

気液界面への放電を利用した金ナノ粒子の合成

(九州大工*、九州大院総理工**)

廣渡祐子*、○古屋謙治**、吉永大知**、石岡寿雄**、原田明**

【序論】金ナノ粒子は特異的な光学および電気的性質、触媒活性、生体適合性を有しており、その応用に関して数多くの研究が行われている。様々な製法も試みられているが、三角形や六角形のナノプレートやナノロッドを生成するためには、界面活性剤やポリマーのような保護剤を反応溶液に加えることが必須であると考えられている。

グロー放電電解法(Glow Discharge Electrolysis; GDE)はあまり知られていないが、1887年以來の長い歴史をもつ[1]。GDE法では、一方の電極を電解質溶液表面の上方に、他方を溶液中に設置し、 $3.3 \times (10^3 - 10^4)$ Paに減圧した状態で、溶液表面と、その上方に設置された電極間にグロー放電を発生させる。放電によって気相中に生成された荷電粒子は、電場勾配により溶液表面に向かって加速され、溶媒分子と衝突して、通常の溶液中の電気分解では生成しないようなラジカルやイオン、励起種を発生させる。これまでGDE法を用いて、種々の水溶液中における過酸化水素の生成や、液体アンモニア中のヒドラジンの生成が報告されている[1]。しかしながらこの方法の応用は今日まで非常に限られている。

本報告では、保護剤を一切添加しない HAuCl_4 水溶液表面への大気圧放電によって、三角形や六角形のナノプレートやナノロッドが生成することを示す[2]。この実験法はGDE法と非常に似ている。ただし、電気分解ではなく、結晶もしくは核形成を促進しており、また、放電状態は一般的なグロー放電とは異なる。そこで、本実験法をDICRES法(Discharge-Induced Chemical REaction in Solution)と呼ぶことにする。

【実験】図1に実験装置の概略図を示す。銅の陽極を水溶液表面の1–2 mm上方に設置し、銅の陰極は接地して水溶液中に浸した。電極間に直流高電圧を印加し、電流を50 mAに制限して放電させた。電圧は電極の設置位置や放電時間に依存していたが、約1 kVであった。実験には0.33 mMの HAuCl_4 水溶液と、0.33 mM HAuCl_4 /1.33 mM NaHCO_3 水溶液を用いた。生成した金ナノ粒子の透過電子顕微鏡(TEM)像と制限視野電子線回折(SAED)像を測定した。

【結果と考察】放電による金ナノ粒子の生成に伴って、わずかに淡い黄色の溶液が赤く色づいてくる。図2(a)と(b)はそれぞれ、放電時間14秒と10分後に採取した金ナノ粒子のTEM像である。球状の粒子に混ざって、六角形や三角形、棒状の粒子が明確に観測されている。三角形粒子のSEAD像を図1(c)に示す。回折像の対称性とスポットの間隔から、この粒子が金の単結晶であり、{111}面に垂直に電子が入射していることがわかる。入江ら[3]は最近、 $\text{HAuCl}_4/\text{KCl}$ /ゼラチン水溶液の水中パルス放電によって金ナノ粒子が生成することを報告している。しかしながら、観測された金ナノ粒子は直径約10 nmの球状粒子だけであった。

