

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2021-134400

(P2021-134400A)

(43) 公開日 令和3年9月13日(2021.9.13)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C25B 1/26 (2006.01)	C25B 1/26	Z 4K017
B22F 1/00 (2006.01)	B22F 1/00	K 4K018
B22F 9/24 (2006.01)	B22F 9/24	E 4K021
	B22F 9/24	F

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2020-32334 (P2020-32334)	(71) 出願人 501241645 学校法人 工学院大学 東京都新宿区西新宿1丁目24番2号
(22) 出願日 令和2年2月27日(2020.2.27)	(74) 代理人 110001519 特許業務法人太陽国際特許事務所
特許法第30条第2項適用申請有り 令和2年2月19日 2019年度「卒業論文」研究発表要旨集にて公開 令和2年2月20日 卒業論文発表会にて公開	(72) 発明者 大家 溪 東京都新宿区西新宿1-24-2 学校法人工学院大学内
	(72) 発明者 青鹿 溪 東京都新宿区西新宿1-24-2 学校法人工学院大学内
	(72) 発明者 高見 知秀 東京都新宿区西新宿1-24-2 学校法人工学院大学内

最終頁に続く

(54) 【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

(57) 【要約】

【課題】強酸を用いることなく、環境負荷が低減された塩化金酸の製造方法及び強酸を用いることなく、環境負荷が低減された方法で得られた塩化金酸を用いた金ナノ粒子の製造方法を提供する。

【解決手段】アルカリハライド水溶液を貯留させた反応槽を備える反応装置を準備する工程、反応槽に、一對の固体金属材料を前記アルカリハライド水溶液に少なくとも一部が接触する位置に配置し、一對の固体金属材料の間を、交流電源を介して接続する工程、及び、一對の固体金属材料の間に前記交流電源により電圧を印加して、固体金属材料が浸漬された反応槽内において塩化金酸を得る工程、を含む塩化金酸の製造方法及びその応用。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルカリハライド水溶液を貯留させた反応槽を備える反応装置を準備する工程、
前記反応槽に、一对の固体金属材料を前記アルカリハライド水溶液に少なくとも一部が接触する位置に配置し、一对の前記固体金属材料の間を、交流電源を介して接続する工程、及び、

一对の前記固体金属材料の間に前記交流電源により電圧を印加して、前記固体金属材料が浸漬された反応槽内において塩化金酸を得る工程、を含む塩化金酸の製造方法。

【請求項 2】

前記アルカリハライド水溶液は、塩化カリウム水溶液である請求項 1 に記載の塩化金酸の製造方法。

10

【請求項 3】

前記アルカリハライド水溶液は、ポリビニルピロリドン及びメルカプトプロピオン酸からなる群より選択される少なくとも 1 種の水溶性化合物をさらに含む請求項 1 又は請求項 2 に記載の塩化金酸の製造方法。

【請求項 4】

前記交流電源による電圧の印加は、5 V ~ 50 V の電圧で、1 分間以上行う請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれか 1 項に記載の塩化金酸の製造方法。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれか 1 項に記載の塩化金酸の製造方法により塩化金酸を得る工程、及び、

20

得られた塩化金酸を、クエン酸を含む 100 以上の水に加えて金ナノ粒子を得る工程、を含む金ナノ粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、塩化金酸の製造方法及び金ナノ粒子の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

塩化金酸（テトラクロリド金（III）酸： $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ ）は、金メッキ、ルビーガラスの製造、アルカロイド用試薬などに用いられ、また、塩化金酸を用いてコロイド金を製造することができるなど、その応用範囲は広い。

30

塩化金酸は金を溶解することにより製造されるが、金が不活性であるため、金を王水に溶解させて塩化金酸を得る方法が広く実施されている。しかし、王水は強酸であるため、製造後の排水の処理が煩雑であり、環境負荷を軽減する観点からは、王水を用いない製造方法が望まれている。

【0003】

王水を用いない製造方法の例として、例えば、一对の金線の先端を、塩酸を含有する液中に浸漬し、直流電流を印加することで、研磨され、先端が鋭利な金線からなる探針を得ることが報告されている（非特許文献 1、非特許文献 2 参照）。この方法によれば、塩酸を含有する液が経時により黄色を呈することから塩化金酸が生成することが示唆される。

