

# 光還元法による三角板状金ナノ粒子の合成におよぼすHClとKClの効果

竹崎 誠・木田 亮介\*・富永 敏弘

岡山理科大学工学部バイオ・応用化学科

\*岡山理科大学大学院工学研究科応用化学専攻

(2011年9月30日受付、2011年11月7日受理)

## 1. 緒言

金属ナノ粒子は、光学的、電気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、その性質は粒子の形状やサイズに依存している<sup>1-3</sup>。そのため、様々な形状やサイズの粒子を選択的に合成する必要がある。金や銀の三角板状粒子は、粒子頂点付近で特異的な表面局在プラズモン共鳴を示す<sup>4,5</sup>。数個のナノ粒子が接触した領域では光電場が特異的に増強される<sup>6,7</sup>。そのため、三角板状粒子が近接し、頂点の接したところでさらなる光電場の増強が期待できる。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い。そのため、我々は新規の三角板状金ナノ粒子の合成法の開発を行ってきた<sup>8</sup>。金ナノ粒子の合成の原料である塩化金酸( $\text{AuCl}_4^-$ )イオンは、pHにより $\text{AuCl}_4^-$ だけでなく $\text{AuCl}_3(\text{OH})^-$ や $\text{AuCl}_2(\text{OH})_2^-$ 等に変化し、それらを還元して得られる粒子の粒径も変化する<sup>9</sup>。また、ハロゲン化物イオンの粒子表面への吸着が異方性成長に寄与することが知られている<sup>10-12</sup>。そのため、三角板状金ナノ粒子の合成時に、HClやKClを添加することにより、形状やサイズのそろった粒子が合成され得ると期待される。本研究では、HClやKCl存在下で光還元を行ない、金ナノ粒子の形状におよぼすHClやKClの効果について報告する。

## 2. 実験

### 2-1 試薬

Hydrogen tetrachloroaurate (III) tetrahydrate ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 特級), 0.5 M HCl (特級), NaOH (特級)とKCl (特級)はナカライテスク、hexadecyltrimethylammonium chloride (HTACl, 一級)は東京化成、12 M HCl (精密分析用)は和光純薬のものをそのまま用いた。水は全てイオン交換水を二回蒸留したものをを用いた。

### 2-2 金ナノ粒子の合成

$\text{HAuCl}_4$ とHTAClの水溶液にKClおよびHCl水溶液を添加した。添加後の混合水溶液での各成分の濃度は、 $[\text{HAuCl}_4]=2.1 \text{ mM}$  ( $1 \text{ M}=1 \text{ mol dm}^{-3}$ ),  $[\text{HTACl}]=3.5 \text{ mM}$ ,  $[\text{KCl}]=0 \sim 122 \text{ mM}$ ,  $[\text{HCl}]=0 \sim 300 \text{ mM}$ である。この混合水溶液を10分間窒素バブリングにより脱酸素を行った。脱酸素後、混合水溶液を光路長1 cmの石英セル中で500 W超高压水銀ランプ(ウシオ UI-502Q)を用いて35℃で3時間光還元を行った。光還元終了後、30分静置して上澄み液を除去して小さな球状ナノ粒子を除いた後、水を加えてセル底部に沈んだ沈殿物を再分散させた。この溶液を1000 rpm、続いて2000 rpmで10分間遠心分離し、それぞれ沈殿物を除去した。最後に3000 rpmで15分間遠心分離を行い、上澄み溶液を除いて得られた沈殿物を水に再分散した。

### 2-3 装置および測定

消失スペクトル測定は1 mm石英セルにて紫外・可視分光光度計(日立 U-2800およびU-3310型)を用いて行なった。透過型電子顕微鏡(TEM)観察は、透過型電子顕微鏡(HITACHI H-8100)を用いて、加速電圧 200 kVで行った。

