

# 安全かつ環境にやさしい方法で 金ナノ粒子の原料を作製する技術

工学院大学 教育推進機構 基礎・教養科

助教 大家 溪

(共同研究者：教授 高見 知秀)

令和2年12月3日

# 技術の概要

- ◆ 金ナノ粒子は有機太陽電池・導電材料・触媒・芸術など、多様な分野で使用されている
- ◆ 従来は王水や塩酸などの強酸を用いて金を溶解させて金塩素酸を得て、それを原料にして金ナノ粒子を生成していた
- ◆ 本技術は、王水などの危険な試薬を用いずに、アルカリハライド溶液中で金を交流電気分解することにより、安全かつ低環境負荷で金塩素酸（塩化金酸）を作製できる
- ◆ 作製した金塩素酸から、金ナノ粒子を生成できる

# 金ナノ粒子の生成方法と問題の解決

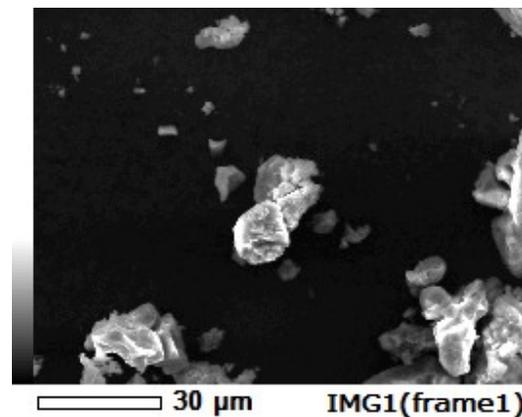
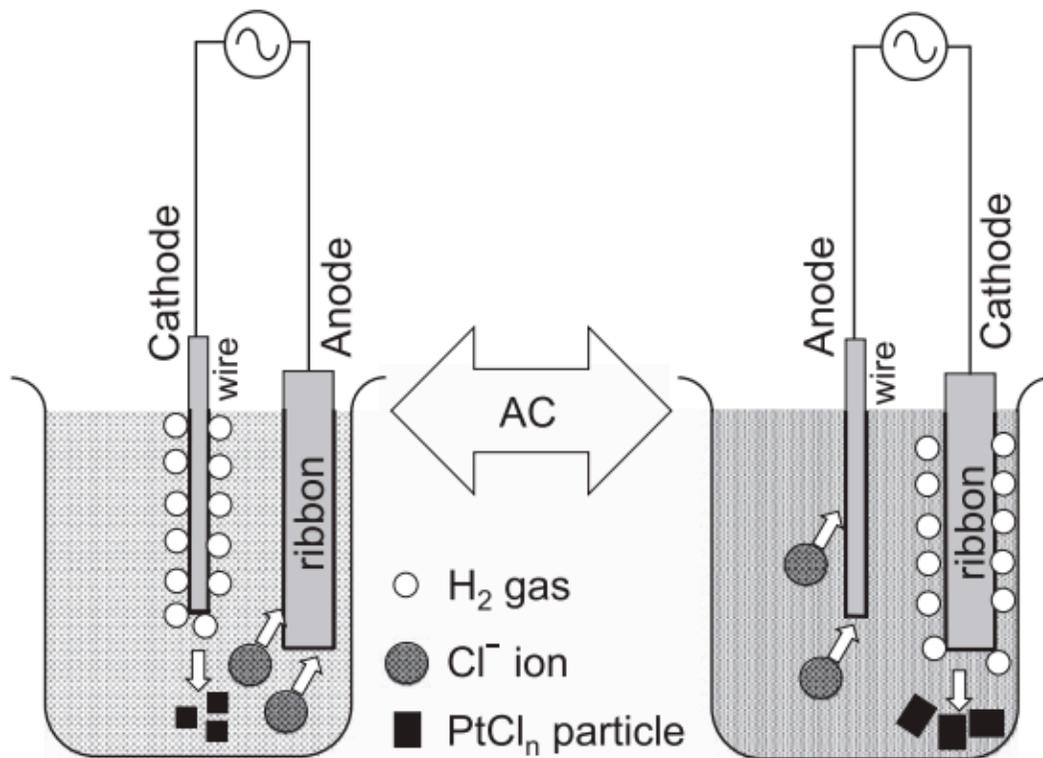
- 金ナノ粒子：  
有機太陽電池・導電材料・触媒 様々な分野で利用
- 金ナノ粒子の製造方法：  
金を王水で溶解  
→ 塩化金酸を生成  
→ 塩化金酸から金ナノ粒子を作製

