

# 超音波照射法による金ナノ粒子の合成

○御嶺 晶<sup>1</sup>、藏脇 淳一<sup>2</sup>

鹿児島大学大学院理工学研究科技術部<sup>1</sup>、鹿児島大学大学院理工学研究科生命化学専攻<sup>2</sup>

## 1. 緒言

金属のナノ粒子は、バルク材料とは異なる物理学的、化学的性質を示す。例えば、金はナノ粒子化することで赤色を呈し、ステンドグラスや薩摩切子の色材として用いられている。金属ナノ粒子は光電場により粒子表面の電子が振動・分極することで局在化したプラズモンが発生し、ある特定の波長の光と共鳴する。これを局在プラズモン共鳴といい、特に、金ナノ粒子は可視域に顕著な吸収ピークを示す。

今回の報告では、超音波照射法を用いて金ナノ粒子の合成を行った。超音波とは、振動数が 20 kHz 以上の音波のことである。水溶液に超音波を照射するとキャビテーションという現象が起き、瞬間的に高温・高圧の反応場が形成されラジカルが生成する。金イオンを含む溶液に超音波を照射すると、キャビテーションにより生成したラジカルが金イオンを還元し、金ナノ粒子が生成すると考えられている。この超音波照射法は、超音波の振動数や強度、外界の温度、溶媒など、多くの因子が影響を与えるため、これらの条件を検討する必要がある。今回は、使用する溶媒に着目し、水-アルコール混合溶媒系で実験を行ったので報告する。

## 2. 実験方法

金ナノ粒子の合成は、水 - 1-PrOH 2 成分混合溶媒系で行った。バイアルに塩化金酸水溶液と水、1-PrOH を入れ混合し、全量を 5 mL とした。このとき、塩化金酸の濃度が 1.0 mM となるように調製し、また、1-PrOH 濃度を変化させて実験を行った。この混合溶液に超音波 (38 kHz, 100 kW) を 25 °C で 1 時間照射し、超音波照射直後に、吸収スペクトルを測定した。

## 3. 結果と考察

Fig.1(a)に、異なる 1-PrOH 濃度の溶媒を用いて金イオンを含む溶液に超音波照射し、超音波照射直後に吸収スペクトルを測定した結果を示す。溶媒として 35 vol% 1-PrOH 水溶液を用いると、金ナノ粒子由来の吸収ピークが見られたが、水または 90 vol% 1-PrOH 水溶液を用いた場合では観測されなかった。また、超音波照射後、室温で混合溶液を放置し、経過時間ごとに吸収スペクトルを測定した。Fig.1(b)に、極大ピーク波長における吸光度をプロットした結果を示す。溶媒として、水と 90 vol% 1-PrOH 水溶液を使用した場合は、金ナノ粒子由来の吸収ピークが観測されず、超音波照射後に粒子生成、成長はみられなかった。溶媒に 35 vol% 1-PrOH 水溶液を使用した場合は、超音波照射後においても吸収ピークの吸光度が増大し、粒子成長していることがわかった。つまり、溶媒が水や 90 vol% 1-PrOH 水溶液の系では、金イオンが還元されず核生成にいたっていないことがわかる。

