

# Accounts of Materials & Surface Research

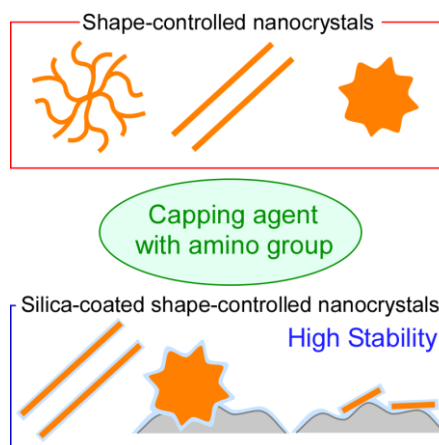
## Preparation and silica-coating of shape-controlled gold nanocrystals

Yoshiro Imura<sup>1\*</sup>, Clara Morita-Imura<sup>2</sup>, Takeshi Kawai<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Tokyo University of Science, 6-3-1, Nijuku, Katsushika-ku, Tokyo 125-8585, Japan

<sup>2</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, Ochanomizu University, 2-1-1 Otsuka, Bunkyo-ku, Tokyo 112-8610, Japan  
imura@rs.tus.ac.jp

Shape-controlled Au nanocrystals, such as nanowires and nanoflowers, are attractive due to their potential novel optical and catalytic properties. The shape-controlled Au nanocrystals are easily obtained by the colloidal synthesis method using a capping agent with amino group, which exhibits weaker adsorption of Au(111) than of Au(100) and Au(110). In this review, we describe the preparation of dendritic Au nanowires and ultrathin Au nanowires using long-chain amine (C18AA) as a capping agent. The stability of ultrathin Au nanowires is improved by silica-coating. Furthermore, we report the preparation, stability, optical property, and catalytic performance of silica-coated supported Au nanoflowers and Au nanorods.



**Keyword:** Nanowire, Nanoflower, Silica-Coating, Soft-Template

Yoshiro Imura received his Ph.D. in 2012 from Tokyo University of Science under the supervision of Prof. Kawai. After working at Tokyo University of Science and Tokyo Institute of Technology as a postdoctoral fellow of Japan Society for the Promotion of Science, he was promoted to assistant professor at Tokyo University of Science in 2015. Since 2022, he has been an associate professor at Tokyo University of Science. His research interests are stimuli-responsive nanomaterials and shape-controlled nanocrystals.



Clara Morita-Imura received a Ph.D. in Engineering at the Tokyo University of Science in 2012. After working at Tokyo University of Science as a postdoctoral fellow of Japan Society for the Promotion of Science, she was promoted to assistant professor at Chuo University in 2013. In 2017, she moved to Ochanomizu University as a junior associate professor. Since 2022, she has been an associate professor at Ochanomizu University. Her research interests are stimuli-responsive nanomaterials.



Takeshi Kawai received his Ph.D. in Chemistry in 1990 from Kyoto University. From 1990 to 1999, he worked as an assistant professor at the Department of Industrial Chemistry at the Tokyo University of Science. In 1999, he was a visiting researcher in the laboratory of Prof. Paul Davies at Cambridge University. Since 2004, he has been a professor at Tokyo University of Science. His current research interests are to investigate stimuli-responsive soft materials, UV nanofabrication of colloid particles, and shape-controlled metallic nanomaterials.



# 異方性金ナノ結晶の合成とシリカ被覆

伊村 芳郎<sup>1</sup>、伊村 くらら<sup>2</sup>、河合 武司<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 東京理科大学工学部工業化学科