## 3. 結果と考察

### 3-1 金ナノ粒子の形状のHCl濃度依存性

HCl濃度を0 ~ 150 mMの範囲で変化させて合成することにより得られた金ナノ粒子の消失スペクトルを図1に示す。HClを添加しない場合は550と800 nmに消失ピークが観測された。一般的に500 ~ 600 nm付近の消失ピークは、球状金ナノ粒子の直径、棒状金ナノ粒子の短軸や板状金ナノ粒子の厚さ方向のプラズモン共鳴帯に相当し、700 nmより長波長側では棒状金ナノ粒子の長軸や板状金ナノ粒子の面内方向のプラズモン共鳴

帯に相当することが知られている。そのため、球状粒子だけでなく棒状粒子や板状粒子が合成されていると考えられる。HClを添加すると550 nmの消失ピークの高さが減少し、800 nmの消失ピークは長波長側へシフトした。このことより、球状粒子数が減少するだけでなく、長軸がより長い棒状粒子や面がより大きい板状粒子が合成されたと考えられる。

HCl濃度を0 ~ 150 mMの範囲で変化させて得られた金ナノ粒子のTEM写真を図2に示す。HClを添加しない試料のTEM写真(図2 a)では、球状粒子、棒状粒子、三角板状粒子が形状別に集まっていることが確認できる。HClを添加しない試料についてメンブランフィルターにより、三角板状粒子を分離・精製することを試みたが、球状粒子や棒状粒子はほとんど取り除くことができなかった。

HCl濃度の増大と共に球状粒子や棒状粒子が減少し、三角板状粒子が増加することがわかった。また、HCl濃度100 mMより150 mMの条件下で得られた金ナノ粒子の方のサイズがそろっている。そのため、HCl濃度を150 mMに固定し、KClの濃度を変化させながら、金ナノ粒子の合成を行なった。

