

pH シフト法によるクエン酸還元単分散 Au ナノ粒子のサイズ制御

(千葉大院融合) ○下形貴宣・大川祐輔・柴史之

【緒言】

Au ナノ粒子は、光学素子やセンサー、バイオメディカル分野等への応用が期待される機能性材料である。Au ナノ粒子の光学的・電子的性質は粒子サイズに依存するので、粒子サイズ制御は重要な課題である。クエン酸還元法¹⁾は、クエン酸イオンが還元剤および保護剤として機能することで、単分散性の良好な Au ナノ粒子を生成する。一方、10 nm 以下の粒子合成には、通常、タンニン酸²⁾等の粒径制御剤が併用される。本研究では、一般的に用いられるクエン酸ナトリウム (Na_3Cit) に代えてクエン酸 (H_3Cit) を使い、 H_3Cit を HAuCl_4 に添加後、 NaOH で中和することで、10 nm 以下の単分散金ナノ粒子が生成することを見出したので報告する。

【実験】

攪拌・還流条件下の沸騰蒸留水 48 mL に、 HAuCl_4 (0.05 mol/L) を 0.75 mL 加えた。10 分後、1.0 mL の H_3Cit 水溶液 (0.175 mol/L) をメカニカルピペットで瞬時に添加した。 Δt 秒後、0.525 mL の NaOH 水溶液 (1.0 mol/L) を同様に加え、15 分間反応させた。添加した H_3Cit と NaOH のモル比は 1:3 であり、中和後は Na_3Cit 添加と同じ組成である。得られた Au ナノ粒子は透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察し、サイズを測定した。

【結果】

HAuCl_4 に Na_3Cit を添加すると、溶液の色は約 15 s かけて淡黄色から無色透明まで変化し、その後すぐに赤紫色へと変色をはじめた。 $\Delta t \leq 15$ s の条件において、 NaOH を添加すると、溶液はただちに青紫色に変化し、その後ゆっくりと赤紫色へと変化した。また NaOH 添加により生じる青紫色は、 Δt が長いほど濃かった。Fig. 1 に $\Delta t = 0$ および 5 s のときに得られた金ナノ粒子の TEM 写真を示した。 Na_3Cit 添加と等価である前者に対し、 $\Delta t = 5$ s では明らかに小さな単分散 Au ナノ粒子が生成していることがわかる。Fig. 2 は生成した Au ナノ粒子のサイズと Δt の関係であり、エラーバーは ± 1 標準偏差を示している。 $\Delta t \leq 5$ s の領域では、 Δt が長いほど粒子サイズが減少し、これ以上 Δt を延ばしてもサイズ変化はあまりなかった。 Δt の制御のみで単分散性を維持したまま Au ナノ粒子のサイズが変化することは興味深い。

【参考文献】

- 1) J. Turkevich et al., *Discuss. Faraday Soc.*, **11**, 55 (1951).
- 2) H. Mühlpfordt, *Experimentia*, **38**, 1127 (1982).

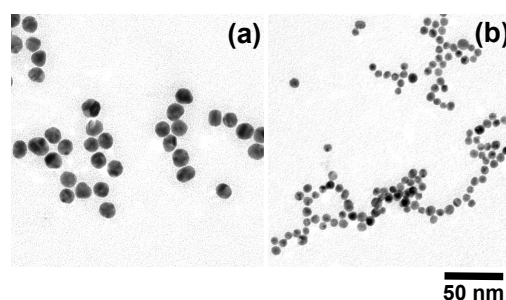


Fig. 1 TEM images of Au nanoparticles by the pH-shifting procedure at (a) $\Delta t = 0$ s and (b) $\Delta t = 5$ s.

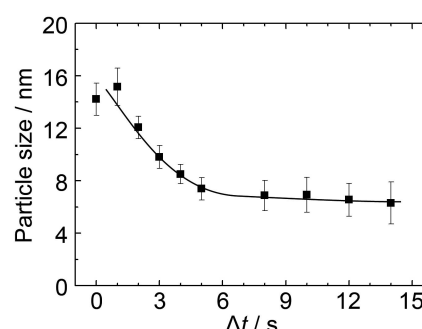


Fig.2 Dependence particle size on Δt .

Size Control of Monodisperse Au Nanoparticles Prepared by Citric Acid Reduction with a pH-shifting Procedure

T. SHIMOOGATA, Y. OKAWA, F. SHIBA (Chiba Univ., shiba@faculty.chiba-u.jp)

Preparation procedure was investigated to obtain small size of monodisperse Au nanoparticles by citrate reduction system. Instead of sodium citrate, citrate acid solution was introduced in a boiling HAuCl_4 solution, followed by addition of NaOH after a certain interval time, Δt , to neutralize the reacting solution. The size of Au nanoparticles decreased by changing Δt as from 15 nm at $\Delta t = 1$ s to 6 nm at $\Delta t = 14$ s.