工業レベルで量産するためには  
安全で安価かつ簡便な方法が必要

# 着想に至った経緯

## 交流電解研磨による白金ナノ粒子の生成

- 高見らはKCl溶液を用いて、白金線を交流電解研磨することにより、安全かつ簡便に白金ナノ粒子を得ることに成功



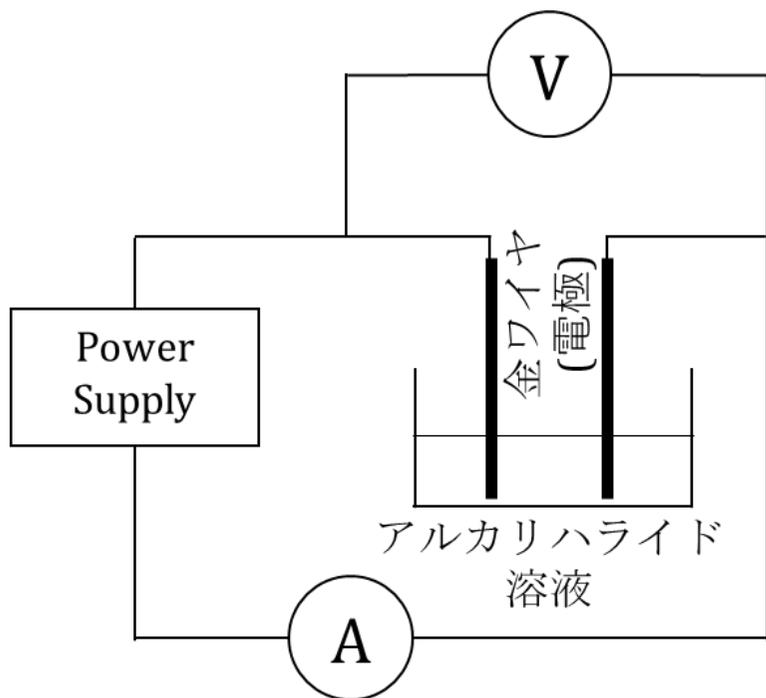
塩化白金微粒子のSEM像

T. Takami, et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50**, SIIC05 (2019)

この技術を応用して金線を交流電解研磨することで、金ナノ粒子を作製できないか

# 実験のセットアップ

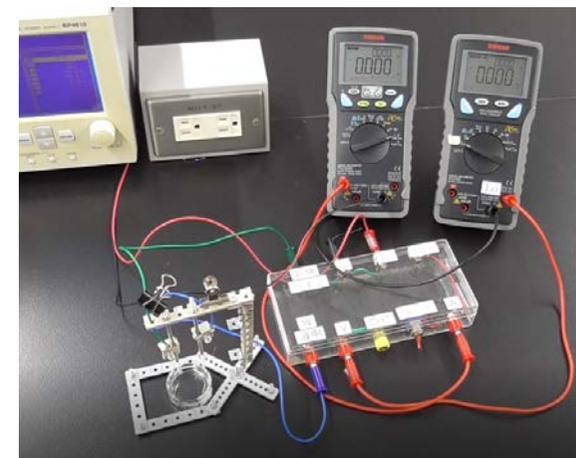
- 電解液: 1.5 M KCl水溶液
- 微粒子の保護: ポリビニルピロリドン  $1.6 \times 10^{-3}$  mol/L
- 交流電解研磨後、得られた溶液の吸収スペクトルを測定



装置の模式図

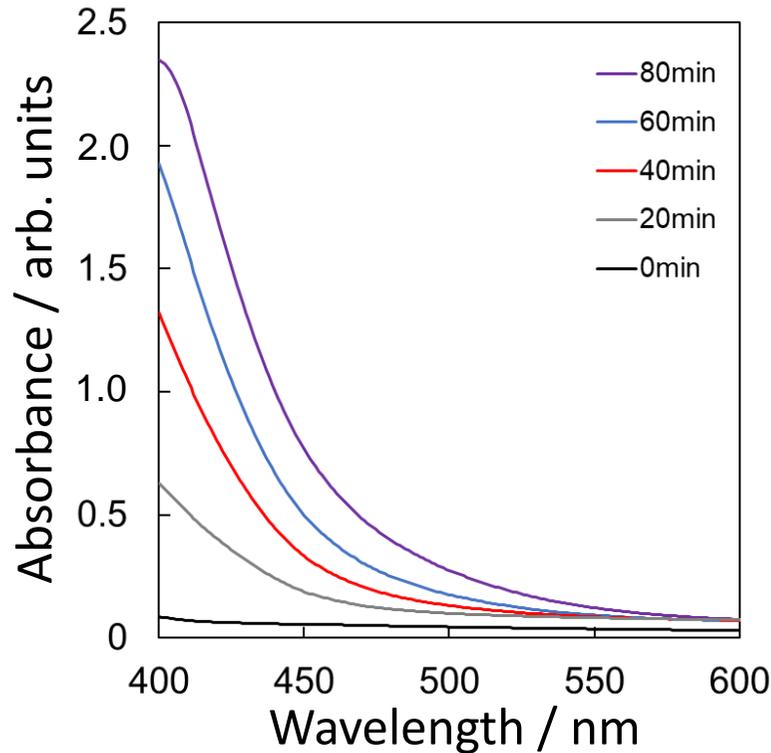


ファンクションジェネレータ (上) と  
パワーサプライ (下)