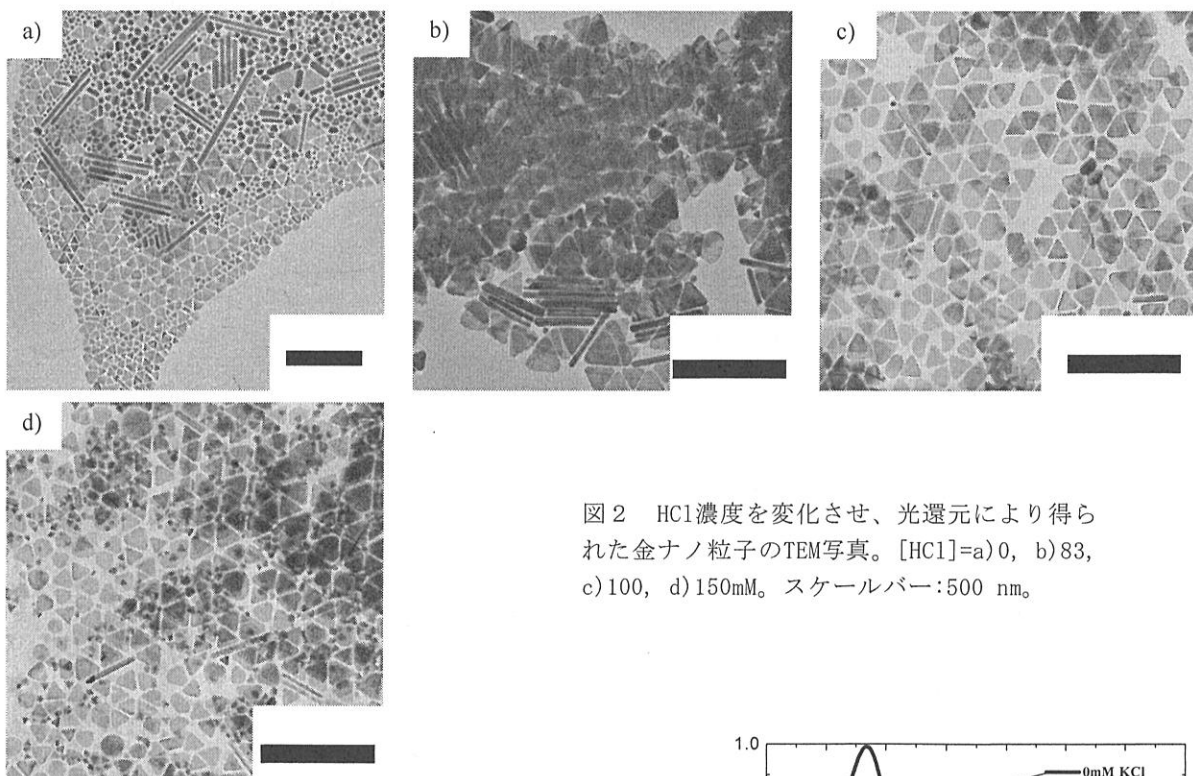


図2 HCl濃度を変化させ、光還元により得られた金ナノ粒子のTEM写真。[HCl]=a) 0, b) 83, c) 100, d) 150 mM。スケールバー: 500 nm。

### 3-2. 金ナノ粒子の形状のKCl濃度依存性

HCl濃度を150 mMに保ち、KCl濃度を0 ~ 122 mMの範囲で変化させて、光還元により得られた金ナノ粒子の消失スペクトルを図3に示す。図3ではKCl濃度の増大と共に550 nm付近の消失ピークの高さが減少し、800 ~ 900 nmの消失ピークの高さが増大した。HCl濃度による消失スペクトルの変化(図1)の場合と同様に、550 nm付近に消失ピークを持つ球状ナノ粒子の割合が減少し、800 ~ 900 nmに消失ピークを持つ

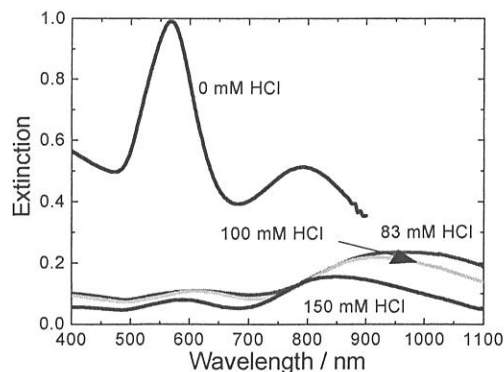


図1 光還元により得られた金ナノ粒子の消失スペクトルのHCl濃度による変化

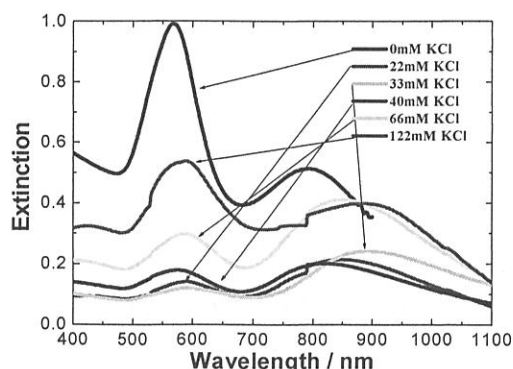


図3 消失スペクトルのKCl濃度による変化

つ棒状粒子や三角形ナノ粒子の割合が増大したと考えられる。

HCl濃度を150 mMに保ち、KClを22 ~ 122 mMの範囲で変化させて、得られた金ナノ粒子のTEM写真を図4示す。KCl濃度22 mM条件下で得られた金ナノ粒子(図4 a)はKClを添加せずに得られた金ナノ粒子(図2 d)に比べ、球状粒子や棒状粒子がほとんどなくなっている。そのためKClを添加することで三角形ナノ粒子の生成が促進されたと考えられる。KCl濃度33 mM条件下で得られた金ナノ粒子(図4 b、c)やKCl濃度66 mM条件下で得られた金ナノ粒子(図4 d、e)では、三角板状粒子の一边の長さが100 nm でサイズがそろい、六角形状に2次元配列している。これらの粒子では、同サイズの三角板状粒子の割合が多いため広範囲にわたり、TEMグリッド上で六角形状に2次元配列していると考えられる(図4 b、d)。しかし、KCl濃度66 mM条件下で得られた金ナノ粒子(図4 d、e)は、KCl濃度33 mM条件下で得られた金ナノ粒子(図4 b、c)に比べて球状ナノ粒子が多くなっていた。

