Adsorption and Desorption of Au Nanoparticles Monitored by Infrared Spectroscopy

Tadaaki Nagao Non-member (NIMS & ICOR-JST, NAGAO.Tadaaki@nims.go.jp)

Dominik Enders Non-member (ICORP-JST, Dominik.Enders@nims.go.jp)

Tomonobu Nakayama Member (NIMS & ICORP-JST, NKAYAMA.Tomonobu@nims.go.jp)

Masakazu Aono Non-member (NIMS & ICORP-JST, AONO.Masakazu@nims.go.jp)

Keywords : nanoparticles, infrared absorption spectroscopy, in situ monitoring

We show that infrared absorption spectroscopy can probe the adsorption and desorption process of Au nanoparticles onto silica surface from colloidal suspension. When the Au nanoparticles come into the evanescent field of the infrared (IR) beam in attenuated total reflection (ATR) geometry, strong vibrational signal is detected due to the surface enhanced IR absorption. Quantitative analysis of the adsorption kinetics is possible by monitoring the time dependence of the IR signals.

Figure 1 shows the in situ ATR-IR spectra in the range of $\nu(\text{OD})$ and $\nu(\text{CH})$ during the adsorption of the AuNP on the APTES treated SiO_2/Si surface. As can be seen from this figure, the relative absorption signals of $\nu(\text{OD})$ and $\nu(\text{CH})$ increase after the surface is exposed to AuNP suspension. This is in agreement with the fact, that the origin of this behaviour is increasing surface enhanced IR absorption (SEIRA) due to an increasing surface density of AuNP. For $t \geq 30$ min the changes become very small indicating the saturation of the particle adsorption.

The time dependence of the absorption intensity of these

vibrational peaks can be seen better, when the absorption intensity is plotted versus time, as shown in Fig. 2 with (■) $\nu(\text{OD})$ and (○) $\nu(\text{CH})$. That the time dependence in the two absorption intensities being equal each other points to the fact that both, the OD and the CH stretch signal become SEIRA enhanced in correlation with the coverage, as the AuNP adsorption takes place. Therefore these signals are assigned to the vibrations of the D_2O and citrate molecules surrounding the Au nanoparticles. Gray curve is the theoretical fit to the experiments by using the theory of diffusion-limited first order Langmuir kinetics. The agreement is excellent and we can conclude that the strong affinity of Au nanoparticles to the substrate and electrostatic coulomb repulsion between the particles play important roles in this adsorption kinetics. That is, Au nanoparticles are firmly immobilized on the APTES layer, and the following incoming nanoparticles are repelled out from the already adsorbed sites. This leads to the formation of uniform submonolayer film as observed in our scanning electron micrograph (shown in the inset of Fig. 2).

Fig. 1. IR absorption signal during the Au nanoparticle adsorption process onto SiO_2/Si substrate. Graph in the right side is the magnification of the dotted rectangle in the left graph. The reference spectrum R_0 was obtained with fresh D_2O contacting the SiO_2/Si surface. The spectra are vertically shifted against each other

Fig. 2. Time evolution of IR absorption signals (integrated intensities) of OD (filled square) and CH (open circles) vibrational modes during the Au nanoparticle adsorption process onto silica surface. Gray curve is the best fit result using equation (1). Inset is the scanning electron micrograph (10kV beam energy) of the Au nanoparticle film taken after the saturation of Au adsorption

赤外分光による Au ナノ粒子の吸着脱離過程のモニタリング

非会員 長尾 忠昭^{*,**}

非会員 Dominik Enders^{**}

正員 中山 知信^{*,**}

非会員 青野 正和^{*,**}

Adsorption and Desorption of Au Nanoparticles Monitored by Infrared Spectroscopy

Tadaaki Nagao^{*,**}, Non-member, Dominik Enders^{**}, Non-member, Tomonobu Nakayama^{*,**}, Member,
Masakazu Aono^{*,**}, Non-member

We show that infrared absorption spectroscopy can probe the adsorption and desorption process of Au nanoparticles onto silica surface from colloidal suspension. When the Au nanoparticles come into the evanescent field of the infrared (IR) beam in attenuated total reflection (ATR) geometry, IR vibrational signal is detected due to the surface enhanced IR absorption. Quantitative analysis of the adsorption kinetics is possible by monitoring the time dependence of the IR signals.