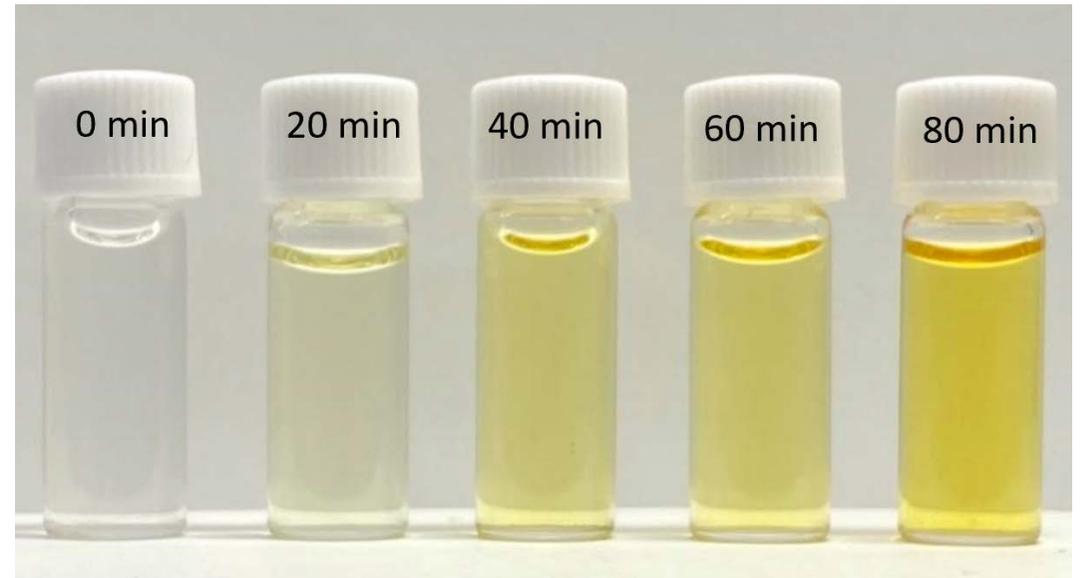


配線の様子

# 金線を交流電解研磨して生成した溶液の 吸収スペクトル(1)



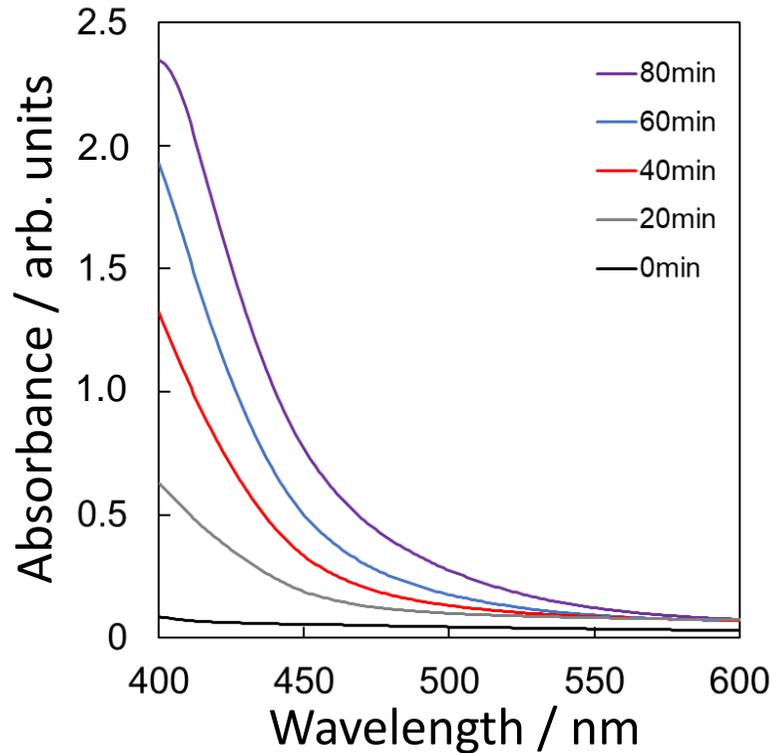
得られた溶液の吸収スペクトル



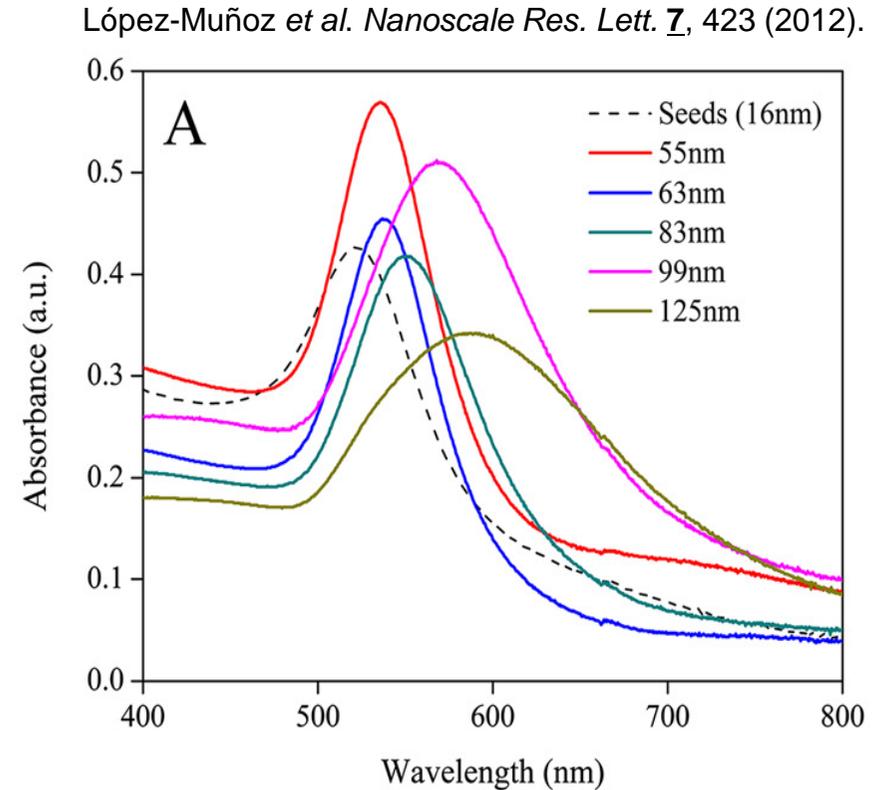
電解研磨後の溶液  
研磨時間が長いほど濃い色

400から500 nmの吸収により溶液は補色の黄色を呈していた

# 金線を交流電解研磨して生成した溶液の 吸収スペクトル(2)



得られた溶液の吸収スペクトル  
(※6枚目スライドと同じデータ)