さらにKClの濃度を高くして122 mM条件下で得られた金ナノ粒子(図4 f)は、三角形ナノ粒子が少なく、球状ナノ粒子が多くなった。KClの濃度が高くなりすぎると三角形ナノ粒子への成長を阻害し、球状ナノ粒子への成長を促進すると考えられる。そのため、HCl濃度150 mM、KCl濃度33 ~ 66 mM条件下で、選択的に一边100 nmの三角板状金ナノ粒子を合成できる。

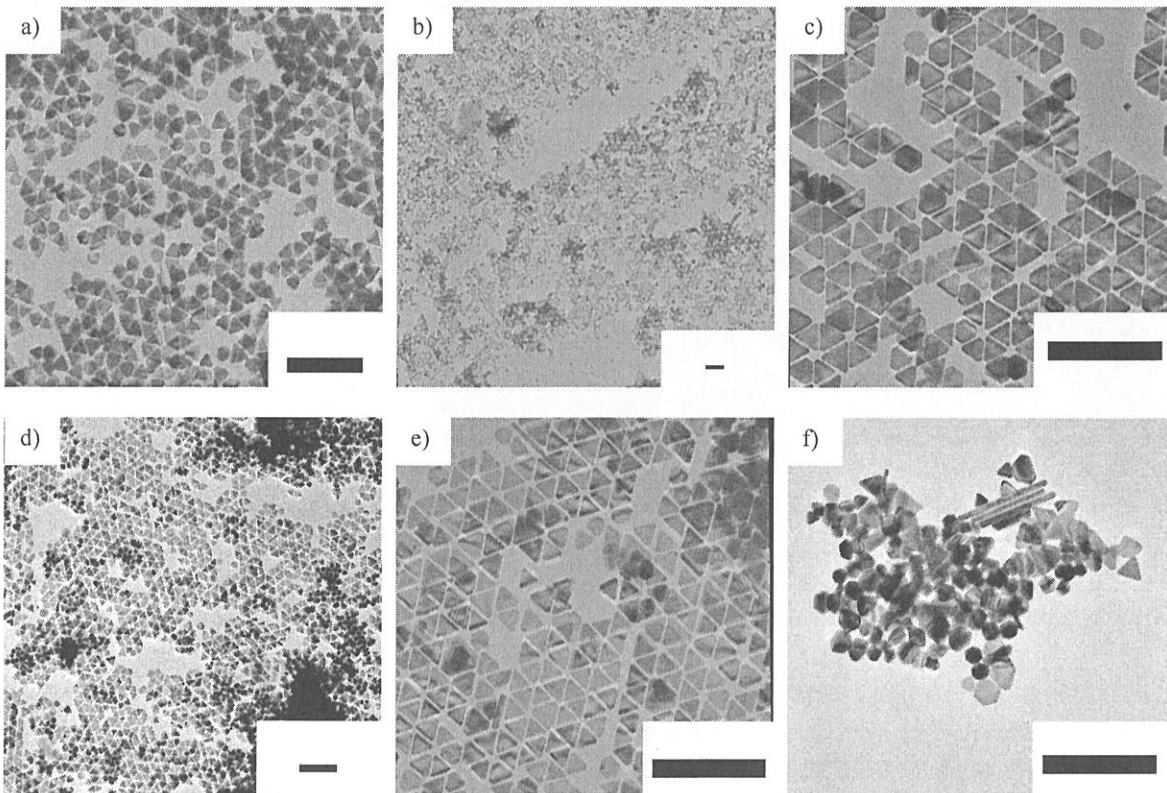


図4 [HCl]=150 mMでKCl濃度を変化させて光還元により得られた金ナノ粒子のTEM写真。[KCl]=a) 22, b) c) 33, d) e) 66, f) 122 mM。スケールバー: 500 nm。

