

三角形金ナノ粒子の生成におよぼす還元剤、保護剤、反応温度の効果

加藤 佑弥・竹崎 誠*・冨永 敏弘*

岡山理科大学大学院工学研究科修士課程応用化学専攻

*岡山理科大学工学部バイオ応用化学科

(2008年9月30日受付、2008年11月7日受理)

1. 緒言

金属ナノ粒子は、光学的、電気的、磁氣的性質及び触媒的性質などがバルクの金属とは異なるユニークな特性を示し、新規材料として幅広い分野での応用が期待されている。とりわけ金ナノ粒子は興味深い光学的性質や電場増強作用^{1,2}。これらの性質は粒子の形状やサイズに依存しており、様々な形状やサイズの粒子を選択的に合成することや、それらを配列させて新規材料を創製することが望まれる。多面体金ナノ粒子は金属表面での自由電子の波に起因する局在化表面プラズモン共鳴(LSPR)によって鮮やかなワインレッド色を示す。これらは凝集することで共鳴状態が変化し、溶液の色も変化する。この現象を利用してセンシング材料としての応用が報告されている³。また、棒状ナノ粒子はそのアスペクト比が大きくなるにつれて粒子表面の共鳴状態が変化し、様々な色の光学材料などとして期待されている⁴。三角形板状金ナノ粒子は、多面体や棒状の粒子に無い鋭角を持つことから、この周辺において電場が増強されるなどの形状に由来する光学的性質が特徴的であり、センシング材料などとしての応用が期待される。しかし、多面体粒子や棒状粒子と比べると合成報告例は少なく、選択的合成法の開発が望まれる。更に、報告されている合成法の多く⁵⁻⁷は複雑な合成プロセスや遠心分離による精製などを必要としながら、粒子一辺の長さが数百nmであり、より小さな粒子の合成が望まれる。また、ヘキサデシルトリメチルアンモニウム臭化物存在下でのクエン酸還元などいくつかの合成法では、一辺100nm以下の三角形粒子の合成が報告されているが⁸⁻¹¹、前述と同じく精製や複雑な合成プロセスが必要である。

我々の研究室では、界面活性剤やリン脂質¹²を用いて様々な形状やサイズの金ナノ粒子を合成している。今回我々は精製を行わずに多数の三角形粒子を合成することが出来たので、この合成法について報告する。合成には還元剤として酒石酸を、保護剤としてアルキルトリメチルアンモニウム塩化物(C_n TACl)を用いた。

2. 実験

2-1 試薬

$\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99%)、L-(+)-tartaric acid (H_2tart , GR)、sodium hydrogen tartrate, monohydrate (NaHtart , EP)、sodium tartrate, dihydrate (Na_2tart , GR)はナカライテスク、tetradecyltrimethylammonium chloride (TTACl, EP)、hexadecyltrimethylammonium chloride (CTACl, EP)、octadecyltrimethylammonium chloride (OTACl, EP)は東京化成工業のものをそのまま用いた。水は全て二回蒸留したものをを用いた。

2-2 ナノ粒子の合成

HAuCl_4 溶液 (25mMまたは50mM)、 C_n TACl溶液 (100mM TTACl, 10mM CTACl, 1mM OTACl)、水、還元剤溶液 (600mM, H_2tart , 120mM NaHtart , 600mM Na_2tart)を、室温または反応開始温度 T_s (30-70°C) で共栓付試験管で混合して10mlとした。室温で混合する場合は、混合後の溶液を反応開始温度 T_s の恒温槽に10分静置してから反応終了温度 T_e まで加熱し、10分後に試験管を取り上げて空气中に静置した。反応開始温度 T_s で混合する場合は、 HAuCl_4 と C_n TACl の混合溶液と還元剤を別々の試験管で反応開始温度の恒温槽に10分静置した。還元剤を加えた後、反応終了温度 T_e まで加熱し、10分後に試験管を取り上げて空气中に静置した。

2-3 装置および測定

可視(吸収・散乱)スペクトル測定は分光光度計(日立U-2800およびU-3310型)を用いて行った。透過型電子

顕微鏡(TEM)観察は日立H-8100型透過型電子顕微鏡を用いて加速電圧200kVで行った。試料は観察溶液2 μ Lをカーボン被膜銅グリッド(応研商事、STEM100Cuグリッド)に滴下し、大気中で乾燥させたものを用いた。