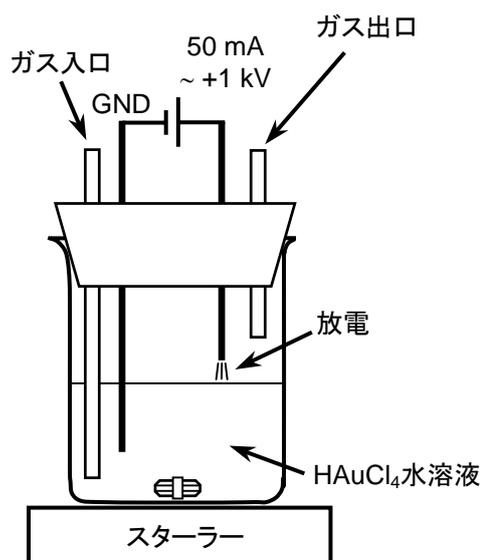


図1. 実験装置の概略図

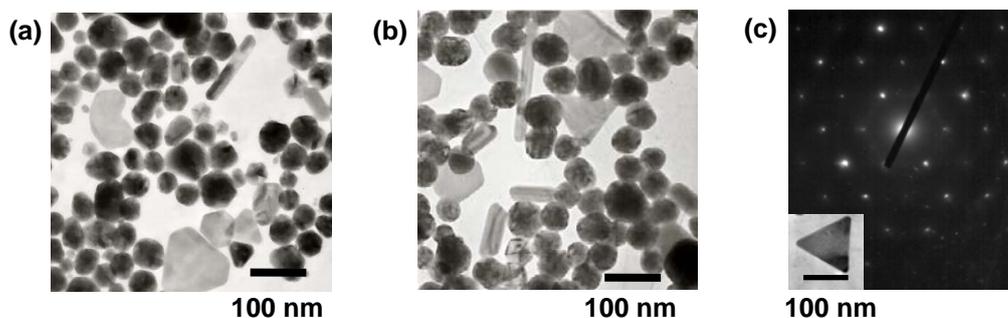


図2. $\text{HAuCl}_4/\text{NaHCO}_3$ 水溶液を大気中で放電して得られた金ナノ粒子のTEM像。放電時間は、(a) 14秒、(b) 10分である。(c) 三角形の金ナノプレートのTEM像(左下)とSEAD像。

図 1(a)と(b)を比較すると、六角形や三角形の金ナノプレートやナノロッドの大きさはあまり変わらないのに対し、球状の金ナノ粒子の大きさは、放電時間の短い図 1(a)の方が明らかに小さい。このことは、金ナノプレートや金ナノロッドの成長速度が、球状の金ナノ粒子の成長速度に比べてずっと速いことを示している。

Yangら[4]は、 $\text{HAuCl}_4/\text{NaHCO}_3$ 水溶液にX線を照射することにより、直径 5–10 nmの金ナノ粒子が生成することを報告している。彼らの報告においても、観測されているのは球状の金ナノ粒子のみである。荷電粒子や光子と溶媒分子との衝突によって溶媒分子が分解し、発生した活性な化学種によって反応が起こる点において、GDE法と放射線化学における反応機構は類似している[1]。気液界面を利用したDICRES法では、X線照射では困難な結晶化が促進されている。

金ナノプレートやナノロッドの生成機構に関する詳細な情報を得るために、いくつかの異なる条件下で実験を行った。まず、U 字管の口に電極を一つずつ設置し、溶液をかき混ぜずに放電してみた。すると、放電している陽極側の気液界面付近のみ赤く色づいた。陰極側では電極付近で溶液が沸騰するが、色はまったく変化しなかった。第 2 に、電極材料を金に換えて実験を行ったが、銅の場合と同様に溶液は色づいた。第 3 に、あらかじめ化学還元法によって生成しておいた金コロイド溶液(粒子径 10–20 nm)に放電実験を行い、TEM 像を観測したところ、粒子の凝集が観測されたのみで、ナノプレートやナノロッドは観測されなかった。最後に、アルゴンや窒素雰囲気中で溶液をかき混ぜずに DICRES 実験を行ったところ、大気中での実験と同様に金ナノ粒子が生成した。特に、気液界面付近に生成した粒子のみの TEM 像を観測したところ、図 3 に示すように、ナノプレートの割合が多かった。