キーワード : ナノ粒子, 赤外吸収, その場モニタリング

Keywords : nanoparticles, infrared absorption spectroscopy, in situ monitoring

1. まえがき

表面増強ラマン散乱や表面プラズモン誘電センサーなどのセンサー材料として真空蒸着法による金ナノ粒子膜が良く使用されている。一方、コロイドを原料とした金ナノ粒子膜も、簡便さ・化学的安定性・膜モフォロジーの制御という点で優れるため多くの研究がなされ、応用が進みつつある^{(1)~(3)}。ラマン散乱や赤外吸収などの表面増強センサーにおいては、増強度の最適化のために金属膜のモフォロジーの制御が重要である。しかし、膜のモフォロジーの実時間モニタリングについてはこれまで殆ど研究が報告されていない。最近我々は、シリコン-コロイド溶液界面における Au ナノ粒子膜の成長の実時間モニタリングが、赤外吸収分光法によって可能であることを明らかにし、溶液中金属膜の成長制御のひとつの手法として研究を始めた^{(4)~(5)}。本稿では、この試みについて、最近の実験結果を紹介したい。

2. 赤外吸収分光法による Au 微粒子のモニター

〈2・1〉 表面増強赤外吸収(SEIRA) Au ナノ粒子の周りには電場が集中し、その効果により粒子近傍の分子振動の吸収シグナルが数十から数百倍にも増強される場合があ

る。この効果は表面増強赤外吸収 (surface enhanced infrared absorption: SEIRA) と呼ばれ、表面から 2-3 分子層程度の分子からの振動シグナルが特に強く検出されるとされている^{(6)~(8)}。ここでは、この効果を用い、Au 粒子の吸着ダイナミクスのモニターを試みた。図 1 に Au 吸着の模式図を示す。下地表面はアミノ基で終端された (アミノプロピルトリエトキシランで表面処理) 自然酸化膜で覆われたシリコン結晶を用いた。Au ナノ粒子 (平均直径 11nm) はクエン酸還元法で作成した。我々の実験では溶媒として水の代わりに重水を用いたが、これにより IR 吸収スペクトルにおいて水を用いる場合に生じる O-H 伸縮振動ピークと C-H ピークの

Fig. 1. Au nanoparticles are adsorbed onto amino treated SiO₂/Si substrate.

* 物質・材料研究機構 ナノシステム機能センター
〒305-0044 つくば市並木 1-1
Nano System Functionality Center
National Institute for Materials Science (NIMS)
1-1 Namiki, Tsukuba 305-0044

** 科学技術振興機構 ICORP
〒332-0012 埼玉県川口市本町 4-1-8
ICORP, JST
4-1-8 Honcho, Kawaguchi, Saitama 332-0012

オーバーラップを防げるため、各ピークの定量的な解析が容易となる。なお、IR 光は図の下側から (Si 側から) 全反射(attenuated total reflection: ATR)の条件で入射し、界面から溶液中へとエバネッセント波が染み出す。このエバネッセント波をプローブとして、界面に吸着した Au ナノ粒子の周囲の重水やクエン酸分子の分子振動 (OD 或いは CH 振動) を検出する。