40

【0004】

また、塩化金酸の用途の一つである金ナノ粒子の製造方法として、リン脂質と還元剤とを含む電解液に、金を含む金属からなる一对の電極の先端を浸漬し、一对の電極間に交流電圧を印加することで、リン脂質に被覆された金ナノ粒子分散液を製造する方法が開示されている（特許文献 1 参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2017 - 203179 号公報

50

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】A. J. Melmed, J. Vac. Sci. Technol. B 9, p 601 (1991年)

【非特許文献2】B. Ren et al Rev. Sci. Instrum. Vol. 75 p 837 (2004年)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、非特許文献1及び非特許文献2に記載の方法では、王水を用いる必要はないが、電解液に強酸である塩酸を用いるために、環境負荷の低減という課題を解決するには至っていない。

また、特許文献1に記載の技術では、最終的に得られる金ナノ粒子は、リン脂質で被覆されており、金ナノ粒子同士の凝集が抑制され、生化学分野などに好適に用いられる。しかし、この技術では塩化金酸を経ずに金ナノ粒子が形成されるため、本開示で目的とする塩化金酸を得ることができない。

【0008】

本発明の一実施形態の課題は、強酸を用いることなく、環境負荷が低減された塩化金酸の製造方法を提供することである。

本発明の別の実施形態の課題は、強酸を用いることなく、環境負荷が低減された方法で得られた塩化金酸を用いた金ナノ粒子の製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記課題の解決手段は、以下の実施形態を含む。

< 1 > アルカリハライド水溶液を貯留させた反応槽を備える反応装置を準備する工程、反応槽に、一对の固体金属材料をアルカリハライド水溶液に少なくとも一部が接触する位置に配置し、一对の固体金属材料の間を、交流電源を介して接続する工程、及び、一对の固体金属材料の間に交流電源により電圧を印加して、固体金属材料が浸漬された反応槽内において塩化金酸を得る工程、を含む塩化金酸の製造方法。

【0010】

< 2 > アルカリハライド水溶液は、塩化カリウム水溶液である< 1 >に記載の塩化金酸の製造方法。

< 3 > アルカリハライド水溶液は、ポリビニルピロリドン及びメルカプトプロピオン酸からなる群より選択される少なくとも1種の水溶性化合物をさらに含む、< 1 >又は< 2 >に記載の塩化金酸の製造方法。

< 4 > 交流電源による電圧の印加は、5 V ~ 50 Vの電圧で、1分間以上行う< 1 > ~ < 3 >のいずれか1つに記載の塩化金酸の製造方法。

【0011】

< 5 > < 1 > ~ < 4 >のいずれか1つに記載の塩化金酸の製造方法により塩化金酸を得る工程、及び、得られた塩化金酸を、クエン酸を含む100 以上の水に滴下して金ナノ粒子を得る工程、を含む金ナノ粒子の製造方法。

【発明の効果】

【0012】

本発明の一実施形態によれば、強酸を用いることなく、環境負荷が低減された塩化金酸の製造方法を提供することができる。

本発明の別の実施形態によれば、強酸を用いることなく、環境負荷が低減された方法で得られた塩化金酸を用いた金ナノ粒子の製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本開示の塩化金酸の製造方法に用いる反応装置の一例を示す概略図である。

【図2】実施例1において、得られた溶液の、電圧の印加時間毎の吸収スペクトルを示すグラフである。

【図3】実施例2により得られた金ナノ粒子分散物の吸収スペクトルを示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本開示の塩化金酸の製造方法及び本開示の製造方法により得られた塩化金酸を用いた金ナノ粒子の製造方法について、具体的な実施形態を挙げて詳細に説明する。本開示は、以下の実施形態に限定されず、その主旨に反しない限りにおいて、種々の変型例により実施することができる。