<sup>2</sup> お茶の水女子大学理学部化学科

## 1. はじめに

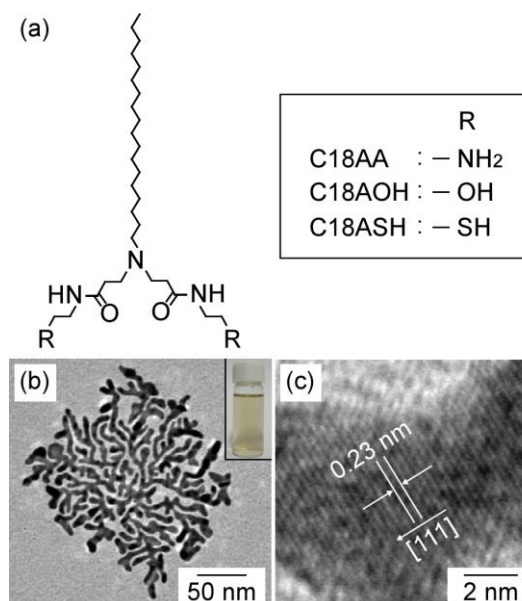
金ナノ結晶は、サイズや形態を制御することで、光学特性や触媒特性が劇的に変化する<sup>1-11)</sup>。そのため、ナノワイヤーやナノロッド、ナノフラワーといった異方形態ナノ結晶の合成や安定性、その光学・触媒機能に関する研究に注目が集められている<sup>1-13)</sup>。金の表面自由エネルギーは、 $\gamma(111) < \gamma(100) < \gamma(110)$ であり、さらに単位質量当たりの表面積は球状形態で最も小さくなるため、すべての面が(111)面で構成された十面体や二十面体構造が安定構造となる<sup>2-4,14)</sup>。また、(111)面と(100)面で構成される場合でも、球形に最も近い形態である切頂八面体構造も十分に安定な構造となる<sup>2-4,14)</sup>。一方で、異方形態ナノ結晶は、単位質量当たりの表面積が球状ナノ粒子よりも大きく、その表面も(111)面より表面自由エネルギーの高い(100)面や(110)面などで構成される。こうした異方形態ナノ結晶は、保護剤を含む溶液中で金イオンを還元する液相還元法により簡便に得られる。アミノ基を持つ保護剤分子は、金の(100)面や(110)面に比べて、(111)面に対して弱い吸着能を持つ<sup>15)</sup>。この特性を利用することで、金ナノ結晶の異方形態化がもたらされる。また、異方形態ナノ結晶を得るために、分子鋳型を用いる手法がある。鋳型として界面活性剤などが形成する分子集合体を利用することで、ナノ結晶の緻密な構造制御も可能である<sup>12,13)</sup>。

異方形態ナノ結晶は、熱力学的に不安定な形態であるので、熱や電子線、光といった外部刺激により、その形状が容易に変化してしまうといった欠点も挙げられる<sup>11,16-18)</sup>。これは、ナノ結晶表面をシリカなどで覆い、表面金原子の移動を抑制することで解決できることが知られている。本総説では、最初にアミン型保護剤であるC18AA (Figure 1a)を用いた樹状金ナノワイヤー

と直線状極細金ナノワイヤーの合成について解説する。次に、極細金ナノワイヤーのシリカ被覆とその安定性について説明する。その後、アミン型保護剤であるメラミンを用いたアルミナ担持金ナノフラワーの調製とシリカ被覆について解説する。最後に、アルミナ担持金ナノロッドのシリカ被覆と触媒特性について紹介する。

## 2. 樹状および極細金ナノワイヤーの合成

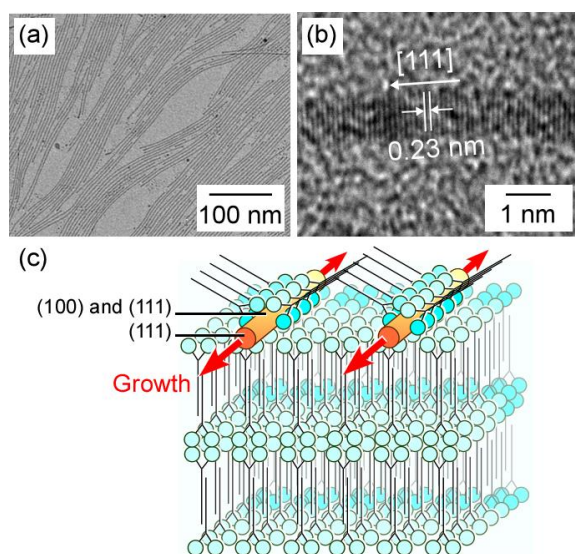
本項では、アミン型保護剤であるC18AA (Figure 1a)を用いた樹状金ナノワイヤー<sup>4,5)</sup>と直線状極細金ナノワイヤー<sup>12,13)</sup>の合成について紹介する。



**Figure 1.** (a) Molecular structure of C18AA, C18AOH, and C18ASH. (b) TEM, photographic, and (c) HR-TEM images of dendritic Au nanowires.

