

## 異方性貴金属ナノ粒子の合成と応用

溝口大剛\*<sup>†</sup>・宮澤雄太\*・室内聖人\*

\*大日本塗料(株) 栃木県大田原市下石上1382-12 (〒324-8516)

<sup>†</sup> Corresponding Author, E-mail: mizoguchi@star.dnt.co.jp

(2015年8月5日受付, 2015年10月30日受理)

### 要 旨

異方性貴金属ナノ粒子の銀ナノプレートは、プレート形状の銀ナノ粒子であり、可視域から近赤外域にかけて局在表面プラズモン共鳴に由来する吸収を示す。銀ナノプレートの吸収波長はナノ粒子の形状(アスペクト比:平面部の長さ/厚さ)によって制御できる。可視域のシャープな吸収により鮮やかな色を呈し、新規の色材として期待される。本稿では、銀ナノプレートの合成方法とマルチカラー技術をイムノクロマト方式検査キットの呈色材に応用した例を述べる。

キーワード: プラズモン, 銀ナノプレート, マルチカラー

### 1. 諸 言

貴金属の金や銀のナノ粒子は、金属の自由電子の集団的な振動が特定の周波数を吸収する局在表面プラズモン共鳴(LSPR: Localized Surface Plasmon Resonance)と呼ばれる光学特性を示す<sup>1,2)</sup>。たとえば、直径数十ナノメートルの球状金ナノ粒子は、LSPRにより530 nm付近の波長を吸収して、その透過光は鮮やかな赤紫色を呈し、ステンドグラスや薩摩切子の着色材として利用されている。また、インフルエンザ検査や妊娠検査で使用されるイムノクロマト方式検査キットの目視判定用の呈色材として利用されている。LSPRの周波数(波長)は、貴金属の種類、形状、周囲の誘電率、そして組織化(集積、配列など)状態で決定される<sup>1)</sup>。1990年代以降、プレート状<sup>3-12)</sup>、ロッド状<sup>13-18)</sup>、ワイヤー状<sup>19,20)</sup>、針状<sup>21,22)</sup>など、異方性形状の貴金属ナノ粒子に関する合成方法や粒子成長のメカニズムに関する研究が報告されている。

金や銀のナノ粒子をプレート形状に構造制御すると、そのアスペクト比(ナノ粒子の最大長さを最短長さで割った値)に比例したLSPR由来の吸収が可視域から近赤外域にかけて確認される(図-1)。とくに、銀ナノプレートと呼ばれるプレート形状の銀ナノ粒子は、アスペクト比を調整すると可視域のほぼ全域をカバーする400 nm以上の可視域でLSPR由来の吸収が設定できるため、多色設計が可能な新規の色材や診断薬として期待される。また、近赤外域の吸収は、近赤外を光学情報とするセンシング材や近赤外吸収材として利用できる可能性がある。銀

ナノプレートは、三角形、六角形、これらの頂点が欠けた多角形状、または円盤形状の銀ナノ粒子があり(図-2)、この場合、平面部の長さを厚さで割った値がアスペクト比となる。

2001年にJinらのグループは銀粒子を含む水分散液に特定波長の光を照射する方法で合成した銀ナノプレートが、可視域から近赤外域でLSPR由来の吸収を示すことを報告した<sup>3)</sup>。以降、銀ナノプレートの合成方法<sup>3-12)</sup>、表面処理方法<sup>23,24)</sup>、光学特性を利用したセンサー<sup>25-29)</sup>、増感剤<sup>30)</sup>、生体材料に吸収されない生体の窓とされる800 ~ 1000 nm付近の近赤外域の波長領域を利用したフォトアコースティックイメージング<sup>31)</sup>など幅広い分野で研究が進められている。

銀ナノプレートの光学特性を色材として利用するためには、ナノ粒子の粒子径を精密に制御する合成技術と、分散安定性や酸化耐性を高める表面処理技術の確立が必要となる。本稿では、銀ナノプレートについて合成方法や色材として応用した事例を紹介する。

### 2. 銀ナノプレートの合成方法

#### 2.1 粒子生成

銀ナノプレートの調製方法としては、水中で銀イオンを還元する湿式の合成方法が報告されている。ナノ粒子成長のメカニズムを説明したラメール図<sup>32)</sup>を参考とした銀ナノプレートの生成過程を図-3に示す。

図-3に示すように、湿式合成におけるナノ粒子の生成過程は銀クラスターの生成(領域I)、種粒子の生成反応(領域II)、粒子成長反応(領域III)の三つのステージに分割すると理解しやすい。銀イオンを還元すると銀クラスターが生成する(領域I)。銀クラスター数が増加して溶解度が過飽和に達すると、系の不安定を解消すべく銀クラスターは集合して種粒子を形成し、過飽和が解消されると種粒子の生成は終了する(領域II)。種粒子はオストワルド熟成で銀クラスターを取り込みつつ成長し、銀クラスターが消費されると粒子の成長反応は停止する



【氏名】 みぞぐち だいごう  
 【現職】 大日本塗料(株)スペシャリティ事業部門新事業創出室 チームリーダー  
 【趣味】 音楽鑑賞、海遊び  
 【経歴】 1997年鹿児島大学工学研究院化学工学専攻博士前期課程修了。同年大日本塗料(株)入社。2011年九州大学工学府材料物性工学専攻博士後期課程修了。2011年より現職。