10

【0015】

本開示において「～」を用いて記載した数値範囲は、「～」の前後の数値を下限値及び上限値として含む数値範囲を表す。

本開示において「工程」との語は、独立した工程だけでなく、他の工程と明確に区別できない場合であっても工程の所期の目的が達成されれば、本用語に含まれる。

本開示において組成物中の各成分の量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。

本開示に段階的に記載されている数値範囲において、ある数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本開示に記載されている数値範囲において、ある数値範囲で記載された上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

20

本開示において、「質量%」と「重量%」とは同義である。

本開示において、2以上の好ましい態様の組み合わせは、より好ましい態様である。

本開示において、特に断らない限り、常温とは、25を指す。

【0016】

<金属膜形成用組成物の製造方法>

本開示の塩化金酸の製造方法（以下、本開示の製造方法（I）と称することがある）は、アルカリハライド水溶液を貯留させた反応槽を備える反応装置を準備する工程（以下、工程Aと称することがある）、反応槽に、一对の固体金属材料をアルカリハライド水溶液に少なくとも一部が接触する位置に配置し、一对の固体金属材料の間を、交流電源を介して接続する工程（以下、工程Bと称することがある）、及び、一对の固体金属材料の間に交流電源により電圧を印加して、固体金属材料が浸漬された反応槽内において塩化金酸を得る工程（以下、工程Cと称することがある）を含む。

30

【0017】

本開示の製造方法（I）は、工程A、工程B及び工程Cに加え、その他の任意の工程を含んでもよい。

任意の工程としては、反応槽内に配置する固体金属材料を線状、棒状、板状などの任意の形状に加工する工程、固体金属材料の不純物を除去する前処理工程、得られた塩化金酸を使用目的に応じて精製する工程等が挙げられる。

【0018】

以下、図面を参照して本開示の製造方法（I）を説明する。

図1は、本開示の製造方法（I）に用いる反応装置の一例を示す概略図である。図1例では、固体金属材料として金線を用いた例を挙げて説明する。

図1に示す反応装置10は、アルカリハライド水溶液12を貯留させた反応槽14に、一对の固体金属材料である金線16A、16Bが配置されている。一对の金線16A、16Bはアルカリハライド水溶液12に少なくとも一部が接触する位置に配置される。

一对の金線16A、16B間は、交流電源18を介して接続されている。交流電源18はバイポーラー電源であることが好ましい。

図1に示す態様では、交流電源18には、ファンクションシンセサイザ20が接続され、ファンクションシンセサイザ20により交流電源18が印加する交流電圧の周波数を可

40

50

変とすることができる。なお、ファンクションシンセサイザ 20 は反応装置 10 には必ずしも必要ではない。

【0019】

〔工程 A〕

工程 A では、図 1 に示す如き、アルカリハライド水溶液 12 を貯留させた反応槽 14 を備える反応装置 10 を準備する。

【0020】

(アルカリハライド水溶液)

アルカリハライド水溶液の調製に用いられるアルカリハライドとしては、塩化カリウム、塩化ナトリウム、塩化カルシウム等が挙げられ、反応性及び安定性の観点から、塩化カリウム、塩化ナトリウム等が好ましい。

アルカリハライド水溶液には、アルカリハライドを 1 種のみ含んでもよく、2 種以上を含んでもよい。

【0021】

アルカリハライド水溶液の調製に用いられる溶媒としての水は、不純物が少ないという観点からは、精製水、イオン交換水、純水、超純水などを用いることが好ましく、イオン交換水がより好ましい。

アルカリハライド水溶液の調製に用いる溶媒は、水のみであってもよく、水と水溶性有機溶剤との混合溶媒であってもよい。

水溶性有機溶剤としては、メタノール、エタノール、ブタノール等の 1 価アルコール、グリセリン、エチレングリコール等の多価アルコール、アセトン等のケトン系溶剤などが挙げられる。

水との親和性及び反応生成物の安定性の観点から、1 価アルコールとしては、エタノールが好ましく、多価アルコールとしては、グリセリンが好ましい。

好ましい混合溶媒としては、水と 1 価アルコールとグリセリンとの混合溶媒、水とアセトンとの混合溶媒などが挙げられる。

水と 1 価アルコールとグリセリンの混合溶媒としては、容量比で水 100 に対し、1 価アルコールを 1 ~ 200、グリセリンを 1 ~ 200 の割合で含む溶媒が好ましく、水とアセトンとの混合溶媒としては、容量比で水 100 に対し、アセトンを 1 ~ 200 の割合で含む混合溶媒が好ましい。