3. 結果と考察

3-1 保護剤の効果

本合成法における保護剤の効果を知るために、様々な濃度のC_nTACl存在下で粒子の合成を試みた。

3-1-1 CTACl

室温でストック溶液を混合し、0.5mM H_{AuCl}₄, 60mM H₂tart, 1.4, 1.6, 2.0, 2.2, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0mM CTAClの溶液を調製した。 $T_s = 40^\circ\text{C}$, $T_e = 67^\circ\text{C}$ とし粒子の合成を行った。溶液は室温から T_s では黄白濁であった。これを T_e まで加熱してとり出すと、溶液は反射光がえび茶色、透過光が赤紫色や紫色に変化した。ただし、1.4mMと1.6mM CTACl存在下では溶液は砂金が舞っているような状態であった。図1に可視スペクトル、図2にTEM像を示す。1.6mM CTACl存在下で合成した粒子は図1の可視スペクトルからも分かるように粒子の数が少なかった。また、図2(a)のTEM像から一辺が数 μ mの板状粒子であることが分かった。CTACl濃度を上昇させると、より小さな粒子が生成した。2.2mM CTACl存在下で三角形粒子が最も多く生成した(図2(b))。5.0mM CTACl存在下では直径100nmをこす多面体粒子が多く生成した(図2(c))。これらの結果から、本合成法において、保護剤として2.2mM CTACl存在下で最も多く三角形粒子が生成することが分かった。

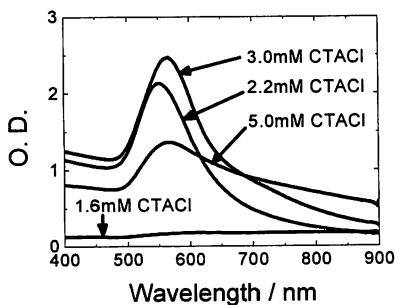


図1 1.6-5.0mM CTACl存在下で得られた金粒子の可視スペクトル

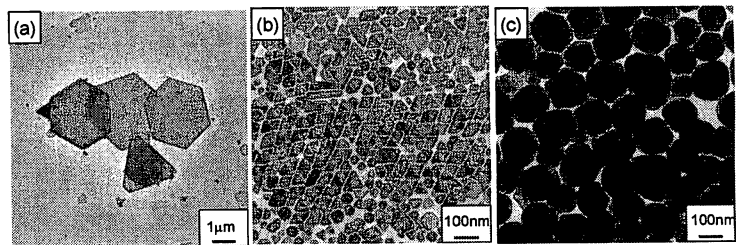


図2 (a) 1.6mM、(b) 2.2mM、(c) 5.0mM CTACl存在下で得られた金粒子のTEM像

3-1-2 OTACl

$T_s = 65^\circ\text{C}$ でストック溶液を混合し、0.5mM H_{AuCl}₄, 45mM H₂tart, 0.03, 0.06, 0.12, 0.18, 0.24, 0.3mM OTAClの溶液を調製した。この温度で10分静置して粒子の合成を試みた($T_e = 65^\circ\text{C}$)。0.03mM, 0.06mM OTACl存在下で、溶液は T_e で混合直後黄白濁であった。時間の経過と共に溶液はうすいえび茶色に変化した。OTACl濃度が0.12-0.30mMでは、溶液は初め黄白濁で黄色沈殿が混じっていた。この黄色沈殿はOTACl濃度の上昇と共に増加した。経過時間と共に溶液はうすいえび茶色に変化した。黄色沈殿はあまり減少しなかった。生成したえび茶色の粒子はしばらくすると凝集して赤茶色の沈殿になった。図3にTEM像を示す。TEM像から、粒子は一部が溶解したような板状粒子やワイヤー状粒子であった。