C18AA は、金の(100)面と(110)面に比べて、(111)面に対して吸着力が弱いという特徴を示す<sup>19)</sup>。この結晶面選択的吸着特性を利用することで、球状とは異なる金ナノ結晶が得られる。

C18AA の水溶液中で金イオンを還元すると、Figure 1b のような樹状に成長した金ナノワイヤーを形成する。この樹状金ナノワイヤーの溶液は薄い茶色であり、可視光の領域には局在表面プラズモン共鳴による光吸収ピークを持たない<sup>5)</sup>。高分解能 TEM 像 (Figure 1c) は、格子面間隔 0.23 nm である金の (111) 面が選択的に成長し樹状金ナノワイヤーが形成したことを明らかにした。上述したように、この選択的成長は、(111) 面に対して C18AA の吸着量が少ないためにもたらされている。



**Figure 2.** (a) TEM and (b) HR-TEM images of ultrathin Au nanowires. (c) Selective adsorption of C18AA on Au nanowires and growth of a (111) crystal facet in toluene.

トルエン中において C18AA 分子は、ラメラ構造をとりながら自己集合してオルガノゲルを形成する<sup>20)</sup>。このオルガノゲル中で塩化金酸を還元すると、Figure 2a のような直線状の金ナノワイヤーを形成する。金ナノワイヤーの長さは数  $\mu\text{m}$  で、平均直径が 1.8 nm の極細金ナノワイヤーである (Figure 2a)。この直線状極細金ナノワイヤーも (111) 面が選択的に成長することで形成される (Figure 2b)。ゲルを形成しない水溶液中では、金ナノ結晶は樹状に成長したことから、ラメラ構造のオルガノゲルを分子鋳型とすることでワイヤーの成長を直線方向に制御できるとわかる。C18AA の末端にあるアミノ基をヒドロキシ基とし

た C18AOH (Figure 1a)、金と結合力の強いチオール基とした C18ASH もトルエン中でラメラ構造のオルガノゲルを形成する<sup>12)</sup>。しかしながら、これらのオルガノゲル中で金イオンを還元しても直線状の金ナノワイヤーを形成しない<sup>12)</sup>。つまり、球状の金ナノ粒子のみを形成する<sup>12)</sup>。ヒドロキシ基とチオール基は、アミノ基と異なり (111) 面に対する弱い吸着特性を持たない。そのため、直線状の金ナノワイヤーを合成するためには、結晶面選択的な吸着を示すアミノ基の特性とラメラ構造の鋳型効果が必要と結論付けた。

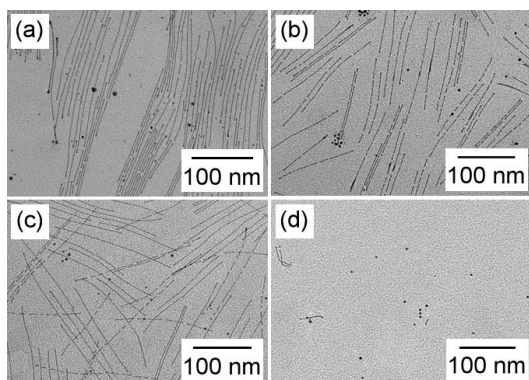
### 3. 極細金ナノワイヤーのシリカ被覆

極細金ナノワイヤーは、熱や電子線などの外部刺激に対して非常に弱く、容易に形態が変化する<sup>16-18)</sup>。ナノ結晶をシリカで被覆することにより、原子移動を抑制し外部刺激に対する安定性の向上が期待される。本項では、前項で合成した直線状極細金ナノワイヤーのシリカ被覆とその安定性の改善について紹介する。