【0022】

アルカリハライド水溶液は、溶媒としての水とアルカリハライドとを混合することで調製することができる。混合は、スターラー、パドルミキサー、インペラーミキサー、V 型ブレンダー等の公知の攪拌装置及び混合装置から選ばれる装置を適宜使用して行うことができる。

アルカリハライド水溶液の調製は常温〔25〕で行ってもよく、溶解を促進するなどの目的で、必要に応じて 30 ~ 50 程度に加温して行ってもよい。

アルカリハライド水溶液が、後述のその他の添加剤を含む場合には、水とアルカリハライドとその他の添加剤とを混合してアルカリハライド水溶液を調製してもよく、アルカリハライド水溶液を調製した後、その他の添加剤を添加し、混合してもよい。

アルカリハライド水溶液の調製は、アルカリハライドが溶解し、水溶液が目視で均一な溶液となるまで混合を継続することが好ましい。常温にて電解液を調製する場合には、30 分間 ~ 90 分間程度攪拌することが好ましく、50 分間 ~ 80 分間程度攪拌することがより好ましい。

【0023】

アルカリハライド水溶液におけるアルカリハライドの含有量には特に制限はないが、反応効率の観点から、溶媒である水 1 m³ に対し、0.5 mol ~ 10 mol のアルカリハライドを含有することが好ましい。即ち、アルカリハライド水溶液の濃度としては、0.5 mol/L (リットル) ~ 10 mol/L の範囲が好ましく、1 mol/L ~ 5 mol/L の範囲がより好ましく、1 mol/L ~ 3 mol/L の範囲がさらに好ましい。なお

、単位：mol/Lは、mol/dm³と同義である。

【0024】

アルカリハライド水溶液には、アルカリハライド及び水を含む溶媒以外に、効果を損なわない限りにおいて、他の添加剤を含有させてもよい。

他の添加剤としては、水溶性化合物が挙げられる。

水溶性化合物としては、ポリビニルピロリドン及びメルカプトプロピオン酸からなる群より選択される少なくとも1種の水溶性化合物が好ましく、ポリビニルピロリドンがより好ましい。

【0025】

アルカリハライド水溶液が水溶性化合物を含むことで、反応生成物である塩化金酸、さらには後述する塩化金酸を用いて作製される金ナノ粒子に対し、水溶性化合物が保護剤として機能することにより、反応生成物の安定性がより向上することが期待できる。

アルカリハライド水溶液が水溶性化合物を含む場合の含有量は、効果の観点から、アルカリハライド水溶液に対し、1.5mol/L以上であることが好ましい。また、水溶性化合物の含有量の上限には特に制限はなく、アルカリハライド水溶液に対し、水溶性化合物の飽和濃度まで含有させることができる。

【0026】

反応槽の容量、反応槽に貯留されるアルカリハライド水溶液の量には特に制限はなく、製造スケール、目的とする塩化金酸の生成量などに応じて適宜選択される。

塩化金酸をより効率よく得ることができるという観点からは、反応槽内に貯留されるアルカリハライド水溶液の量は、固体金属材料の先端が十分に浸漬される量であればよい。アルカリハライド水溶液の量としては、200mL以上が好ましく、上限には特に制限はない。

また、本開示の製造方法による反応は穏やかではあるが、アルカリハライド水溶液の貯留量は、反応槽の全容量に対し、80容量%以下とすることが好ましい。

【0027】

〔工程B〕

工程Bは、反応槽に、一对の固体金属材料をアルカリハライド水溶液に少なくとも一部が接触する位置に配置し、一对の固体金属材料の間を、交流電源を介して接続する工程である。