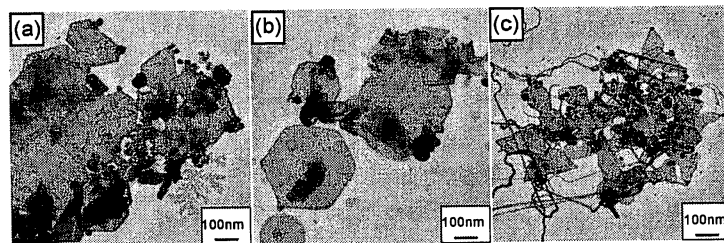


図3 (a) 0.03mM、(b) 0.06mM、(c) 0.30mM OTACl存在下で得られた金粒子のTEM像

3-1-3 TTACl

室温でストック溶液を混合し、0.5mM HAuCl₄, 60mM H₂tart, 2, 4, 8, 12, 16, 20, 40, 80mM TTAClの溶液を調製した。T_s = 40°C, T_e = 67°Cとして粒子の合成を試みた。溶液は室温からT_sでは黄白濁であった。これを加熱してとり出すと、8-20mM TTACl存在下で溶液は無色透明になった。他の濃度(2, 4, 40, 80mM)のTTACl存在下では溶液は色、濁度ともに薄くなるだけだった。本合成法において、TTAClを保護剤として用いると金ナノ粒子を生成しないことが分かった。

3-2 反応温度の効果

本合成法における反応温度の効果について検討するために、反応温度を変化させて粒子の合成を試みた。

室温でストック溶液を混合し、0.5mM HAuCl₄, 2.2mM CTACl, 60mM H₂tartの溶液を調製した。T_s = 30°C, 40°C, 50°Cで粒子の合成を試みた。溶液は室温からT_sでは黄白濁であった。T_s = 30°C, T_e = 57°Cの時、溶液は色、濁度と共に薄くなるだけだった。T_s = 40°C, T_e = 67°Cの場合とT_s = 50°C, T_e = 77°Cの場合、溶液は反射光がえび茶色、透過光が赤紫色に変化した。TEM像からT_s = 40°C, T_e = 67°Cの場合とT_s = 50°C, T_e = 77°Cの場合で同じような三角形ナノ粒子が生成していることが分かった。

T_s = 60, 65, 70°Cでストック溶液を混合し、0.5mM HAuCl₄, 2.2mM CTACl, 60mM H₂tartの溶液を調製した。これをそれぞれの温度に10分静置して粒子の合成を試みた(T_e = 60, 65, 70°C)。溶液はT_sでは黄白濁であった。時間の経過と共に溶液は反射光がえび茶色、透過光が赤紫色に変化した。図4に可視スペクトルを示す。3種の各反応温度で550nm付近のピークの高さが同程度であることから、粒子は同じ程度生成していると考えられる。

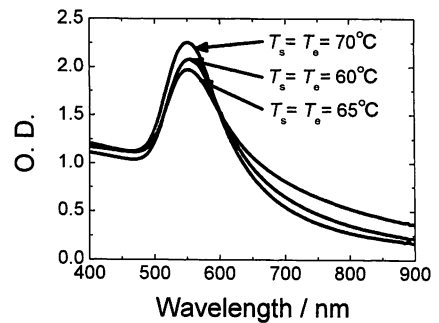


図4 反応温度60, 65, 70°Cで得られたナノ粒子の可視スペクトル (0.5mM HAuCl₄, 2.2mM CTACl, 60mM H₂tart)

3-3 還元剤の効果

本合成法における還元剤の効果を検討するために、様々な濃度でのH₂tart存在下での粒子合成を試みた。また、H₂tartをNaHtart, Na₂tartに置き換えて粒子合成を試みた。

3-3-1 H₂tart

室温でストック溶液を混合して、0.5mM HAuCl₄, 2.2mM CTACl, 15, 30, 45, 60, 75, 90mM H₂tartの溶液を

調製し、T_s = 40°C, T_e = 67°Cとし粒子の合成を試みた。全ての溶液は室温からT_sでは黄白濁であった。これをT_eまで加熱してとり出すと、溶液は反射光がえび茶色、透過光が赤紫色や紫色になった。図5にTEM像と粒径のヒストグラムを示す。各々のH₂tart濃度で三角形ナノ粒子が生成していることが分かった。45mM H₂tart存在下での三角形の一边の長さを測定した結果、粒子一边の平均長さは54 ± 9nmであった(図5(a),