金ナノ粒子の吸収スペクトル

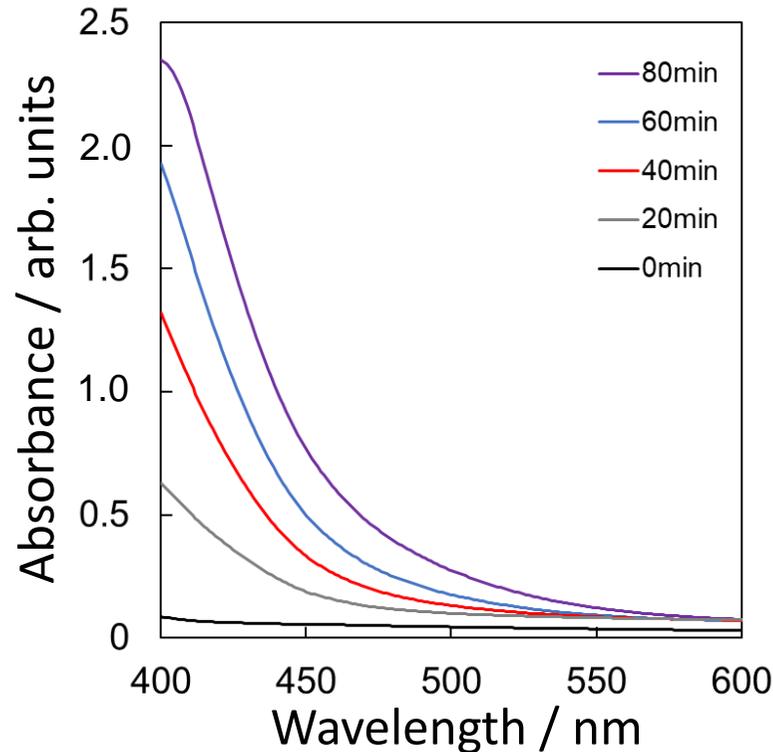
本来金ナノ粒子の吸収スペクトルは500から600 nmの間にピークを持つ



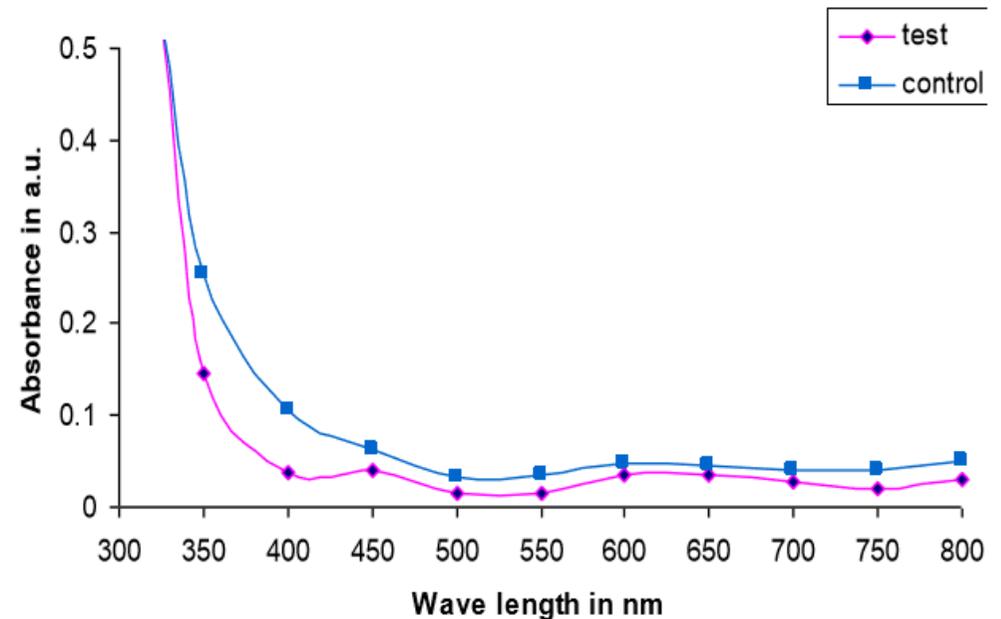
得られた溶液中に金ナノ粒子は含まれていない

# 金線を交流電解研磨して生成した溶液の 吸収スペクトル(3)

S. S. Waghmare *et al.*, African J. Microbiol. Res., 8, 138 (2014)



得られた溶液の吸収スペクトル  
(※6,7枚目スライドと同じデータ)



