

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 8 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K14203

研究課題名（和文）プラズモン吸収を利用する金属ナノ粒子の光化学的モルフォロジー制御

研究課題名（英文）Photochemical Morphology Control of Metal Nanoparticles Based on Their Plasmonic Absorption

研究代表者

平井 隆之（Hirai, Takayuki）

大阪大学・太陽エネルギー化学研究センター・教授

研究者番号：80208800

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,500,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、金・銀・銅をはじめとする金属ナノ粒子のサイズを「光」によって制御する新技術を開発した。光化学的に活性化する還元試薬を金属前駆体とともに溶液に加え、光照射により前駆体を還元して金属ナノ粒子を形成させる新方法を開発した。加えた還元試薬を金属ナノ粒子の凝集抑制剤としても機能させ、サイズおよび形状の制御された金属ナノ粒子を調製する新たな方法論を示した。

研究成果の概要（英文）：We have studied a new method for preparation of metal nanoparticles such as gold, silver, and copper by “light”. We successfully developed a new method consisting of photoirradiation of water containing metal precursors and photoresponsive reducing agent. In that, the added reducing agent behaves as a surface stabilizing agent that suppresses aggregation of the formed metal nanoparticles. The proposed method facilitates the formation of metal nanoparticles with tunable sizes and narrow size distributions.

研究分野：光触媒

キーワード：金属ナノ粒子 プラズモン 光化学 調製 サイズ制御 モルフォロジー 液相合成 金

1. 研究開始当初の背景

Au、Ag、Cuをはじめとする金属ナノ粒子は、バルク粒子とは異なる特異な機能を示す。これらの機能はナノ粒子のサイズに依存するため、サイズを正確に制御する方法が重要である。一般にナノ粒子合成は、金属前駆体と還元剤を加えた溶液を加熱処理することにより行う。しかしながら、この方法では生成した粒子が熱的に凝集してしまうため、目的のサイズの粒子を合成することは困難である。そのため、簡便な方法により、サイズ・形状の制御された金属ナノ粒子を合成する技術の開発はナノ粒子のプロセッシングにおける重要課題である。

2. 研究の目的

本研究では、金・銀・銅をはじめとする金属ナノ粒子のサイズを「光」によって制御する新技術を開発する。光化学的に活性化する還元試薬を金属前駆体とともに溶液に加え、光化学的な活性化により前駆体を還元することにより金属ナノ粒子を形成させる。加えた還元試薬を金属ナノ粒子の凝集抑制剤としても機能させ、サイズおよび形状の制御された金属ナノ粒子を調製する新技術を開発する。

3. 研究の方法

平成 27 年度は、アミノ基を修飾したスピロチオピラン分子を用いる金ナノ粒子の凝集/分散制御法を研究した。金ナノ粒子を含む水溶液にアミノ基修飾スピロチオピラン分子を加えると、硫黄原子の金表面への結合によりスピロ環が開環する。この際、正に帯電したインドリウム部位が生成することにより粒子表面で正電荷を帯びる。このため粒子同士の斥力が弱まり、凝集が進行する。粒子の凝集は加えるスピロチオピラン分子の量に依存するため、添加量を変えることによりサイズの異なる粒子を自在に合成することが可能である。また、生成した粒子の粒径分布は小さく、単分散粒子を合成できることが分かった。

平成 28 年度は、光照射により粒径の制御された金ナノ粒子を調製する新たな方法を開発した。クエン酸を含む水に塩化金酸を加えて室温下で紫外線を照射することにより、粒径の制御された金ナノ粒子を調製できることを見出した。本方法では、金ナノ粒子の熱的な二次凝集は起こらず、単分散な金ナノ粒子を調製できる。さらに、安息香酸を還元剤として用いる新たな金ナノ粒子合成法を開発した。この方法では、熱的な還元による金ナノ粒子の生成は一切進行しない。そのため、紫外線を照射した部分にだけ選択的に金ナノ粒子を生成させることが可能である。本方法では、単分散な金ナノ粒子を生成させることが可能であり、その粒径を安息香酸の添加量あるいは紫外線強度を変えることにより自在に変えることが可能であることを明

らかにした。

4. 研究成果

上述(3. 研究の目的)の課題は全て投稿論文として発表した。特に、平成 28 年度に研究した、クエン酸を還元剤および安定化剤として利用する金ナノ粒子の新規調製法の開発では、粒子の二次的な凝集を防ぐことが可能であり、新たな金属ナノ粒子調整法となる可能性がある。この重要な研究成果について以下に述べる。