### 3-3. 金ナノ粒子の形状に対するHClとKClの濃度の効果

HClとKClの濃度をともに変化させて得られた金ナノ粒子のTEM写真を図5に示す。HCl濃度56 mM, KCl濃度33 mM条件下で得られた金ナノ粒子(図5 a)は、HCl濃度150 mMで、KCl濃度33 mM条件下で得られた金ナノ粒子(図4 b、c)やKCl濃度66 mM条件下で得られた金ナノ粒子(図4 d、e)にくらべ、サイズにばらつきが見られるだけでなく、三角形の頂点が無いもしくは丸い、切頭三角形が重なっている。HCl濃度83 mM, KCl濃度30 mM条件下で得られた金ナノ粒子(図5 b)やHCl濃度100 mM, KCl濃度33 mM条件下で得られた金ナノ粒子(図5 c)は、HCl濃度56 mM, KCl濃度33 mM条件下で得られた金ナノ粒子(図5 a)にくらべ、サイズがそろい三角

形の頂点が鋭くなっている。しかし、HCl濃度を150 mMに保ち、KCl濃度33 mM条件下で得られた金ナノ粒子(図4 b、c)やKCl濃度66 mM条件下で得られた金ナノ粒子(図4 d、e)にくらべ、サイズのばらつきが大きいいため、TEMグリッド上で六角形状に2次元配列をしていない。さらにHCl濃度を上げた、HCl濃度300 mM、KCl濃度33 mM条件下で得られた金ナノ粒子(図5 d)は三角板状粒子がほとんど確認できず棒状粒子が合成された。HCl濃度83 mM、KCl濃度33 mM条件下で得られた金ナノ粒子(図5 e)は、HCl濃度83 mM、KCl濃度30 mM条件下で得られた金ナノ粒子(図5 b)よりサイズのそろった三角板状粒子が得られることがわかった。