塩化金酸の吸収スペクトル

溶液が黄色であることと吸収スペクトルより  
溶液中には塩化金酸が含まれていると考察した

# 塩化金酸から金ナノ粒子を生成する方法

Turkevich法: 塩化金酸からクエン酸( $C_6H_8O_7$ )を用いて  
金ナノ粒子を生成

J. Turkevich *et al.*,  
*Discuss. Faraday Soc.* 11, 58 (1951).

## 実験方法

イオン交換水10 mLにクエン酸 $5.0 \times 10^{-5}$  mol/L溶かし、沸騰



電解研磨後の溶液3 mLを加えて再加熱

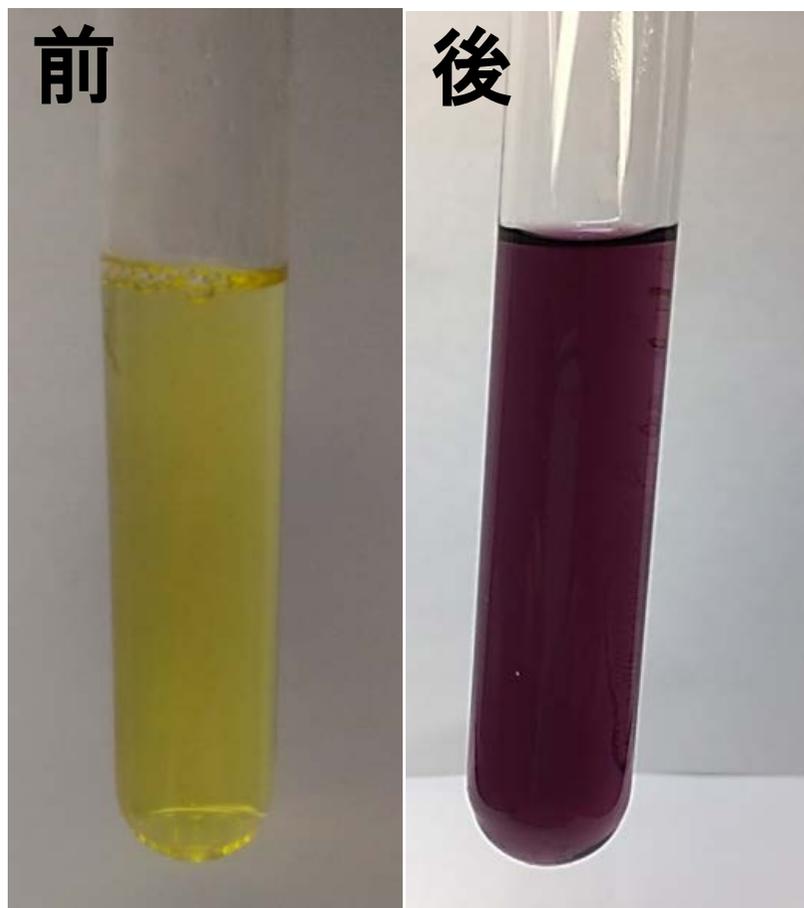


溶液の色の変化を確認

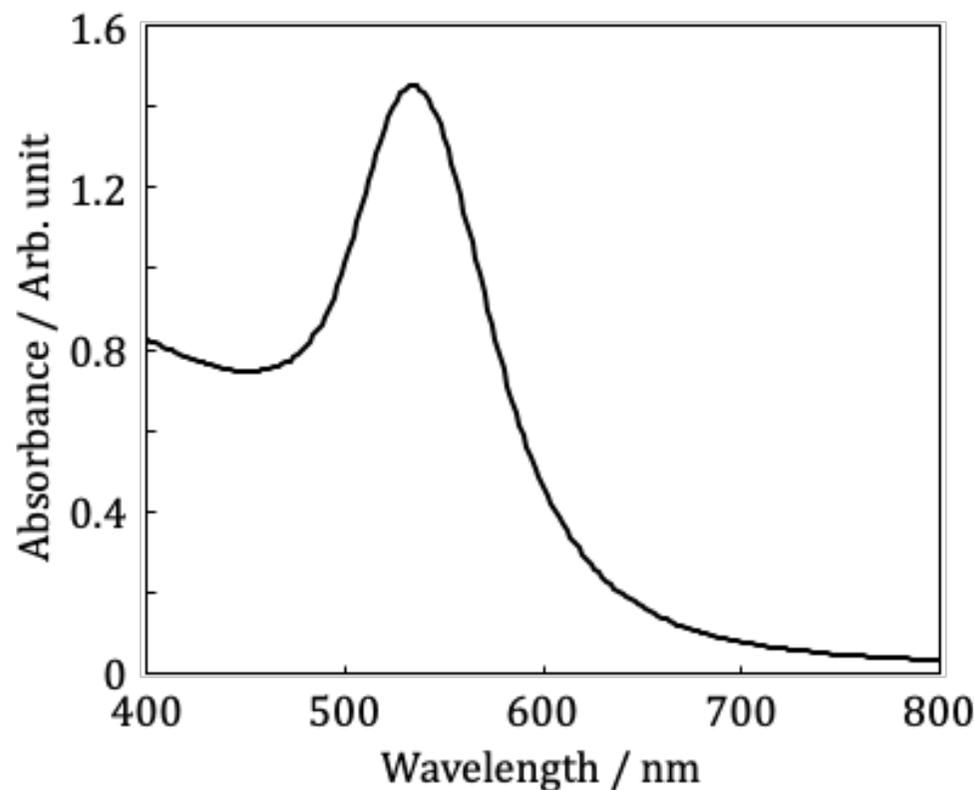


溶液の吸収スペクトルを測定

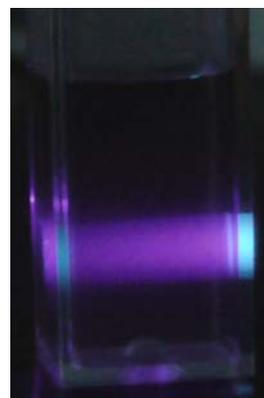
# Turkevich法で前後の溶液の変化



Turkevich法前後の溶液の様子



Turkevich法後の溶液の吸収スペクトル

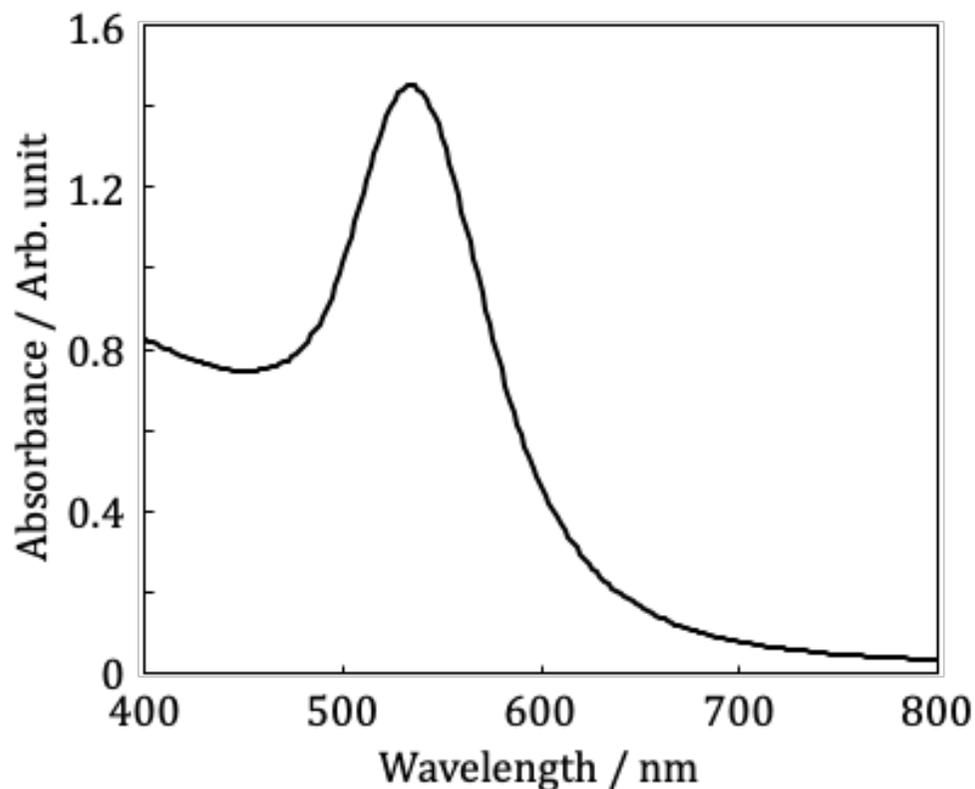


Turkevich法後の溶液にレーザー光を照射

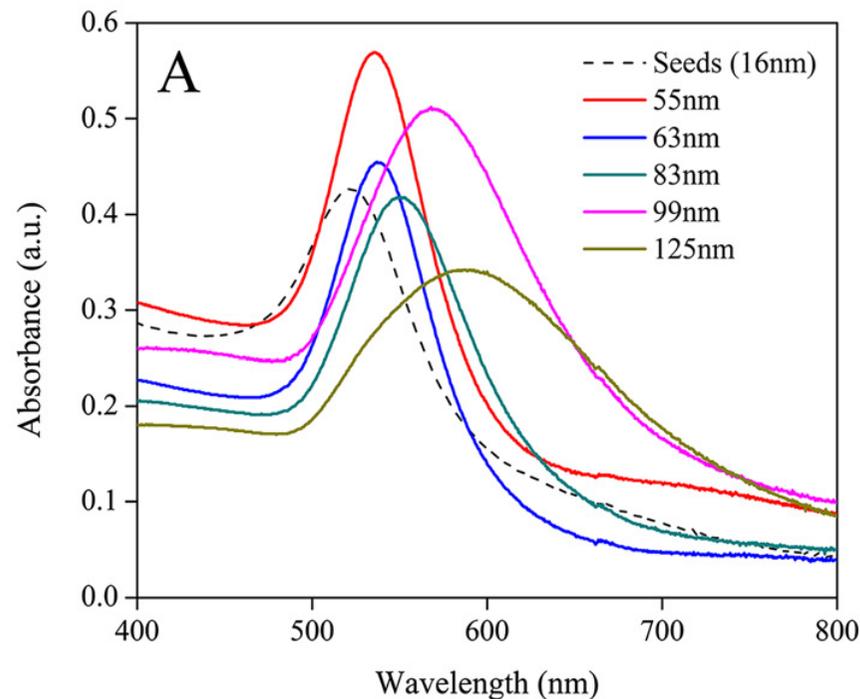


チンダル現象を確認できた

# Turkevich法で生成した溶液と、 既報の金ナノ粒子の吸収スペクトルの比較



López-Muñoz et al. *Nanoscale Res. Lett.* **7**, 423 (2012).



