E. Geckeler, *Chem. Commun.*, pp.1194-1195, June 2001.

(平成 21 年 2 月 16 日受付)