金ナノ粒子(AuNPs)は、触媒から生体分野に至る様々な分野で幅広く利用されている。その性質はナノ粒子のサイズ、形状、分散性に大きく依存するため、それらのファクターを正確に制御する方法が極めて重要である。AuNPsの液相合成は、一般に、 $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ とクエン酸を含む水溶液を加熱攪拌することにより還元する「クエン酸熱還元法」により行われる。ところが本方法では、生成した AuNPs が熱的に活性化されることにより二次的に凝集し、多分散粒子を形成してしまう。したがって低温条件下で還元を進める方法を開発する必要がある。

本研究では、 $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ とクエン酸を含む水溶液に対して、室温下で紫外光(254 nm)を照射することにより還元する「クエン酸光還元法」を開発した。本方法では、生成した AuNPs の二次凝集を抑制することが可能であり、単分散な AuNPs を合成できることを明らかにした。

Figure 1a には、 $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.2 mM) とクエン酸(0.5 mM)を溶解させた水溶液を、暗所下、60 °C で攪拌した場合の吸収スペクトルの経時変化を示している。527 nm を極大とする AuNPs に特有の表面プラズモン(SPR)吸収が出現する。同時に 650 nm 以上の長波長域に粒子間プラズモンカップリングに由来する吸収が出現しており、この温度条件下では熱的な粒子同士の凝集が起こることが分かる。また、Figure 1b に示すように、得られた溶液の動的光散乱(DLS)測定により求めた AuNPs の粒径分布は、38 nm および 147 nm を極大とするバイモーダル形状をしており、生成した粒子の凝集が進行することが確認された。また、Figure 1c に示すように、透過型電子顕微鏡による観察によっても、AuNPs の凝集体が生成していることが確認された。また、Figure 1b に示すように、25 °C の条件下ではクエン酸は活性化されず、ほとんど AuNPs の生成は確認されない。ところが、40 °C 以上の温度ではいずれも凝集体の生成が確認された。したがって、従来のクエン酸「熱」還元法では、単分散 AuNPs の調製は困難であることが分かる。

一方、Figure 2a には、 $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ とクエン酸を溶解させた水を、室温下、紫外光(254 nm)を照射しながら測定した場合の吸収スペクトルの経時変化を示している。530 nm を極大とする SPR 吸収がこの場合にも確

認められ、AuNPsが生成することが分かる。一方、長波長域の吸収の増加は確認されず、生成した粒子の二次凝集は起こらないことが分かる。さらに、Figure 2b に示すように、DLS測定からも平均粒径46 nmの単分散なAuNPsが生成することが確認された。したがって、室温下での紫外光照射が単分散なAuNPsの液相合成に有効であることが分かる。また、Figure 2c に示すように、いずれの光照射時間においても単分散なAuNPsの生成が確認された。

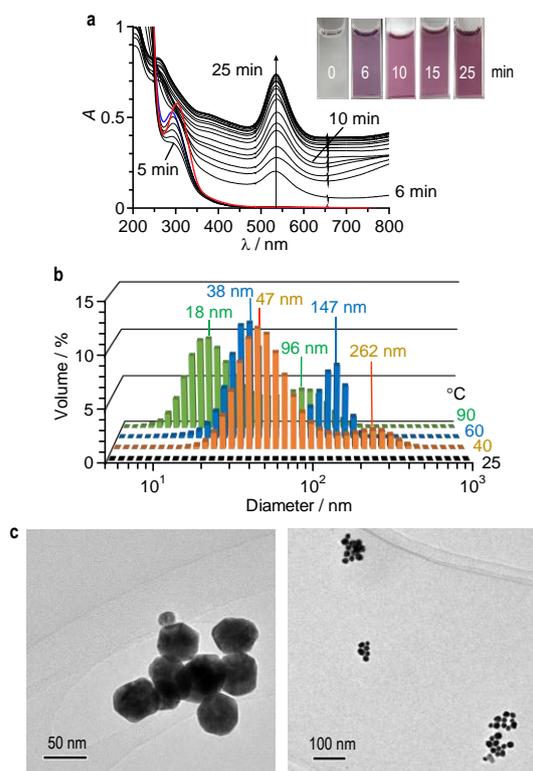


Figure 1. a) $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.2 mM)およびクエン酸 (0.5 mM)を含む水を60°C (暗所下)で攪拌した場合の吸収スペクトルの経時変化。b) 各温度条件下で調製したAuNPs溶液のDLS測定結果。c) 60°Cで調製したAuNPs溶液のTEM像。