図1に示すように、固体金属材料としての一对の金線16A、16Bを、少なくとも一部が、反応槽14に貯留されたアルカリハライド水溶液12に接触する位置に配置する。

本開示において、固体金属材料とは、固体として存在する金(Au)を指す。本開示における固体金属材料は、必ずしも純度100%の金属材料であることを意味せず、不可避不純物を含む金属材料、金以外の金属を50質量%以下含む合金材料を包含する意味で用いられる。固体金属材料に含まれる金以外の金属は、効果の観点からは30質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましい。

固体金属材料は、反応性及び得られる塩化金酸の純度がより良好となるという観点から高純度の金を含む固体金属材料が好ましい。固体金属材料における金の純度としては、99%以上であることが好ましく、99.5%以上がより好ましい。

【0028】

固体金属材料の形状には特に制限はなく、任意の形状とすることができる。反応槽内に固定しやすく、アルカリハライド水溶液に接触する面積がより大きいという観点からは、棒状、線状、板状などの形状が好ましく、取扱がより容易という観点からは、線状又は板状が好ましい。固体金属材料の表面は平坦でもよく、アルカリハライド水溶液と接触する面積をより広くするため、表面に凹凸を有していてもよい。

【0029】

固体金属材料として、線状の固体金属材料、即ち、金線を用いる場合の金線の太さには特に制限はない。反応性の観点から直径0.1mm~0.5mm程度の金線が好ましい。

金線は市販品を用いてもよい。使用しうる市販品としては、例えば、(株)ニラコ A

10

20

30

40

50

U - 1 7 1 2 6 5 (直径 0 . 2 0 mm、純度 9 9 . 9 5 %)、A U - 1 7 1 2 2 5 (直径 0 . 1 5 mm、純度 9 9 . 9 5 %)、A U - 1 7 1 2 8 5 (直径 0 . 2 5 mm、純度 9 9 . 9 5 %) 等が挙げられる。

固体金属材料として金線を用いる場合の金線の長さには特に制限はない。反応装置のサイズ、目的とする塩化金酸の量等に応じて適宜決定すればよい。

固体金属材料として、板状の固体金属材料を用いる場合、反応性の観点から、厚さ 0 . 5 m m ~ 5 m m 程度の薄板状が好ましい。

板状の固体金属材料の長さ及び幅は、目的に応じて適宜決定すればよい。

【 0 0 3 0 】

アルカリハライド水溶液に少なくとも一部が接触する位置に配置した固体金属材料である 10
 一对の金線 1 6 A、1 6 B を、配線により交流電源 1 8 を介して接続する。

交流電源としては、公知の交流電源を適宜選択して用いることができる。本開示に用い
 うる公知の交流電源としては、バイポーラ電源が好ましく、例えば、B i p o l a r
 D C P o w e r S u p p l y : B P 4 6 1 0 (型番) (N F C o r p o r a t i o n) などが挙げられる。

交流電源 1 8 は、ファンクションシンセサイザ 2 0 を備えていてもよい。ファンクシ
 ョンシンセサイザ 2 0 を備えることで、交流電源 1 8 が印加する交流電圧の周波数をファン
 クションシンセサイザ 2 0 により可変とすることができる。例えば、後述の実施例に記載
 の如く、ファンクションシンセサイザを用いて周波数を変化させた交流電流をバイポーラ
 パワーサプライで増幅させて印加することができる。 20

【 0 0 3 1 】

工程 A 及び工程 B においては、反応槽にアルカリハライド水溶液を貯留することと、反
 応槽に一对の固体金属材料を配置することとは、いずれを先に行なってもよく、同時に行っ
 てもよい。

【 0 0 3 2 】

〔工程 C〕

工程 C は、一对の固体金属材料の間に交流電源により電圧を印加して、固体金属材料が浸漬
 された反応槽内において塩化金酸を得る工程である。

印加する電圧は、反応性の観点から、5 V ~ 5 0 V の範囲であることが好ましく、1 5
 V ~ 3 0 V の範囲であることが好ましく、1 6 V ~ 2 0 V の範囲であることがさらに好ま
 しい。 30

電圧の印加は、十分な量の塩化金酸が得られるという観点から、1 分間以上行うことが
 好ましく、1 0 分間以上行うことがより好ましく、1 5 分間以上行うことがさらに好まし
 い。電圧の印加時間の上限には特に制限はない。必要な塩化金酸の量が得られるまで電圧
 の印加を継続することができる。製造効率の観点から、電圧の印加時間の上限は 2 4 時間
 とすることができる。