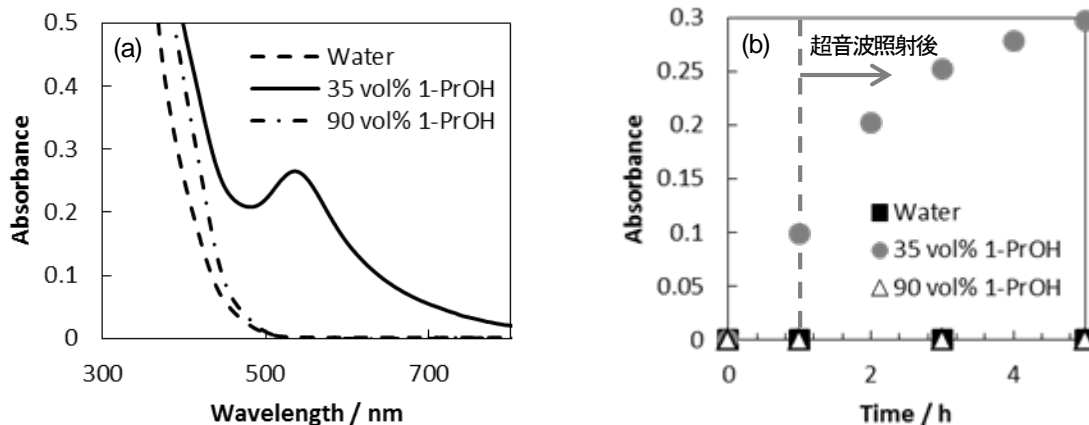


Fig.1 (a) 超音波照射後の溶液の吸収スペクトル、(b) 超音波照射後の経過時間ごとの吸収ピーク波長における吸光度

次に、超音波照射前に塩化金酸を添加した場合と超音波照射後に添加した場合の金ナノ粒子の生成量を比較した。溶媒は35 vol% 1-PrOH 水溶液を用いた。それぞれ超音波照射前と後に塩化金酸を添加し、超音波照射直後に吸収スペクトルを測定した結果を Fig.2(a)に示す。超音波照射前に塩化金酸を添加し、金イオンを含む溶液に超音波を照射した場合には、金ナノ粒子由来のプラズモンピークが観測された。しかし、1-PrOH 水溶液に超音波を照射し、超音波照射直後に塩化金酸を添加した場合には、プラズモンピークは現れなかった。さらに、超音波照射後に室温で溶液を放置し、経過時間ごとに吸収スペクトルを測定した。Fig.2(b)に、極大吸収波長における吸光度をプロットした結果を示す。超音波照射前に塩化金酸を加えたときは、時間が経過すると金ナノ粒子由来の極大ピークの吸光度は増大していったが、超音波照射後に加えた場合には吸収ピークは見られなかった。水-アルコール混合溶媒系に超音波照射することで生成したアルコール由来の物質（例えばアルデヒドなど）が金イオンを還元することにより金ナノ粒子が生成したのではなく、超音波照射により発生したラジカル種が金イオンと反応し、金ナノ粒子が合成されることが予測される。

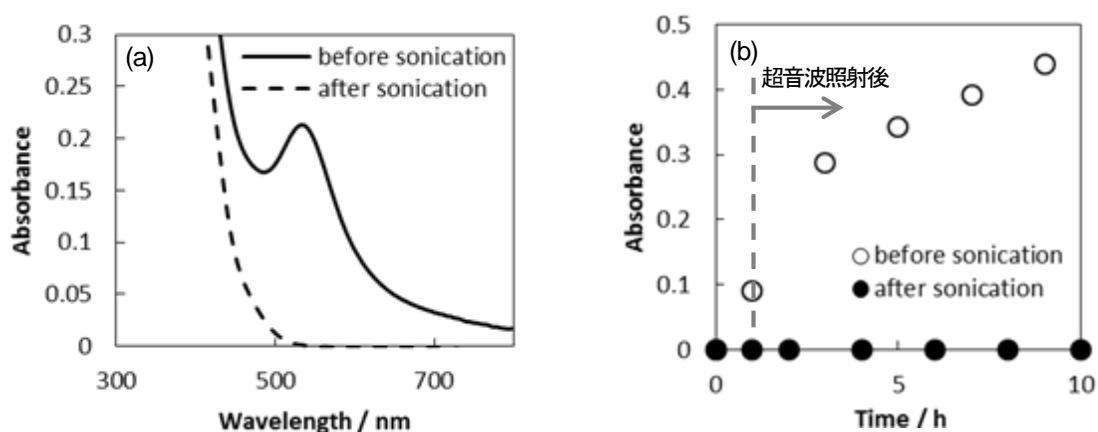


Fig.2 (a) 超音波照射前または後に塩化金酸を添加した溶液の吸収スペクトル、  
(b) 超音波照射前または後に塩化金酸を添加した溶液の吸収ピーク波長における吸光度

さらに、溶媒の1-PrOH濃度を0~90 vol%で変化させて超音波照射を行い、吸収スペクトルを測定した。Fig.3には、それぞれの1-PrOH濃度に対して、極大ピーク波長における吸光度をプロットした結果を示す。1-PrOH濃度が10 vol%から35 vol%に増加すると吸光度も増大したが、35 vol%を境に、1-PrOH濃度が増大すると吸光度は減少し、金ナノ粒子の生成に溶媒の1-PrOH濃度が影響を与えることがわかった。

Fig.4には、溶媒として、35 vol% 1-PrOH水溶液を用い合成した金ナノ粒子のSEM画像を示す。SEM画像より、粒径を算出したところ、平均 $24 \pm 7$  nmであった。

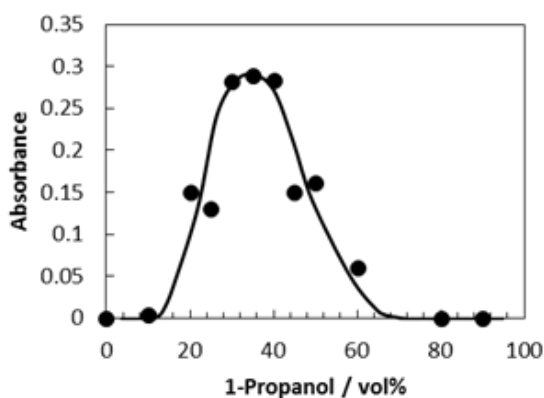


Fig.3 異なる1-PrOH濃度で調製した金コロイド溶液の吸光度

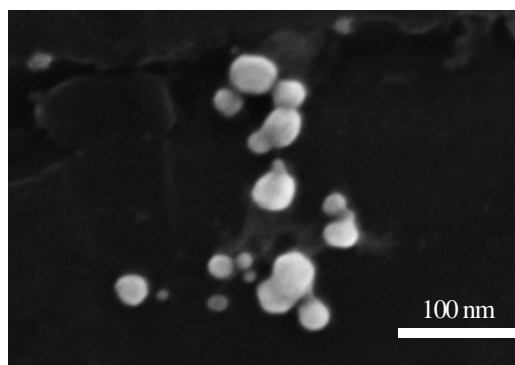


Fig.4 35 vol% 1-PrOHの溶媒で合成した金ナノ粒子のSEM画像