金ナノ粒子の吸収スペクトル

Turkevich法後の溶液の吸収スペクトル  
(※11枚目スライドと同じデータ)

- ・既報の金ナノ粒子の吸収スペクトルと類似のスペクトルが得られた

# 金ナノ粒子の同定

## 同定方法

電界放出型走査電子顕微鏡-エネルギー分散型X線分光装置  
(SEM-EDS:JEOL, JSM-7800 F prime)

- EDS分析

透過型電子顕微鏡(TEM:JEOL, JEM-2010)

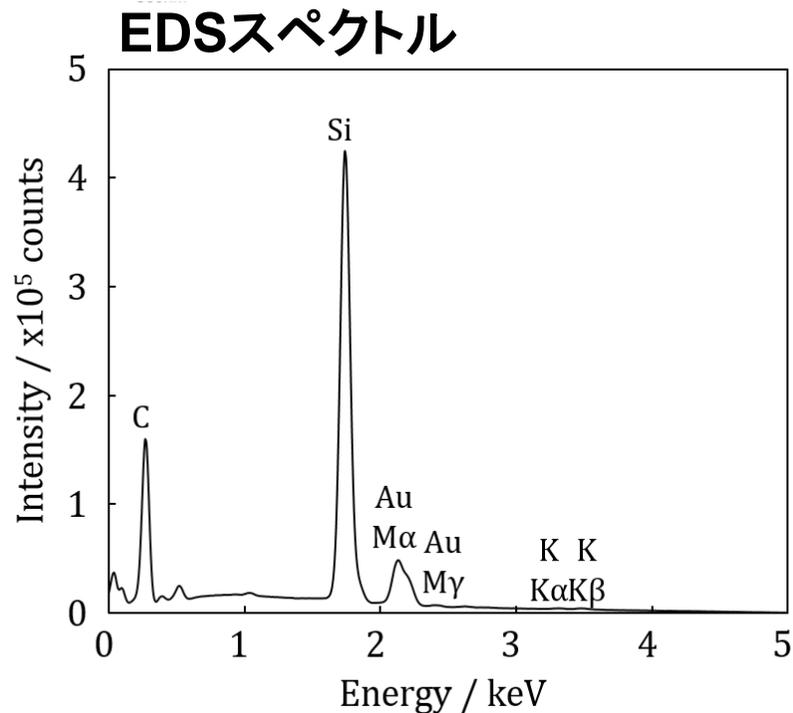
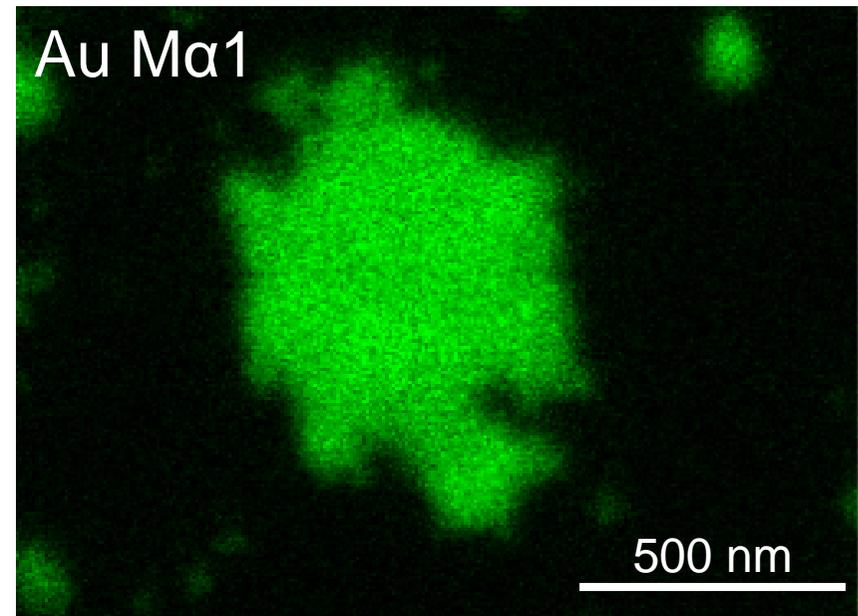
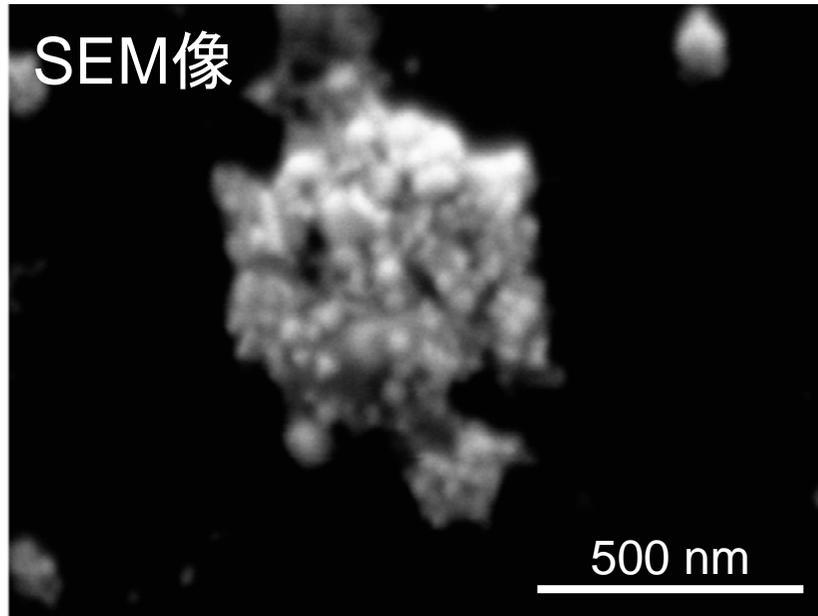
- 顕微鏡像
- 電子回折図形