熱的・光化学的いずれの方法でも、Au前駆体-クエン酸からなる錯体が形成される。これらの錯体が熱的あるいは光吸収により活性化されることによりAu(0)種が形成される。これらが凝集することによりAuNPsが形成されることになる。いずれの場合にも、生成したAuNPsはクエン酸により保護された状態にある。ところが、熱的な方法では、吸着したクエン酸種が脱離してしまう。そのため、粒子同士が凝集し、大きなサイズのAuNPsが生成することになる。一方、光化学的方法では、室温下での操作を行っている保護基の脱離は起こらず、粒子は安定化される。そのため粒子の二次凝集が抑制され単分散なAuNPsが生成する。

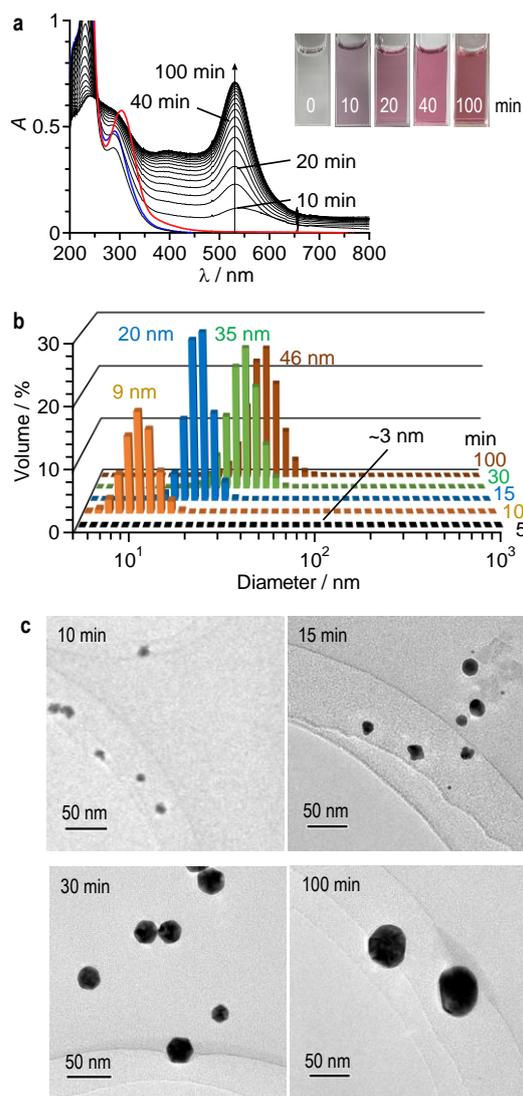


Figure 2. a) $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.2 mM)およびクエン酸 (0.5 mM)を含む水を25°Cで攪拌しながら254 nmの光を照射した場合の溶液の吸収スペクトルの経時変化。b) 各光照射時間で調製したAuNPs溶液のDLS測定結果。c) AuNPs溶液のTEM像。

本光還元法では、光強度ならびにクエン酸濃度を変えることにより、生成するAuNPsの粒径を制御することが可能である。Figure 3aには、照射する254 nmの単色光の光強度を変えてAuNPsを調製した場合の吸収スペクトルを示している。光強度の増加とともに吸光度の増加し始める時間が早くなることが分かる。これは、Au(0)種の生成速度が大きく、粒子の生成が促進されることによる。一方、Figure 3bに示すように、強度の増加にともない粒子サイズが小さくなることが分かる。これはAu(0)種が多量に生成することにより多数の結晶核が生成し、小さなサイズの粒子が生成することによる。したがって、本方法では、光強度により粒子サイズを変えることが可能であることが分かる。

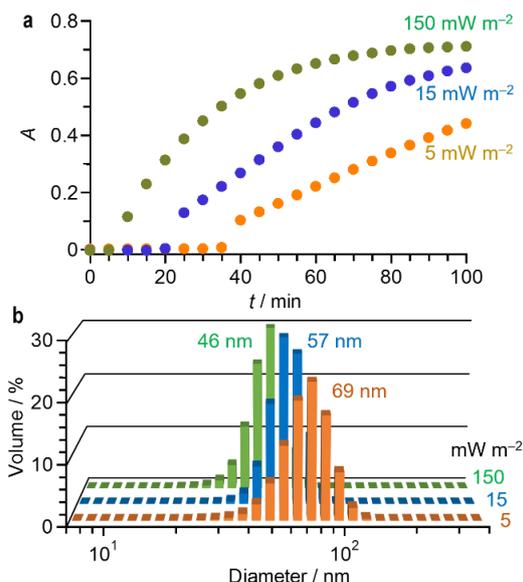


Figure 3. 254 nm の光強度を変えて AuNPs を調製した場合の溶液の a) 吸収スペクトルの経時変化および b) 調製した AuNPs 溶液の DLS 測定結果。