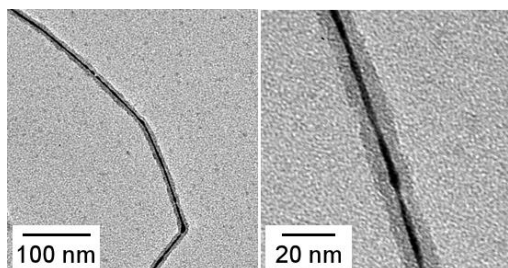
極細金ナノワイヤーはトルエン中で合成されるため、シリカ被覆を行うためには水やエタノールに分散させる必要がある。C18AA を保護剤にした極細金ナノワイヤーは、トルエンだけでなく水中においても安定に分散する (Figure 3a)。これは、C18AA が金ナノワイヤー表面で親水部を外側に向けた二分子膜構造を形成するためである<sup>12)</sup>。水とエタノール中でテトラエトキシシラン (TEOS) を加水分解し極細金ナノワイヤーをシリカ層で被覆すると、ナノワイヤー同士が凝集融合してしまう<sup>21)</sup>。これは、極細金ナノワイヤー表面をチオール基とカルボキシ基を持つ 3-メルカプトプロピオン酸 (3-MPA) で表面改質することで解決できる。このとき、3-MPA 濃度が低い場合はワイヤー形態を維持しているが (Figure 3bc)、3-MPA 濃度を高くし金表面を 3-MPA へと完全に置換すると球状形態へと変化する (Figure 3d)。このような形状変化は、チオール基がアミノ基とは異なり (111) 面に対する弱い吸着特性を持たないために起こる。一方で、3-MPA 濃度が低く表面改質が不十分な場合には、3-MPA 処理前と同様に、シリカ被覆の際に金ナノ結晶の凝集融合物が形成する。そして、適度



な表面改質状態をもたらす 3-MPA 水溶液(0.7 mM)で表面改質を行うことで、シリカ被覆極細金ナノワイヤーを形成できる(Figure 4)。このときのシリカ層の厚さは、6~10 nm 程である(Figure 4)。

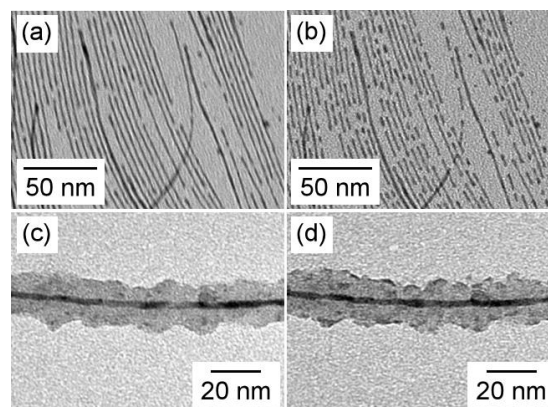


**Figure 3.** TEM images of (a) water-dispersible Au nanowires, and (b-d) Au nanocrystals after adding 3-MPA aqueous solutions. (b) 0.2, (c) 0.7, and (d) 20 mM of 3-MPA aqueous solutions.



**Figure 4.** TEM images of silica-coated ultrathin Au nanowires.

調製したシリカ被覆金ナノワイヤーは、外部刺激に対して高い安定性を持つ。極細金ナノワイヤーに対して、TEMの電子線(100 kV)を1分間照射すると、ナノワイヤーは切断される(Figure 5ab)。一方で、シリカ被覆を施すことにより、同じ電子線を10分間照射しても、その形態を維持できる(Figure 5cd)。熱に対する安定性も向上し、極細金ナノワイヤーは150°Cで3時間加熱すると球状形態へと変化するが、シリカ被覆を行うことで形態変化が起こらなくなる<sup>21)</sup>。以上より、シリカ被覆によって極細金ナノワイヤーの安定性を大きく向上できることがわかる。