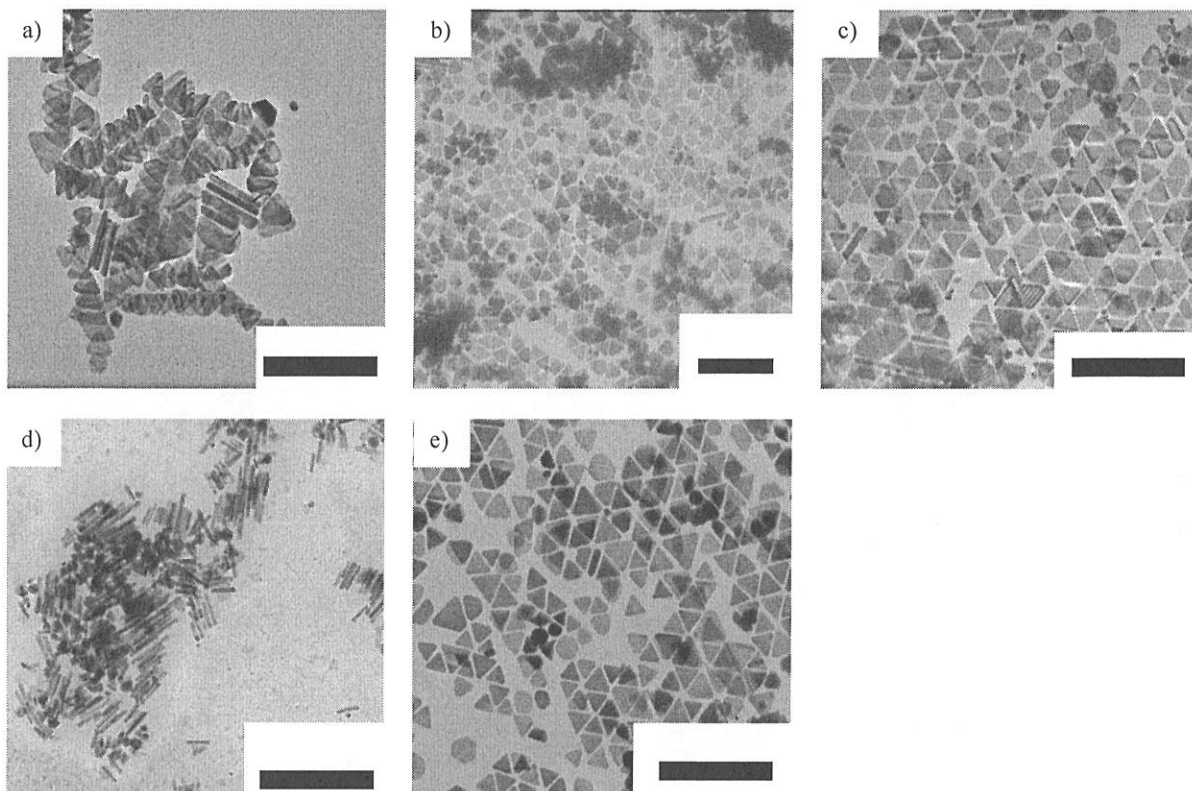


図5 光還元により得られた金ナノ粒子のTEM写真。a)  $[HCl]=56$  mM,  $[KCl]=33$  mM, b)  $[HCl]=83$  mM,  $[KCl]=30$  mM, c)  $[HCl]=100$  mM,  $[KCl]=33$  mM, d)  $[HCl]=300$  mM,  $[KCl]=33$  mM, e)  $[HCl]=83$  mM,  $[KCl]=33$  mM。スケールバー:500 nm。

以上の結果から、金ナノ粒子の形状におよぼすHClおよびKCl濃度の効果を図6に示す。図6四角a)の濃度領域で、一辺100 nmのサイズのそろった三角板状粒子が得られ、TEMグリッド上で六角形状に2次元配列を示す。図6四角b)の濃度領域で、サイズが揃いもしくは切頭の三角板状粒子が得られた。 $[HCl]=150$  mM,  $[KCl]=120$  mMでは(図6 c)点)と三角板状、棒状および球状粒子の混合物が、 $[HCl]=300$  mM,  $[KCl]=33$  mMでは(図6 d)点)と棒状粒子が得られることがわかった。

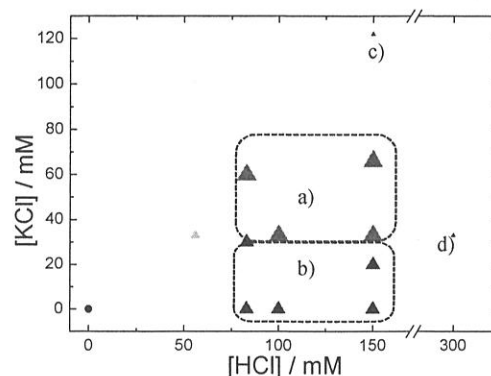


図6 光還元で得られた金ナノ粒子形状のHClおよびKCl濃度依存性

#### 4. まとめ

添加されたHCl濃度が150 mM以下では三角板状粒子の合成を促進するが、300 mMでは阻害することがわかった。80–150 mM HCl存在下で、KCl濃度が30 mM以下ではサイズのそろってないもしくは切頭三角板状粒子、33–80 mMではサイズのそろった三角板状粒子の形成が促進され、120 mMでは球状・三角板状・棒状粒子が得られる

ことがわかった。選択的に一辺100 nmの三角板状金ナノ粒子を合成するにはHClが150 mM、KClが33 ～ 66 mMの範囲になるようにすればよいことを見出した。