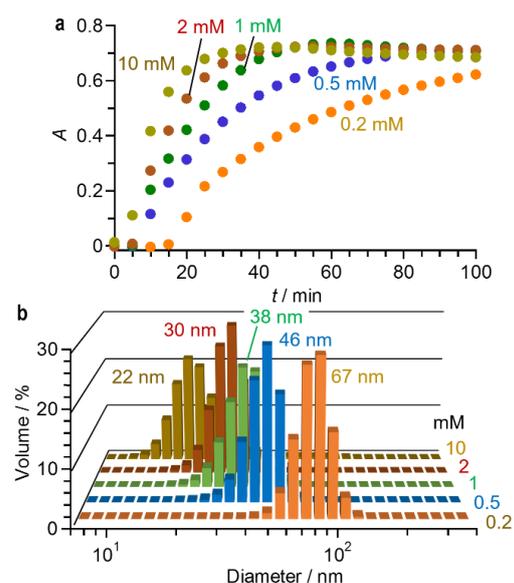


Figure 4. クエン酸濃度を変え、254 nm の光を照射しながら AuNPs を調製した場合の、溶液の a) 吸収スペクトルの経時変化および b) 調製した AuNPs 溶液の DLS 測定結果。

Figure 4a には、クエン酸濃度を変えて AuNPs を光化学的に合成した場合の溶液の吸収スペクトルの経時変化を示している。クエン酸濃度の増加とともに吸光度の増加が促進されることが分かる。これは、Au 前駆体-クエン酸錯体が多数生成することにより、Au(0)種の生成が促進されることによる。Figure 4b に示すように、クエン酸濃度の増加とともに小さなサイズの AuNPs が生成することが分かる。これは多数の結晶核が生成す

ることにより小さな AuNPs が生成しやすくなるためである。Figure 3 および Figure 4 いずれの場合ともに、凝集体の生成は確認されず単分散な AuNPs が生成することが分かった。したがって、本光化学的還元法は、室温下での操作によりサイズの整った AuNPs を調製する新たなナノテク技術になると考えられる。

まとめ

本研究では、Au 前駆体とクエン酸を含む水を、室温下で攪拌しながら紫外光を照射する簡便な方法により、単分散な AuNPs を調製する技術を開発した。本方法では、照射光強度ならびに還元剤濃度を変えることにより粒径を制御することが可能であり、粒径分布の狭い単分散な AuNPs を合成することが可能であった。本方法は、新たな金属ナノ粒子調整法の一つになりうると考えられる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

1. Yasuhiro Shiraishi, Haruki Tanaka, Hirokatsu Sakamoto, Satoshi Ichikawa, Takayuki Hirai, "Amino-Substituted Spirothiopyran as an Initiator for Self-Assembly of Gold Nanoparticles," *RSC Adv.*, 5(95), 77572-77580 (2015); DOI: 10.1039/C5RA14752B, 査読有
2. Yasuhiro Shiraishi, Haruki Tanaka, Hirokatsu Sakamoto, Satoshi Ichikawa, Takayuki Hirai, "Photoreductive Synthesis of Monodispersed Au Nanoparticles with Citric Acid as Reductant and Surface Stabilizing Reagent," *RSC Advances*, 7(11), 6187-6192 (2017); DOI: 10.1039/C6RA27771C, 査読有

[学会発表] (計 4 件)

1. Haruki Tanaka, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai, "アミノ基修飾スピロチオピランによる金ナノ粒子の凝集制御," 2015 年光化学討論会、2015 年 9 月 9 日、大阪市立大学、査読無
2. Haruki Tanaka, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai, "アミノ基修飾スピロチオピランによる金ナノ粒子の凝集制御," 第 96 回日本化学会春季年会、2016 年 3 月 26 日、同志社大学、査読無
3. Haruki Tanaka, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai, "クエン酸光還元法による単分散金ナノ粒子の室温合成," 2016 年光化学討論会、2016 年 9 月 6 日、東京大学、査読無
4. Haruki Tanaka, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai, "安息香酸を触媒および安定化剤とする単分散金ナノ粒子の光化学的合成," 第 97 回日本化学会春季年会、2017 年 3 月 17 日、慶応義塾大学、査読無

[その他]

ホームページ等

<http://www.cheng.es.osaka-u.ac.jp/hirai/lab/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

平井 隆之 (HIRAI TAKAYUKI)
大阪大学・太陽エネルギー化学研究センター・教授
研究者番号：80208800

(2) 研究分担者

白石 康浩 (SHIRAIISHI YASUHIRO)
大阪大学・太陽エネルギー化学研究センター・准教授
研究者番号：70343259