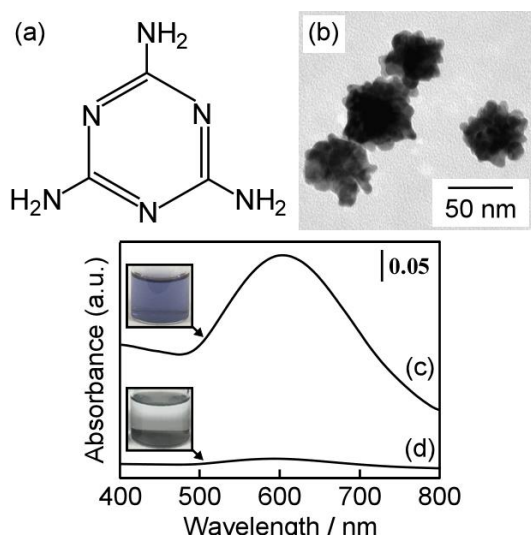


**Figure 5.** TEM images of ultrathin Au nanowires after irradiation of TEM electron beam for (a) 0 and (b) 1 min. TEM images of silica-coated ultrathin Au nanowires after irradiation of TEM electron beam for (c) 0 and (d) 10 min.

#### 4. 担持金ナノフラワーのシリカ被覆

第3項では、非担持の金ナノ結晶に対するシリカ被覆について紹介した。非担持ナノ結晶の場合は、ナノ結晶の凝集融合を抑制した状態で、シリカ被覆を行う必要があり、ナノ結晶の表面配位子の変更など、緻密な条件設定が必要となる。このとき、ナノ結晶をアルミナなどの無機酸化物上に固定化後に、シリカ被覆を行うことで、ナノ結晶表面の保護剤の変更が不要になると期待できる。本項では、アルミナ上に担持した金ナノフラワー(アルミナ担持金ナノフラワー、AuNF/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)へのシリカ被覆について説明する。

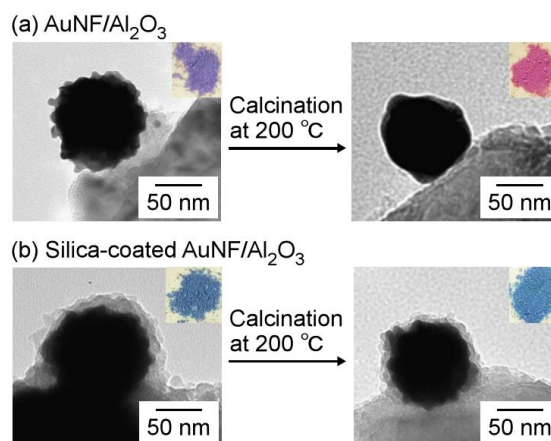
金ナノフラワーは、アミン型保護剤であるメラミンを利用することで容易に得られる(Figure 6ab)。このナノフラワーは、局在表面プラズモン共鳴による光吸収を600 nm付近に示し、分散液は青色である(Figure 6c)。この異方成長は、メラミンが金の(111)面に対して吸着力が弱いためにもたらされる<sup>3,9-11)</sup>。そして、金ナノフラワーも、水-エタノール溶液中では黒色の凝集融合体を形成し、これにより局在表面プラズモン共鳴による光吸収は大きく減少する(Figure 6d)。



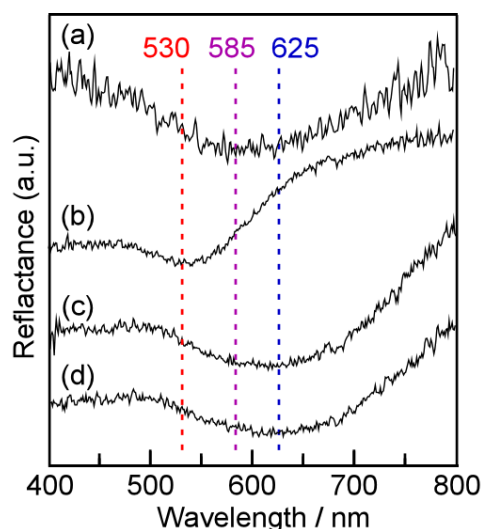
**Figure 6.** (a) Molecular structure of melamine. (b) TEM image of AuNFs. UV-vis spectra and photographic images of (c) AuNF dispersion and (d) AuNF precipitate in water and ethanol.