〈2・2〉 Au ナノ粒子の吸着 図2は Au ナノ粒子吸着過程における IR スペクトルである。2486 cm^{-1} にブロードで大きな吸収が現れるが、これは、Au 粒子への電場集中による SEIRA 効果により表面増強された重水の OD 伸縮シグナルである。界面層、中間層、バルクの吸収シグナルの成分が重なっている。2400 cm^{-1} 付近にある界面の成分が、コロイド溶液導入直後に減少しているため、界面の水の状態が変わっていることが示唆される。また、2905 cm^{-1} の微弱な吸収は、下地表面処理剤のアミノプロピルトリエトキシラン、あるいは、作製時に Au 粒子の周りに吸着したクエン酸分子のどちらかに由来する CH 伸縮振動シグナルである。OD, CH 両シグナルは、Au コロイド溶液をシリカ表面に暴露した直後から強度が増し、数十分後には飽和する。

図3に OD 及び CH 伸縮振動強度を時間に対してプロットしたグラフを示す。図中■が OD, ○は CH 振動強度のデータ点である。CH 振動は双極子強度が小さく、OD 振動に比べて吸収強度は二桁小さい。しかし、図3を見ると CH 振動の強度は OD 振動と完全に同期しており、同じキネティクスに従うことが一目瞭然である。OD 伸縮振動シグナルは Au 粒子由来であることが明らかであるので、ここで検出した CH 伸縮振動も下地表面処理剤からのものではなく、Au 粒

子に付随するシグナルであることが分かる。つまりここで観測した CH 振動は Au 粒子を覆うクエン酸による CH 振動であると同定できる。

これらの振動強度の時間依存性から、Au ナノ粒子の吸着キネティクスを議論することができる。図3の挿入図は Au ナノ粒子膜の走査電子顕微鏡(SEM)像である。この写真からわかるようにクエン酸の負電荷によるクーロン反発 (図1参照)により概ね Au 粒子間の平均距離は十分離れており、増強効果は個々の粒子周りの電場集中効果が主であるとみなしても良い (粒子間の双極子場の効果も若干寄与する)。また、IR 光のビーム径は直径 1mm 程度であり、測定した IR 吸収強度はマクロな平均情報であり、そのため Au 粒子の吸着密度に比例しているものと考えてよい。

Au 粒子はマイナスに帯電し、下地とは配位結合あるいは静電力により比較的強く結合する。その結果、吸着した Au 粒子は下地上に固定化される。また、SEM 観察により、Au 粒子は均一に吸着しているため吸着エネルギーは下地表面全域にわたって均一であると思われる。さらに、一層目の吸着が完結すると、あとは粒子同士の反発のため、SEM で観察されたように 2 層以上は吸着しない。このような場合の吸着の最も単純化されたモデルとしては Langmuir 吸着のモデルがあるが、実際にそのような単純な吸着キネティクスに従うものかどうかに興味深い。そこで、Langmuir 吸着モデルに従う場合の被覆率の時間依存性の式、

$$\theta(t) = 1 - e^{-ct} \quad (1)$$

を用いて、図3の実験データをフィットしてみた。ここで、 θ は吸着子の被覆率、 c は溶液中の吸着粒子 (通常は分子)

Fig. 2. IR absorption signal during the Au nanoparticle adsorption process onto SiO_2/Si substrate. Graph in the right side is the magnification of the dotted rectangle in the left graph. The reference spectrum R_0 was obtained with fresh D_2O contacting the SiO_2/Si surface. The spectra are vertically shifted against each other.

Fig. 3. Time evolution of IR absorption signals (integrated intensities) of OD (filled square) and CH (open circles) vibrational modes during the Au nanoparticle adsorption process onto silica surface. Gray curve is the best fit result using equation (1). Inset is the scanning electron micrograph (10kV beam energy) of the Au nanoparticle film taken after the saturation of Au adsorption.

Fig. 4. Illustrations of the adsorption models of Henry, (mobile adsorbates) Freundlich (mobile adsorbates, inhomogeneous adsorption), BET (Brunauer, Emmett, and Teller: multilayer growth), and Langmuir (immobile, homogeneous, submonolayer).