ある態様においては、例えば、電圧の印加時間は、1 5 分間 ~ 3 時間が好ましく、2 0
 分間 ~ 2 時間がより好ましく、3 0 分間 ~ 1 . 5 時間がさらに好ましい。

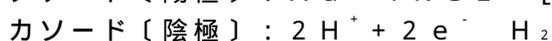
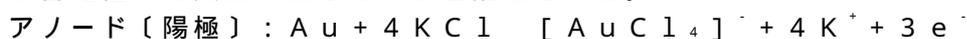
反応槽におけるアルカリハライド水溶液の温度は常温 [2 5] であってもよく、反応
 を促進する観点から、3 0 ~ 8 0 に加温して行ってもよい。 40

反応生成物の安定性の観点から、加温は 5 0 以下とすることが好ましい。

【 0 0 3 3 】

電圧の印加を継続することで、無色のアルカリハライド水溶液が徐々に淡黄色から黄色
 に変化する。黄色に変化した溶液の吸収スペクトルをとり、公知の塩化金酸溶液の吸収ス
 ペクトルと対比することにより、塩化金酸の生成が確認される。

固体金属材料の間に交流電流を印加した際は、固体金属材料が電極として作用し、以下の反
 応が各電極にて交互に生じていると推定される。



【 0 0 3 4 】

塩化金酸を含む溶液の吸収スペクトルは、分光光度計を用いて測定することができる。

測定方法としては、分光光度計で金線をアルカリハライド水溶液に接触させ、電圧印加後の溶液を対象として、波長範囲：400nm～800nmでの吸収スペクトルを得る方法が挙げられる。

測定に使用する装置は、紫外可視分光光度計 V-630iRM（日本分光（株））、レシオビーム分光光度計 U-5100（日立ハイテクサイエンス（株））等が挙げられる。上記いずれの装置を用いても同様の測定結果が得られる。また、同等の精度の分光光度計であれば、他の装置を用いても測定することができる。

【0035】

本開示の製造方法により塩化金酸が生成されることが、吸収スペクトルにより確認される。

塩化金酸（ $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ ）は、四水和物（ $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ）として存在し、オキソニウムイオンを含む淡黄色針状結晶（ $\text{H}_3\text{O}^+\text{AuCl}_4^- \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ）として単離される。

本開示の製造方法（I）によれば、汎用であり、入手容易なアルカリハライドを用いて、公知の交流電源によって、強酸を必要とせず塩化金酸が得られることから、塩化金酸の製造における環境負荷が抑制される。

【0036】

本開示の製造方法（I）によれば、強酸含有液からの塩化金酸の分離、及び強酸含有排液の処理などを必要とせず、得られた塩化金酸は、周辺に任意成分である水溶性高分子が残存している場合でも水により容易に除去できることから、金メッキ、ルビーガラスの製造、アルカロイド用試薬、金ナノ粒子の製造など、種々の分野に好適に使用することができる。

【0037】

<金ナノ粒子の製造方法>

本開示の金ナノ粒子の製造方法（以下、本開示の製造方法（II）と称することがある）は、本開示の製造方法（I）により塩化金酸を得る工程（工程A+工程B+工程C）、得られた塩化金酸を、クエン酸を含む100以上の水に加えて金ナノ粒子を得る工程（工程D）を含む。

【0038】

上記工程（工程A+工程B+工程C）は、既述の本開示の製造方法（I）における工程A、工程B及び工程Cと同様であり、好ましい態様も同じである。本開示の製造方法（II）は、後述の工程Dをさらに含む。

【0039】

〔工程D〕

工程Dでは、上記本開示の製造方法（I）で得られた塩化金酸を、クエン酸を含む100以上の水に加える。

塩化金酸は、本開示の製造方法（I）により得られた溶媒中に分散された塩化金酸をそのまま使用することができる。

塩化金酸をクエン酸を含む100以上の水に加える方法には特に制限はない。加える方法としては、例えば、塩化金酸を滴下する方法、塩化金酸を数回に分けて加える方法、所定の量の塩化金酸を1度に加える方法などを挙げることができる。