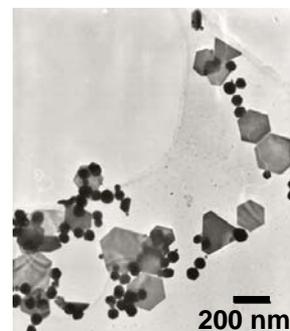


図 3. Ar雰囲気下における HAuCl_4 水溶液の 1 分間放電で気液界面付近に生成した金ナノ粒子の TEM 像

以上の実験結果から判断して、気液界面を利用したDICRES法による金ナノ粒子の成長モデルは次のように考えられる(図4参照)。(1) 放電によって気相中に生成した陽イオンは気液界面に向かって加速され、溶媒である水分子と衝突し、化学的に活性なHラジカルやOHラジカル、およびそれらの陽イオンが生成される。(2) 水溶液中では AuCl_4^- として存在している Au^{3+} イオンは、Hラジカルによって0価まで還元される。この還元機構は、X線照射や水中パルス放電によって誘起される Au^{3+} の還元機構と同じである。(3) 金ナノプレートやナノロッドは水溶液表面においてのみ急速に成長する。ある程度の大きさに成長すると、重力のせいで溶液中に沈んでしまい、成長が止まる。(4) 球状の金ナノ粒子は、バルク溶液中でゆっくりと成長する。球状粒子の成長機構は、X線照射や水中パルス放電におけるそれと同じである。

以上のように、金ナノプレートやナノロッドの成長には、気液界面が反応場として重要な役割を演じている。本実験方法は、簡単かつ迅速なナノ結晶合成法として期待できる。

なお、二酸化炭素雰囲気中で同様の実験を行ったところ、粒子の成長が大きく抑制され、粒径は 10–20 nmにとどまったことを記しておく。

【謝辞】本研究を行うにあたり数多くの有益な助言をいただいた、九州大学先端物質化学研究所の辻正治教授および辻剛志助教に感謝いたします。また、TEM 像や SAED 像の測定につきましては、同研究所研究支援センターの梅津光孝氏と田中雄氏にお世話になりました。本研究の一部は核融合化学研究所の支援(No. NIFS06KOAP014)を受けて行いました。

【参考文献】

1. A. Hickling, in *Modern Aspects of Electrochemistry*, ed. by J. O'M. Bockris, B. E. Conway, Butterworths, London, Vol. 6, pp.329–373 (1971), and references therein.
2. K. Furuya, Y. Hirowatari, T. Ishioka, and A. Harata, *Chem. Lett.* 36 (9) (2007) in press.
3. K. Irie, M. Oda, T. Ishizaki, N. Saito, O. Takai, The 24th Symposium on Plasma Processing (SPP-24), Osaka, Japan, January, 2007, Proceedings, No.A1-02.
4. Y.-C. Yang, C.-H. Wang, Y.-K. Hwu, J.-H. Je, *Mater. Chem. Phys.*, 100 (2006) 72.

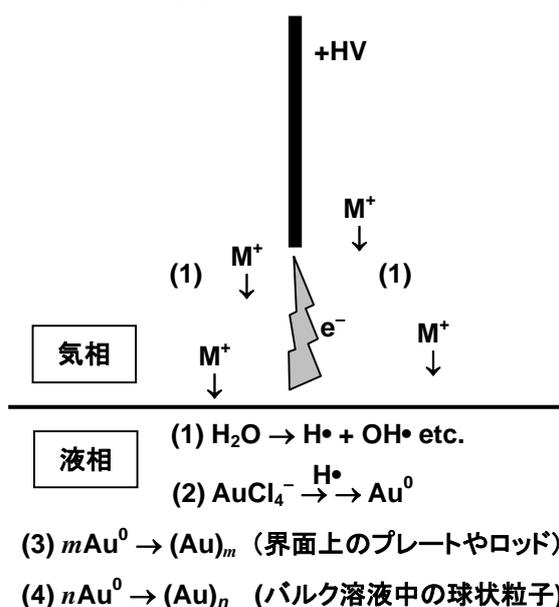


図4. 気液界面を利用したDICRES法による金ナノ粒子の成長モデル