真空装置内が汚染する恐れ



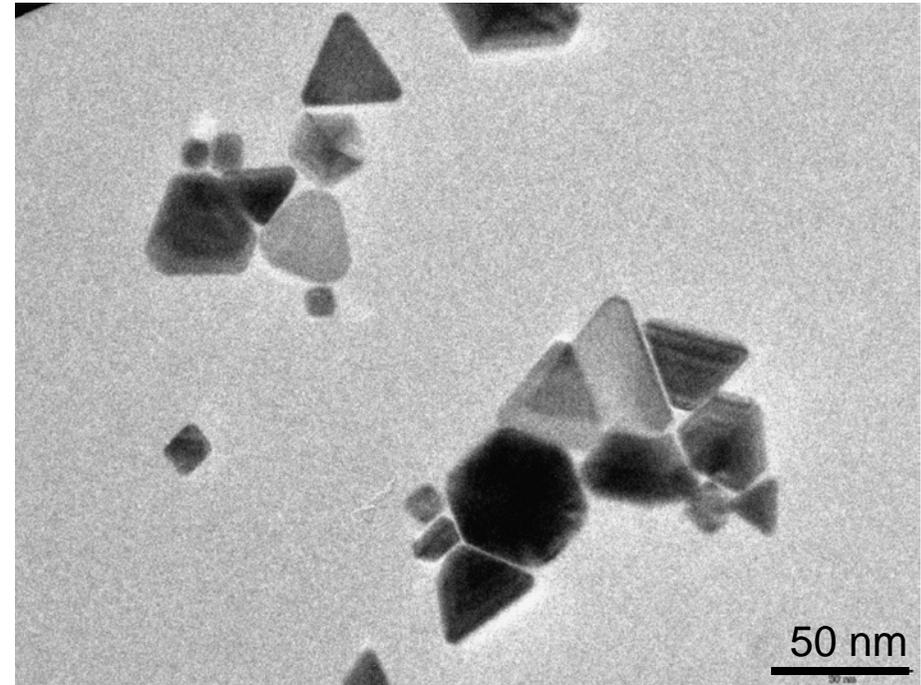
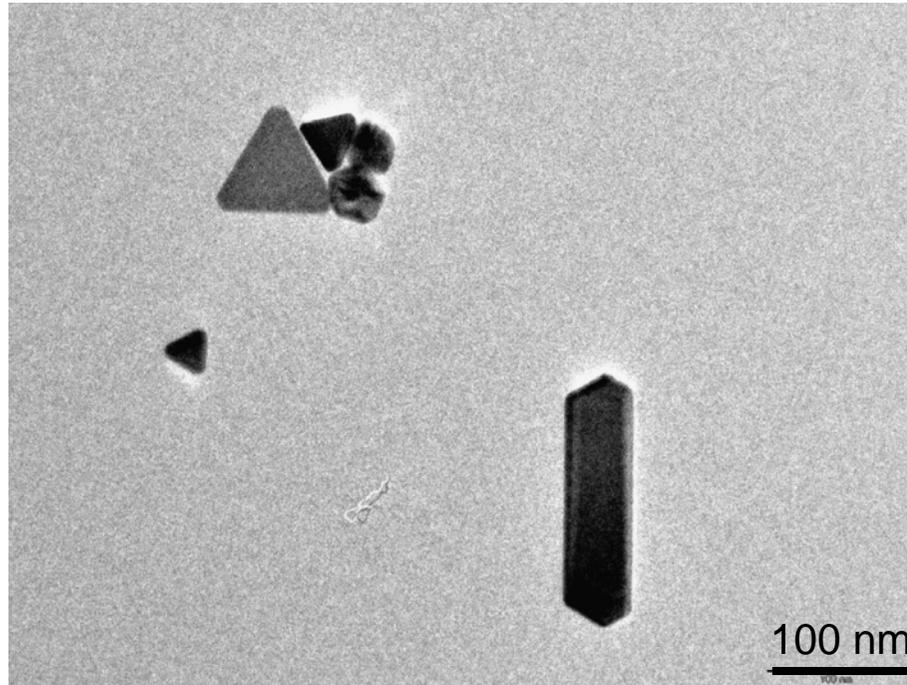
同定前に純水を用いて透析を行い、KClを除去した