工程Dは、トゥルケヴィッチ（Turkevich）法と呼ばれる金ナノ粒子を合成する公知の方法である。

より具体的には、クエン酸の0.1質量%～10質量%水溶液を調製し、得られたクエン酸水溶液を加熱し、沸騰させた後、塩化金酸を加える方法をとる。

本開示において「クエン酸を含む100以上の水」とは、クエン酸の含有により沸点が上昇した水が沸騰した状態を意味する。従って、水の沸騰する温度の上限は、水に対するクエン酸の含有量により変動するが、概ね100～105の範囲である。

クエン酸水溶液を調製するために用いる水は、アルカリハライド水溶液の調製に用いた

10

20

30

40

50

水と同様であり、不純物の少ない水を用いることが好ましい。

【0040】

100 以上に加熱され、沸騰したクエン酸水溶液に塩化金酸を加えると、直ちに反応が起こり、金ナノ粒子が生成される。

工程Dを行う場合の詳細な条件等については、J. Turkevich et al., Discuss. Faraday Soc. Vol. 11, p55 (1951年)及びJ. Kimling et al., J. Phys. Chem. B 110, p15700 (2006年)の記載を参照することができる。

【0041】

金ナノ粒子の生成は、金ナノ粒子を含む分散液の吸収スペクトルを測定し、公知の金ナノ粒子の吸収スペクトルと対比することで確認される。金ナノ粒子の吸収スペクトルは、既述の塩化金酸含有液に適用した方法と同様の方法で測定することができる。

金ナノ粒子の吸収スペクトルは、一般に、500nm~550nmの間にピークが生じる。従って、吸収スペクトルが500nm~550nmの間にピークを有する場合には、金ナノ粒子の生成が推認できる。

【0042】

本開示におけるナノ粒子とは、体積平均粒子径が5nm~1μmの粒子を指す。

金ナノ粒子の体積平均粒子径は、例えば、レーザ回折散乱法により測定することができる。測定に用いる装置としては、動的光散乱式粒径分布測定装置(LB-550、(株)堀場製作所)、透過型電子顕微鏡(HD-2300、(株)日立ハイテクノロジー)等により行うことができる。

【0043】

本開示の製造方法(II)によれば、公知の方法で得られた塩化金酸と同様に、本開示の製造方法(I)によって得られた塩化金酸を用いて、トウルケヴィッチ法により、容易に金ナノ粒子が製造できる。

また、得られた金ナノ粒子は、純度が高いため、工業・芸術など、多様な分野への応用・用途が期待できる。

【実施例】

【0044】

以下、本開示の塩化金酸の製造方法、及び、金ナノ粒子の製造方法を、実施例を挙げて具体的に説明するが、本開示は以下の実施例に制限されず、その主旨を超えない限りにおいて種々の変型例にて実施することができる。

【0045】

〔実施例1〕

(1. アルカリハライド水溶液の調製)

500mL(ミリリットル)の三角フラスコ中で、イオン交換水と塩化カリウム22.37gとポリビニルピロリドン(PVP)0.30gとを常温にて十分に混合して溶解し、塩化カリウム1.5mol/L及びPVP 1.6×10⁻³mol/Lを含むPVP含有アルカリハライド水溶液200mLを調製した。混合は、常温(25℃)にて攪拌することで行った。

得られたPVP含有アルカリハライド水溶液は、目視で観察したところ、透明な均一水溶液であった。

【0046】

(2. 塩化金酸の製造)

図1に示す如き、反応槽14として、深さ15mm、直径5cmのガラスシャーレを準備し、反応槽14に、上記で得られたPVP含有アルカリハライド水溶液200mLを貯留した。(工程A)

【0047】

次に、貯留されたアルカリハライド水溶液12に接するように、一对の金線16A、16Bを配置し、金線16Aと金線16Bとを、交流電源18を介して接続した。(工程B)

)