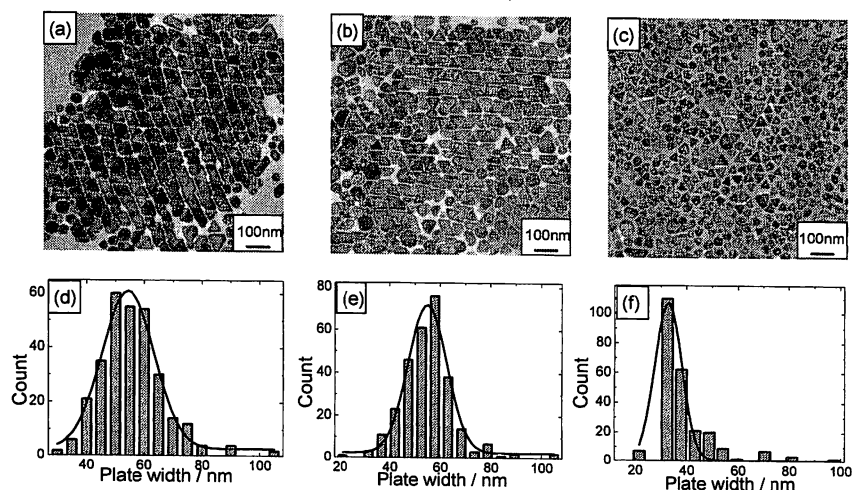


図5 0.5mM HAuCl₄, 2.2mM CTACl存在下、H₂tart還元で得られたナノ粒子のTEM像と粒径のヒストグラム。[H₂tart] = 45mM (a), (d); 60mM (b), (e); 90mM (c), (f)

(d)。60mM H_2tart 存在下での三角形の一边の長さを測定した結果、粒子一边の平均長さは 55 ± 8 nmであった(図5(b), (e))。90mM H_2tart 存在下での三角形の一边の長さを測定した結果、粒子一边の平均長さは 33 ± 5 nmであった(図6(c), (f))。90mM H_2tart 存在下で得られた粒子は45mM、60mM存在下 H_2tart で合成した粒子と異なり、粒径分布が広く多面体粒子も混在した。以上のことから、三角形ナノ粒子の合成には還元剤として45-60mM H_2tart が適していることが分かった。

3-3-2 NaHtart, Na_2tart

$T_s = 67^\circ C$ でストック溶液を混合し、0.5mM $HAuCl_4$, 2.2mM CTACl, 60mM NaHtartまたは60mM Na_2tart の溶液を調製した。これを同じ温度に10分静置して粒子の合成を試みた($T_e = 67^\circ C$)。溶液は T_s では黄白濁であった。NaHtart存在下では、溶液は還元剤を加えるとすぐに無色透明になり、続いて濁った紫色に変化した。 Na_2tart 存在下では、溶液は還元剤を加えるとすぐに無色透明になり、黒色を経て鮮やかなワインレッド色に変化した。図6に可視スペクトル、図7にTEM像を示す。60mM NaHtart存在下で合成した場合は粒子の数が少なかった。また、図7(a)のTEM像から一边が100nm以上の三角形粒子とより小さな多面体粒子が混在していることが分かった。60mM Na_2tart 存在下で合成した粒子はより小さな多面体粒子に特徴的な吸収ピークを示した(図6)。またTEM像からも、より小さな多面体粒子のみが生成していることが分かった(図7(b))。 $T_s = T_e = 40^\circ C$ の条件下でも同じような粒子が得られた。NaHtart、 Na_2tart 存在下で合成した粒子は40-67 $^\circ C$ の反応温度領域では余り温度の影響を受けていないことがわかった。

H_2tart 存在下で合成した粒子が三角形ナノ粒子であるのに対して、NaHtartや Na_2tart の還元剤によって生成する粒子は形状およびサイズが異なる。この原因としては、 $HAuCl_4$ 溶液のpH変化による配位子交換の影響が考えられる。 $HAuCl_4$ 溶液はpH = 3.3で $AuCl_4^-$ 、pH = 6.2で $AuCl_3(OH)^-$ 、pH = 7.1で $AuCl_2(OH)_2^-$ 、pH = 8.1で $AuCl(OH)_3^-$ 、pH = 12.9で $Au(OH)_4^-$ を形成することが報告されている¹³。各還元剤存在下での溶液のpHは、60mM H_2tart でpH = 約3、60mM NaHtartでpH = 約4、60mM Na_2tart でpH = 約7であった。これらのことから前駆体の状態が粒子成長に影響を及ぼしていることが考えられる。