# SEM-EDS分析結果



得られた粒子が金であることを  
確認できた

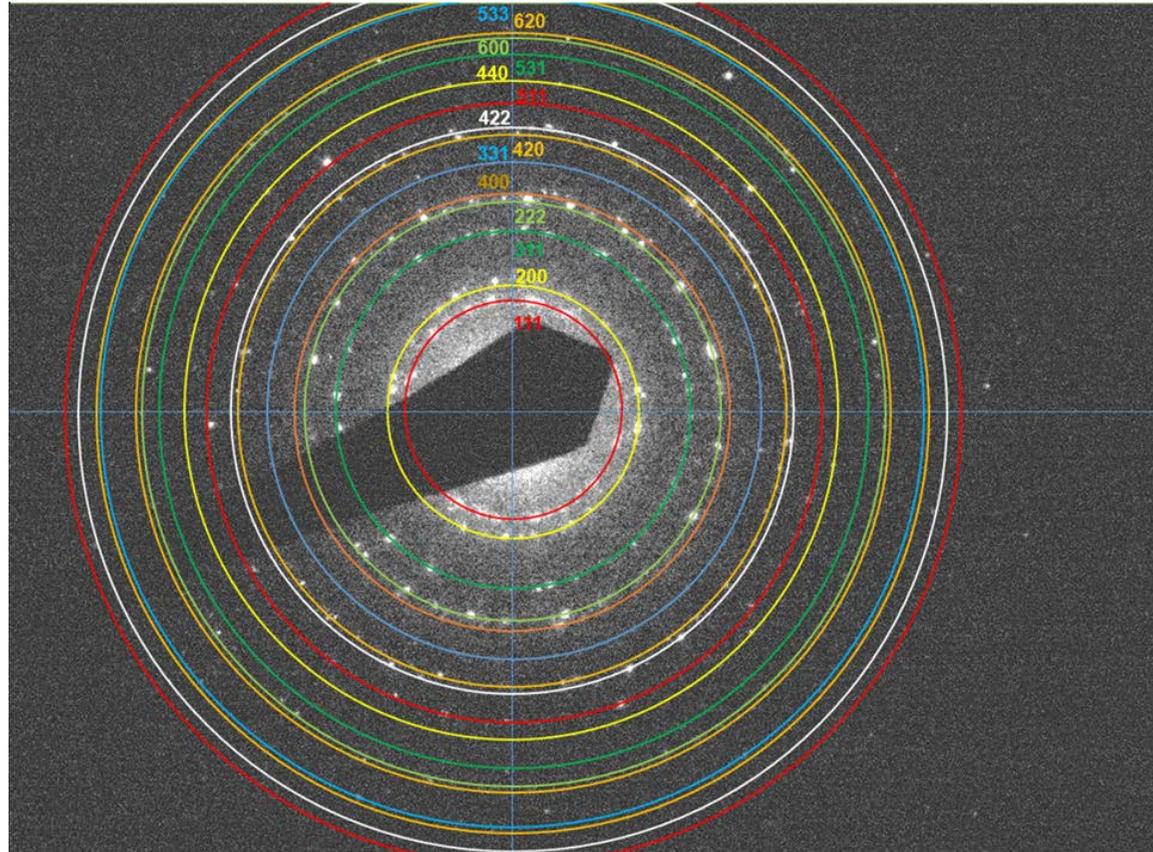
# 金ナノ粒子のTEM像



様々な形状の粒子が確認できた。  
粒子の大きさは50 nm前後だった

一重双晶に由来する平板三角形やその角が取れた六角形の  
形状を持つナノ微粒子が多く観察できた

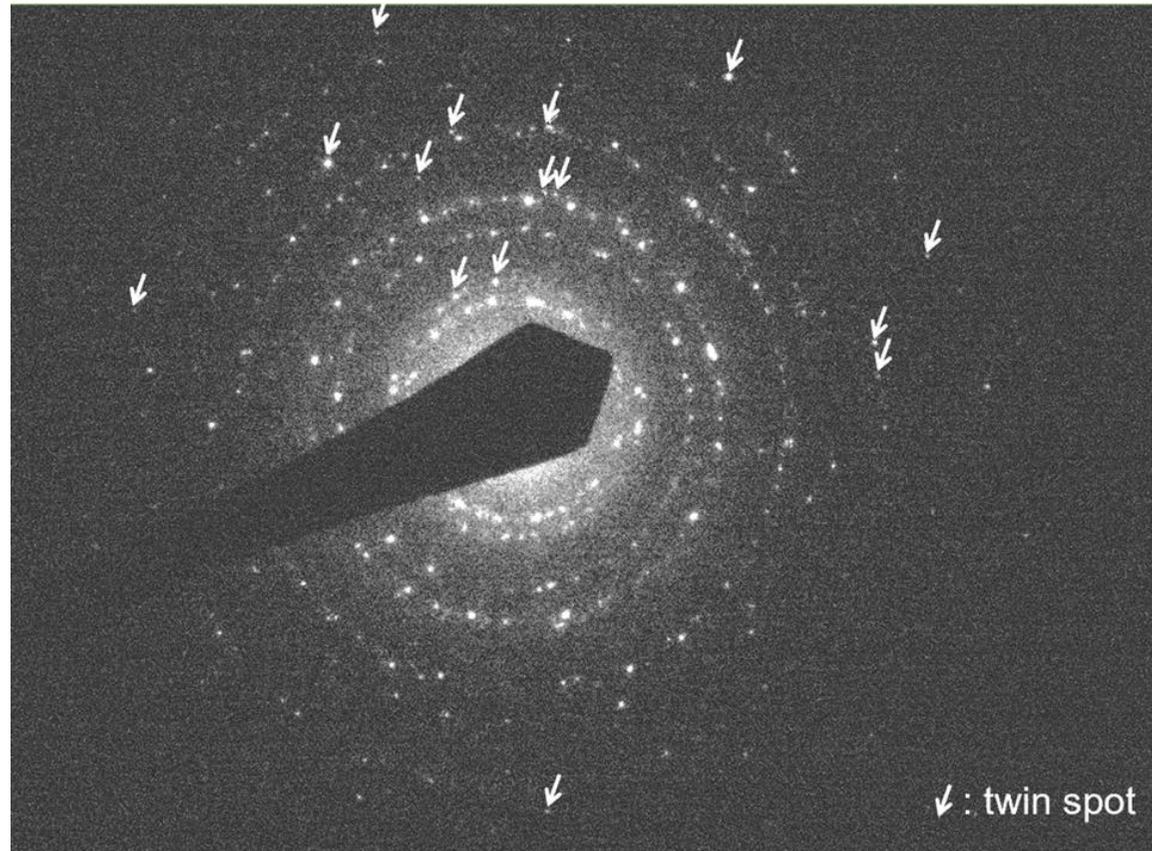
# 金ナノ粒子の透過型電子回折図形



同心円のマーカ―上で重なった点が  
金の面心立方に由来する回折点

→面心立方構造をもつ金の微結晶が確認できた

# 金ナノ粒子の透過型電子回折図形



: 面心立方格子に由来しない回折点

同心円外に存在する回折点  
→ 双晶に由来する回折点

# まとめ

- KCl水溶液と交流電解研磨を用いると、  
王水のような強酸を用いずに安全に塩化金酸が  
生成できることを発見できた
- 作製した塩化金酸からTurkevich法により  
平均粒径50 nm前後の金ナノ粒子を  
製造できることがわかった

# 従来技術とその問題点

既に実用化されているものには、王水を用いた塩化金酸の生成技術等があるが、危険試薬に起因する事故や、環境負荷が懸念されていた。

# 新技術の特徴・従来技術との比較

- 従来技術の問題点であった、危険試薬を使用せずに、金ナノ粒子の原料である塩化金酸を生成ことに成功した。
- 本技術は人体・環境への負荷がないアルカリハライド溶液と簡単な電気デバイスがあれば、塩化金酸を生成できる。
- 本技術の適用により、低コストかつ低環境負荷で塩化金酸を作製できる。

## 想定される用途

- 金ナノ粒子は、有機太陽電池・導電材料・触媒など、多様な工業分野で使用されている。
- 本技術は上記分野への金ナノ粒子の提供ができる。この際の製造工程が低コスト・低環境負荷であることに大きなメリットがある。
- また、芸術分野でも金ナノ粒子は使用されていることから、その分野への用途に展開することも可能である。

# 実用化に向けた課題

- 印加電圧や溶液の濃度を変化させ、  
得られる塩化金酸および金ナノ粒子の  
粒径を制御可能か、確認する。

## 企業への期待

- 未解決の案件はない。今後のデータの蓄積により、高い精度で塩化金酸を作製できるようになると期待している。
- 塩化金酸の作製技術を持つ、企業との共同研究を希望。
- また、塩化金酸を開発中の企業、それらの応用分野への展開を考えている企業には、本技術の導入が有効と思われる。

# 本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 塩化金酸の製造方法及び  
金ナノ粒子の製造方法
- 出願番号 : 特願2020-032334
- 出願人 : 工学院大学
- 発明者 : 大家 溪、青鹿 溪、高見 知秀

# 問い合わせ先

**工学院大学**

**学長事業推進本部 研究推進室**

**産学連携担当**

**TEL 03-3340-0829**

**FAX 03-3342-5304**

**e-mail [sangaku@sc.kogakuin.ac.jp](mailto:sangaku@sc.kogakuin.ac.jp)**