の濃度, k_L は吸着レート, t は時間である。指数 α の値が 1 の場合は通常 (ガス吸着などの場合) の Langmuir キネティクスであり, $\alpha = 1/2$ の場合は拡散に律速された拡張 Langmuir モデルの場合に相当することが知られている。図 3 の灰色のカーブがベストフィットの結果であるが, 実験と計算の結果は驚くほど一致している。実験は数回行い, その結果に対して得たフィッティングパラメータの値は, $ck_L = 0.134$, $\alpha = 0.39-0.42$ となった。ここで得られた α の値は拡張 Langmuir モデルに非常に近い値である。つまり Au 粒子が表面まで届くレートは, 溶液中の Au 粒子のブラウン運動で律速される。一度界面に到着し吸着した Au 粒子は固定化されて, 同じ場所への粒子の吸着をブロックすることを示している。これは, 先に述べたように Au ナノ粒子がマイナスに帯電した粒子であり, 粒子同士は斥力で反発しあうことを考えると, 良く理解できる。ここで扱う吸着粒子は, 通常原子や分子ではなく, 重い金属原子数万個からなり, クエン酸分子で覆われ帯電した巨大な複合体である。また, 吸着サイトも特定サイトがあるわけではなく SEM 像からわかるように全くランダムに吸着している。しかし, にも関わらず, 分子などに比べて一見複雑に見える大きな粒子の場合にも, 単純な Langmuir モデルによりそのキネティクスをクリアに説明できることは大変興味深い。

〈2・3〉 Au ナノ粒子の脱離 引き続き, 下地に固定化された Au ナノ粒子を脱離させる実験を行った。Au に対して強く結合するチオール分子を用いて, Au ナノ粒子とクエン酸分子, あるいは Au ナノ粒子と下地アミノ基との結合を切断することで Au 粒子を脱離させることが出来る。図 4 はアミノエタンチオール(AET: HS-C₂H₄-NH₂)溶液に飽和吸着した Au ナノ粒子膜を暴露した際の IR スペクトルの変化を示したものである。暴露するアミノエタンチオールは少しずつ濃度を変化させた。OD 及び CH 振動の吸収強度が図 2 とは異なり, 上向きに変化している。これは, 図 2 の場合

Fig. 5. IR adsorption signal during adsorption process of the Au nanoparticles on the SiO₂/Si surface: Graph in the right side is the magnification of the dotted rectangle in the left graph. The reference spectrum R_0 was obtained with D₂O in the flow cell contacting the SiO₂/Si surface.

とは反対に表面の Au ナノ粒子数が減少していることに対応する。OD 振動はアミノエタンチオール濃度が 2mM 以上にならないと顕著な変化が生じないが, CH 振動は僅か 20 μM の低濃度で急峻に変化し, その後はあまり変化しない。このことは, 予想通りアミノエタンチオールが Au 表面のクエン酸を速やかに置換することを示し, その後, Au 表面に配位結合あるいは静電力で結合した下地のアミノ基に変わってアミノエタンチオールが吸着し, Au 粒子の脱離が徐々に生じることを示している。

OD 及び CH 強度の変化が飽和したあとに SEM 観察を行った結果, Au ナノ粒子は実際に表面に殆ど存在しないことが確認できた。Au ナノ粒子を脱離させた表面を再び重水洗浄したのちに Au コロイドに暴露すると, 〈2・2〉節の過程が再び観測される。その後の脱離も同様であり, 吸着-脱離のプロセスが何度でも繰り返し可能であることが分かった。

3. むすび

本記事では, 赤外光を用いてモニターした固液界面における Au ナノ粒子の吸着脱離ダイナミクスについての研究を紹介した。SEIRA は表面増強ラマン散乱に続いて, 簡便なケミカルセンシングの新技术として注目されているが, ナノ粒子表面の化学的環境変化や粒子自身の吸着キネティクスの実時間情報を得ることも可能であることが分かった。材料科学においてコロイドや細胞を用いた結晶成長や生体膜の形成など, 固液界面での微粒子のダイナミクスが重要になる局面は多い。本研究のような結果を蓄積し, 今後微粒子の吸着, 膜形成のダイナミクスの理解が進むこと