金ナノフラワーをアルミナ上に担持すると、溶媒変化に対する金ナノ結晶同士の凝集融合の抑制が期待される。アルミナ上への担持は、金ナノフラワー分散液にアルミナを加えるだけで行うことができる (Figure 7a)。アルミナ担持金ナノフラワーは紫色粉末であり、局在表面プラズモン共鳴による光吸収ピークは、600 nm から 585 nm へと移動する (Figure 8a)。この吸収ピークの移動は、金ナノフラワー周囲の環境が水から空気へと変化し誘電率が低下したことに起因する<sup>11)</sup>。このアルミナ担持金ナノフラワーは、水-エタノール中で、アンモニア水や TEOS を添加しても、金ナノフラワー同士の凝集融合物を形成しない<sup>22)</sup>。そして、アルミナと金ナノフラワーの表面に厚さが 8 nm 程のシリカ層を形成する (Figure 7b)。ここで、金ナノフラワー同士の凝集融合が起こらないのは、金ナノフラワーがアルミナ上に固定されているためである。シリカ被覆を施すことで、担持金ナノフラワーの光吸収ピークは 625 nm へと移動し、その色調も青色となる (Figure 7b と 8c)。こうした色調変化からも、金ナノフラワー表面にシリカ層を形成したことが確認できる<sup>22)</sup>。シリカ層の形成は、色調を変化させるだけでなく、熱に対する安定性を大きく向上させる。シリカ被覆を施す前の担持金ナノフラワーを

200°Cで加熱すると、赤色へと変じ凹凸のない球状形態へと変化する (Figure 7a)。この形態変化に伴い、光吸収ピークは 530 nm へと移動し、球状形態に由来する赤色へと色調が変化する (Figure 7a と 8b)。一方で、シリカ被覆を施すことで、200°Cで加熱を行っても、局在表面プラズモン共鳴による光吸収に変化はなく、色調も維持される (Figure 7b と 8d)。担持操作を行うことで、ナノフラワーに対してもシリカ被覆を簡便に行うことが可能となり、それによる形態安定性の向上も達成される。



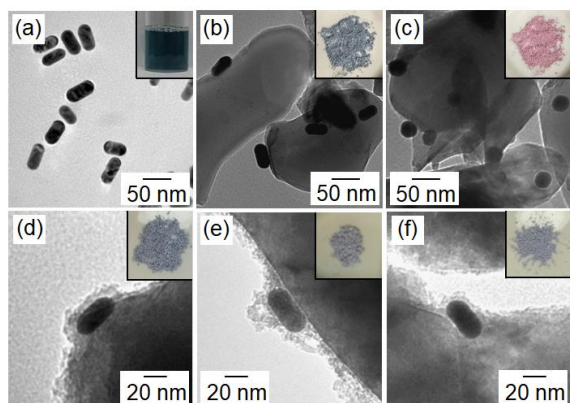
**Figure 7.** TEM images and photographic images before and after calcining (a) AuNF/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and (b) silica-coated AuNF/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 200 °C.



**Figure 8.** UV-vis reflectance spectra before and after calcining (a,b) AuNF/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and (c,d) silica-coated AuNF/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 200°C. (a) and (c) are before calcination. (b) and (d) are after calcination.