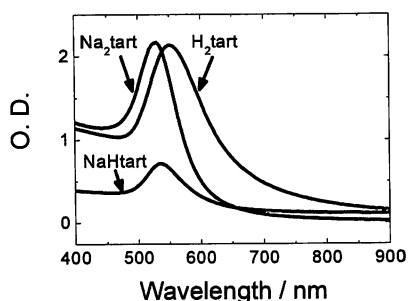


図6 60mM 還元剤存在下で得られたナノ粒子の可視スペクトル(0.5mM $HAuCl_4$, 2.2mM CTACl)

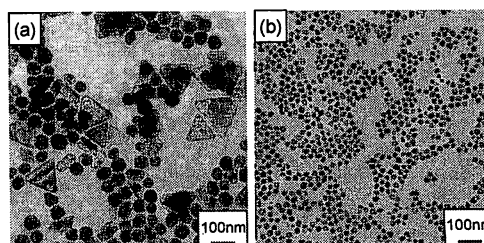


図7 0.5mM $HAuCl_4$, 2.2mM CTACl存在下、 $T_s = T_e = 67^\circ C$ で得られたナノ粒子のTEM像。(a) 60mM NaHtart、(b) 60mM Na_2tart

4. まとめ

本合成法において、保護剤としてTTACl、CTACl、OTAClを検討した結果、三角形ナノ粒子の合成の保護剤にはCTAClが適しており、2.2mM CTACl存在下で三角形ナノ粒子が最も多く生成することが分かった。

本合成法において、様々な反応温度を検討した結果、 $T_s - T_e = 40-67^\circ C$ 、 $50-77^\circ C$ や $T_s = T_e = 60, 65, 70^\circ C$ の条件下で三角形粒子が多く生成することが分かった。

本合成法において、還元剤として H_2tart 、NaHtart、 Na_2tart を検討した結果、三角形ナノ粒子の生成には、 H_2tart が還元剤として適しており、45-60mM H_2tart 存在下で三角形ナノ粒子が最も多く生成することが分かった。

参考文献

- 1) M. C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 293-346.

- 2) T. Akiyama, M. Nakada, N. Terasaki, S. Yamada, *Chem. Commun.* **2006**, 395-397.
- 3) H. Otsuka, Y. Akiyama, Y. Nagasaki, K. Kataoka, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8226-8230.
- 4) F. Kim, J. H. Song, P. D. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14316-14317.
- 5) J. E. Millstone, W. Wei, M. R. Jones, H. J. Yoo, C. A. Mirkin, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 2526-2529.
- 6) S. S. Shankar, A. Rai, B. Ankamwar, A. Singh, A. Ahmad, M. Sastry, *Nature Mater.* **2004**, *3*, 482-488.
- 7) Y. L. Luo, *Mater. Lett.* **2007**, *61*, 134-136.
- 8) H. C. Chu, C. H. Kuo, M. H. Huang, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 808-813.
- 9) W. L. Huang, C. H. Chen, M. H. Huang, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 2533-2538.
- 10) S. Porel, S. Singh, T. P. Radhakrishnan, *Chem. Commun.* **2005**, 2387-2389.
- 11) C. C. Li, W. P. Cai, Y. Li, J. L. Hu, P. S. Liu, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 1546-1552.
- 12) D. Ibane, Y. Yokota, T. Tominaga, *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 574-575.
- 13) X. H. Ji, X. N. Song, J. Li, Y. B. Bai, W. S. Yang, X. G. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13939-13948.

Synthesis of triangular gold nanoparticles: Effect of reductants, protective agents, and reaction temperatures

Yuya KATO, Makoto TAKEZAKI and Toshihiro TOMINAGA

*Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering,
Okayama University of Science,
1-1 Ridai-cho, Okayama 700-0005, Japan*

(Received September 30, 2008; accepted November 7, 2008)

Gold nanoparticles were synthesized using tartaric acid, hydrogen sodium tartate and sodium tartate as reductants, and alkyltrimethylammonium chloride as protective agents, at various concentrations and temperatures. The particles obtained were characterized by UV-visible spectroscopy and transmission electron microscopy. Triangular gold nanoparticles were synthesized using a simple procedure involving mixing and standing solutions at constant temperatures. Relatively small triangular nanoparticles (ca. 55nm plate width) were most efficiently obtained at 60-70°C in the presence of 45-60mM (1M = 1mol dm^{-3}) tartaric acid and 2.2mM hexadecyltrimethylammonium chloride, when the HAuCl_4 concentration was 0.5mM.

Keywords: gold nanoparticle; triangular; tartaric acid; hexadecyltrimethylammonium chloride.