で、液中での無機・生体ナノ材料の探索・開発研究が進むことを期待している。

(平成 19 年 5 月 7 日受付, 平成 19 年 7 月 17 日再受付)

文 献

- (1) G. Frens : "Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold solutions", Nat. Phys. Sci., Vol.241, pp.20-22 (1973)
- (2) O. P. Repnytska, et al. : "Structural organisation of nucleic acids from tumour cells", Faraday Discuss., Vol.126, pp.61-76 (2004)
- (3) T. Sato, D. Brown, and F. G. Johnson : "Nucleation and growth of nano-gold colloidal lattices", Chem. Comm., p.1007 (1997)
- (4) D. Enders, T. Nagao, A. Pucci, and T. Nakayama : "Reversible adsorption of Au nanoparticles on SiO₂/Si: an *in situ* ATR-IR study", Surf. Sci., Vol.600, pp.L71-75 (2006)
- (5) D. Enders, T. Nagao, T. Nakayama, and M. Aono : "*In Situ* Surface Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy for the Analysis of the Adsorption and Desorption Process of Au Nanoparticles on the SiO₂/Si Surface", Langmuir, in press.
- (6) A. Hartstein, J. R. Kirtley, and J. C. Tang : "Enhancement of the Infrared Absorption from Molecular Monolayers with Thin Metal Overlayers", Physical Review Letters, Vol.45, pp.201-204 (1980)
- (7) M. Osawa : "Dynamic Process in Electrochemical Reactions Studied by Surface Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy (SEIRAS)", Chem. Soc. Jpn., Vol.70, pp.2861-2880 (1997)
- (8) M. Futamata : "Adsorbed State of 4,4'-BiPy and BiPyH₂²⁺ on Au (111) Electrode", J. Phys. Chem., Vol.105, pp.6933-6942 (2001)

長 尾 忠 昭

(非会員) 1966 年 9 月 23 日生。1994 年 9 月早稲田大学大学院工学研究課博士後期課程中退。理学博士 (1995 年早稲田大学), 1994 年東京大学理学部, 2001 年東北大学金属材料研究所を経て, 2004 年から物質・材料研究機構 主幹研究員。専門は, 表面物理学, ナノサイエンス, 材料科学。現在低次元金属ナノ構造の電子物性, 光物性 (赤外応答など) の研究に従事。

Dominik Enders

(非会員) 1975 年 6 月 11 日生。2005 年 12 月ハイデルベルグ大学 (ドイツ) 大学院博士課程卒業。2006 年自然科学博士 (ハイデルベルグ大学)。現在科学技術振興機構 (JST-ICORP) 研究員。専門は, 表面物理学, ナノサイエンス, 分光物理学。現在固液界面での金属ナノ粒子や金属ナノ薄膜の表面増強赤外吸収分光の研究に従事。

中 山 知 信

(正員) 1962 年 2 月 12 日生。1988 年 3 月東京工業大学大学院総合理工学研究科材料科学専攻修士課程修了。理学博士 (1999 年東京大学)。三井金属 (株), 理化学研究所を経て, 現在物質・材料研究機構ナノシステム 機能センター・ナノ機能集積グループリーダー (筑波大学助教授併任)。走査プローブ顕微鏡ベースの新規ナノ計測技術開発, ナノマテリアル研究, ナノバイオ研究に従事。

青 野 正 和

(非会員) 1944 年 4 月 20 日生。1972 年 3 月東京大学大学院工学研究課 博士課程修了 (工学博士), 1972 年無機材質研究所, 1886 年理化学研究所 (1996 年大阪大学教授兼務) を経て, 2002 年から物質・材料研究機構 ナノマテリアル研究所長, 2006 年から物質・材料研究機構 ナノテクノロジー基盤領域長およびナノシステム機能センター長。米国真空学会, 英国物理学会, 物質材料研究機構フェロー。