## 5. シリカ被覆担持金ナノロッドの調製と触媒能

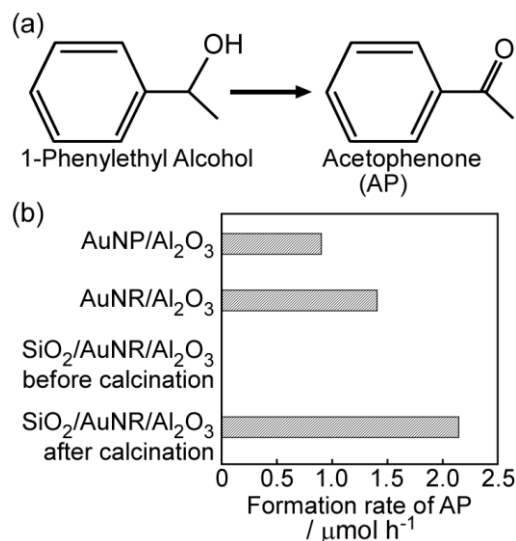
第4項では、担持材料におけるシリカ被覆について紹介した。この被覆法は、金ナノフラワーだけでなく金ナノロッド (AuNRs) のような他の形状のナノ材料に対しても応用が期待できる。本項では、金ナノロッドのアルミナ上への担持とシリカ被覆について解説する。さらに、その熱に対する安定性と触媒特性についても説明する。



**Figure 9.** TEM and photographic images of (a) AuNRs, (b) AuNR/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (c) AuNP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> after calcination at 200°C, (d) silica-coated AuNR/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (e) silica-coated AuNR/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> after calcination at 200°C, and (f) silica-coated AuNR/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> after calcination at 350°C.

金ナノロッド (Figure 9a) は、セチルトリメチルアンモニウムブロミド (CTAB) を保護剤に用いたシード成長法を利用することで簡便に合成できる<sup>7,8,23</sup>。この金ナノロッドにアルミナを加えても、金ナノフラワーのときとは異なりアルミナ上に担持されない。これは、CTAB はメラミンに比べて金に対する吸着力が強く、アルミナと金原子との接触が起こりにくくなるためである。このとき、遠心分離操作などを用いて金表面の CTAB を取り除くことで、青色粉体のアルミナ担持金ナノロッド (AuNR/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) が得られる (Figure 9b)。アルミナ担持金ナノロッドは、金ナノフラワーと同様に熱に対する安定性が低く、200°C で加熱すると球状形態となり色調も赤に転じる (Figure 9c)。この担持金ナノロッドも第4項と同様の手法でシリカ被覆が可能である<sup>23</sup>。実際に、アルミナ担持金ナノロッドを TEOS と水-エタノールの混合溶液へと加えると、シリカ層を形成する (Figure 9d)。

アルミナ担持金ナノロッドは、シリカで被覆されているため、200°C や 350°C といった高温で加熱しても形態を維持できる (Figure 9ef)。



**Figure 10.** (a) Catalytic oxidation of 1-phenylethyl alcohol. (b) Formation rate of acetophenone (AP) after 2h via the oxidation of 1-phenylethyl alcohol. Reaction conditions: 1-phenylethyl alcohol (30  $\mu\text{mol}$ ), catalysts (50 mg), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.1 g), air (1 atm), 60°C, 2h.

シリカ被覆前のアルミナ担持金ナノロッドは、200°C で焼成して作製したアルミナ担持球状金ナノ粒子 (AuNP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) よりも高いアセトフェノン生成速度を示す (Figure 10)。これは、ナノロッド形態が質量当たりの表面積が球形よりも大きいことに加えて、アルコール酸化反応が進行しやすい低配位数の金原子が多いことに起因する。シリカ被覆をしたアルミナ担持金ナノロッド (SiO<sub>2</sub>/AuNR/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) は、アセトフェンを生成しない (Figure 10)。これは、表面にシリカ層を構築したため触媒活性サイトとなる金表面に、1-フェニルエチルアルコールが到達できないためである<sup>23</sup>。このアルミナ担持金ナノロッドを 350°C で焼成すると、触媒活性能を示すようになる (Figure 10)。焼成によりシリカ中の CTAB 分子が除去され、細孔を形成することで、1-フェニルエチルアルコールが金表面に到達することが可能になったと考えられる。



## 6. おわりに

金ナノ結晶は球状形態が安定であるが、保護剤の結晶面選択的吸着特性や鋳型能を巧みに利用することで、ナノワイヤーやナノフラワーといった異方形態ナノ結晶の形成が導かれる。異方形態ナノ結晶は、球状形態とは異なる光学特性や触媒特性を発現するが、熱などの外部刺激に対して安定性が低いといった欠点もある。ナノ結晶の安定性は、シリカなどで被覆することで改善することが可能である。このシリカ被覆を行う際に、無機酸化物上に担持することで、シリカ被覆の際の金ナノ結晶同士の凝集融合が抑制され、簡便なシリカ被覆ナノ結晶の合成が可能となる。