#### 参考文献

- 1) ed. by G. Schmid :Nanoparticles: From Theory to Application, WILEY-VCH (2004)
- 2) ed. by D. L. Feldheim, C. A. Foss, Jr.: Metal Nanoparticles: synthesis, characterization, and Applications, Marcel Dekker (2002)
- 3) Daniel, M.-C., D. Astruc: Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. *Chem. Rev.*, 104, 1, pp293-346 (2004)
- 4) K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, G. C. Schatz: The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment, *J. Phys. Chem. B*, 107, 3, pp668-677 (2003)
- 5) J. Nelayah, M. Kociak, O. Stéphan, F. J. G. de Abajo, M. Tencé, L. Henrar, D. Tavernier, I. Pastoriza-Santo, L. M. Liz-Marzán, C. Collie: Mapping surface plasmons on a single metallic nanoparticle, *Nature Physics* 3, 5, pp348 - 353 (2007)
- 6) K. Imura, H. Okamoto, M. K. Hossain, M. Kitajima: Near-field Imaging of Surface-enhanced Raman Active Sites in Aggregated Gold Nanoparticles, *Chem. Lett.* 35, 1, pp78-79 (2006)
- 7) M. Suzuki, Y. Niidome, Y. Kuwahara, N. Terasaki, K. Inoue, S. Yamada: Surface-Enhanced Nonresonance Raman Scattering from Size- and Morphology-Controlled Gold Nanoparticle Films, *J. Phys. Chem. B*, 108, 31, pp 11660–11665 (2004)
- 8) M. Takezaki, R. Kida, Y. Kato, T. Tominaga: Preparation of Triangular Gold Nanoparticles by Chemical and Photoreduction Methods. *Chem Lett.*, 38, 11, pp1022-1023 (2009)
- 9) D. V. Goia, E. Matijević: Tailoring the Particle Size of Monodispersed Colloidal Gold, *Colloids and Surfaces, A* 146, 1-3, pp139-152 (1999)
- 10) J. Gao, C. M. Bender, C. J. Murphy: Dependence of the Gold Nanorod Aspect Ratio on the Nature of the Directing Surfactant in Aqueous Solution, *Langmuir*, 19, 21, pp9065-9070 (2003)
- 11) N. Garg, C. Scholl, A. Mohanty, R. Jin: The Role of Bromide Ions in Seeding Growth of Au Nanorods, *Langmuir*, 26, 12, pp 10271-10276 (2010)
- 12) S. S. Shankar, S. Bhargava, M. Sastry: Synthesis of Gold Nanospheres and Nanotriangles by the Turkevich Approach, *J. Nanosci. Nanotech.*, 5, 10, pp 1721-1727 (2005)

# Effects of HCl and KCl on the Synthesis of Triangular Gold Nanoplates By Photoreduction Method

Makoto TAKEZAKI, Ryosuke KIDA and Toshihiro TOMINAGA

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

(Received September 30, 2011; accepted November 7, 2011)

The gold triangular nanoplates were prepared in the presence of hexadecyltrimethylammonium chloride (HTACl) by photoreduction of  $\text{HAuCl}_4$  in water. Effects of KCl and HCl were examined. Degassed aqueous solutions containing 2.1 mM ( $1 \text{ M} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ )  $\text{HAuCl}_4$ , 3.5 mM HTACl, 0-300 mM HCl and 0-120 mM KCl were irradiated by a 500 W high-pressure Hg lamp for 3 h at 35 °C. The triangular nanoplates were purified by centrifugation. The obtained particles were characterized by UV-vis spectroscopy and transmission electron microscopy. In the concentration range of  $[\text{HCl}] \leq 150 \text{ mM}$  and  $[\text{KCl}] \leq 80 \text{ mM}$ , HCl and KCl promote the formation of triangular gold nanoplates. At  $[\text{HCl}] = 300 \text{ mM}$  or  $[\text{KCl}] = 120 \text{ mM}$ , the triangular gold nanoplates were not formed. When the HCl concentration was 150 mM and the KCl concentration was 30 - 60 mM, triangular nanoplates having 100 nm side lengths were selectively obtained.

**Keywords:** gold nanoparticle; triangular; photoreduction; hydrochloric acid; potassium chloride.