## 参考文献

- 1) Q. N. Nguyen, C. Wang, Y. Shang, A. Janssen, Y. Xia, *Chem. Rev.*, **2023**, *123*, 3693-3760.
- 2) Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim, S. E. Skrabalak, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 60-103.
- 3) Y. Imura, M. Tanaka, A. Kasuga, R. Akiyama, D. Ogawa, H. Sugimori, C. Morita-Imura, T. Kawai, *J. Oleo Sci.*, **2023**, *72*, 1055-1061.
- 4) Y. Imura, H. Kataoka, H. Saito, M. Minakawa, C. Morita-Imura, T. Kawai: *ChemistrySelect*, **2019**, *4*, 9908-9914.
- 5) Y. Imura, A. Maezawa, C. Morita, T. Kawai, *Langmuir*, **2012**, *28*, 14998-15004.
- 6) Y. Imura, M. Maniwa, K. Iida, H. Saito, C. Morita-Imura, T. Kawai, *ACS Omega*, **2021**, *6*, 16043-16048.
- 7) Y. Imura, K. Fukuda, C. Morita-Imura, T. Kawai, *ChemistrySelect*, **2016**, *1*, 5404-5408.
- 8) C. Morita-Imura, T. Kobayashi, Y. Imura, T. Kawai, H. Shindo, *RSC Adv.*, **2015**, *5*, 75889-75894.
- 9) Y. Imura, R. Akiyama, S. Furukawa, R. Kan, C. Morita-Imura, T. Komatsu, T. Kawai, *Chem. Asian J.* **2019**, *14*, 547-552.
- 10) Y. Imura, R. Kan, R. Akiyama, H. Saito, C. Morita-Imura, T. Kawai, *ACS Omega*, **2020**, *5*, 15755-15760.
- 11) Y. Imura, S. Furukawa, K. Ozawa, C. Morita-Imura, T. Kawai, T. Komatsu, *RSC Adv.*, **2016**, *6*, 17222-17227.
- 12) Y. Imura, H. Tanuma, H. Sugimoto, R. Ito, S. Hojo, H. Endo, C. Morita, T. Kawai, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 6380-6382.
- 13) C. Morita, H. Tanuma, C. Kawai, Y. Ito, Y. Imura, T. Kawai, *Langmuir*, **2013**, *29*, 1669-1675.
- 14) A. S. Barnard, N. P. Young, A. I. Kirkland, M. A. van Huis, H. Xu, *ACS Nano*, **2009**, *3*, 1431-1436.
- 15) H. You, X. Liu, H. Liu, J. Fang, *CrystEngComm*, **2016**, *18*, 3934-3941.
- 16) N. Pazos-Pérez, D. Baranov, S. Irsen, M. Hilgendorff, L. M. Liz-Marzán, M. Giersig, *Langmuir*, **2008**, *24*, 9855-9860.
- 17) X. Lu, M. S. Yavuz, H.-Y. Tuan, B. A. Korgel, Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 8900-8901.
- 18) C. Wang, S. Sun, *Chem. Asian J.*, **2009**, *4*, 1028-1034.
- 19) Y. Imura, C. Morita, H. Endo, T. Kondo, T. Kawai, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 9206-9208.
- 20) C. Morita, H. Sugimoto, K. Matsue, T. Kondo, Y. Imura, T. Kawai, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7969-7971.
- 21) Y. Imura, S. Hojo, C. Morita, T. Kawai, *Langmuir*, **2014**, *30*, 1888-1892.
- 22) Y. Imura, S. Koizumi, R. Akiyama, C. Morita-Imura, T. Kawai, *Langmuir* **2017**, *33*, 4313-4318.
- 23) Y. Imura, K. Fukuda, H. Saito, M. Maniwa, Y. Kurihara, C. Morita-Imura, T. Kawai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2021**, *94*, 1685-1689.