金線は、(株)ニラコ AU-171265 (直径0.20mm、純度99.95%)を切断して用いた。金線は、その先端から8mmがPVP含有アルカリハライド水溶液内に浸漬される位置で固定した。

交流電源18は、ファンクションシンセサイザ(型番:1915、NF Corporation社製)を接続した、バイポーラ電源(Bipolar DC Power Supply 型番:BP4610、NF Corporation社製)を用いた。

【0048】

金線16A及び金線16Bに接続した交流電源18を用いて、ファンクションシンセサイザ20を用いて周波数を変化させた交流電流をバイポーラパワーサプライで増幅させて電圧の印加を行った。電圧は17Vを印加、電流は 1 ± 0.1 Aになるよう交流電源18を調整し、電圧の印加を継続した。

アルカリハライド水溶液は、電圧の印加の継続に伴い、透明から淡黄色、黄色に変色しており、反応生成物の濃度が経時により増加していることが確認された。(工程C)

電圧の印加時間20分間、40分間、60分間、及び80分間継続した際の溶液を分取して、吸収スペクトルを測定した。吸収スペクトルの測定は、既述の方法で測定装置として、紫外可視分光光度計 V-630iRM(日本分光(株))を用いて行った。結果を図2に示す。

【0049】

図2は、実施例1において、得られた溶液の、電圧の印加時間毎の吸収スペクトルを示すグラフである。電圧の印加時間20分間、40分間、60分間、及び80分間の液の吸収スペクトルグラフは、それぞれ20min、40min、60min、及び80minと記載した。対照例として、電圧を印加していないアルカリハライド水溶液の吸収スペクトルを0minとして図2に併記した。

図2のグラフに示す吸収スペクトルを、文献値(S.S. Waghmare et al., African J. Microbiol. Res., Vol 8, p138 (2014年))と対比したところ、吸収がよく一致したため、溶液が塩化金酸を含むことが確認された。

また、電圧の印加時間を長くすると、より多くの塩化金酸が生成されることが確認された。

このことから、本開示の製造方法(I)によれば、塩化カリウム水溶液を用いることで、強酸を使用することなく塩化金酸を製造されることがわかった。

【0050】

〔実施例2〕

イオン交換水10mLにクエン酸0.01gを加えて、十分に攪拌混合し、得られたクエン酸水溶液を加熱して沸騰させた。沸騰した状態のクエン酸水溶液に、実施例1で得られた塩化金酸を含む溶液3mLを加えて、再加熱した。加熱は、液の色相を観察しながら行い、液の色相が赤紫色に変化した時点で終了することができる。ここで、液の色相が淡黄色から赤紫色に変化したため、加熱は4分間継続した後、終了した。(工程D)

加熱を停止し、液の温度を常温まで冷却した後、得られた液の吸収スペクトルを実施例1と同様の方法で測定した。結果を図3に示す。

金ナノ粒子のスペクトルのピークは一般に500nm~550nmの間に現れることが知られており、図3に示すように、工程Dを経て得られた赤紫色の液中に分散された物質は、539nmにピークが現れたこと、及び、吸収スペクトルの波形が金ナノ粒子の吸収スペクトルの波形とよく一致したことから、得られた赤紫色の液は金ナノ粒子を含有することが裏付けられた。

また、得られた金ナノ粒子の平均粒子径は、文献値(G.A. Lopez-Munoz et al., Nanoscale Res Lett, Vol 7, p662 (2012年))と比較した結果、55nm以下であると推定される。

【0051】

10

20

30

40

50

(産業上の利用分野)

本開示の塩化金酸の製造方法によれば、環境負荷が低減され、入手容易なアルカリハライド水溶液を用いて効率よく塩化金酸を得ることができる。また、廃液の処理などの負担がないことから、得られた塩化金酸は、金メッキ、ルビーガラスの製造、アルカロイド用試薬、金ナノ粒子の製造など、種々の分野に適用することができる。

本開示の金ナノ粒子の製造方法によれば、環境負荷が低減された製造方法により得られた塩化金酸を原料とし、公知の方法で金ナノ粒子を得ることができ、得られた金属ナノ粒子は、不純物が少ないため、工業・芸術など、多様な分野への応用が期待できる。

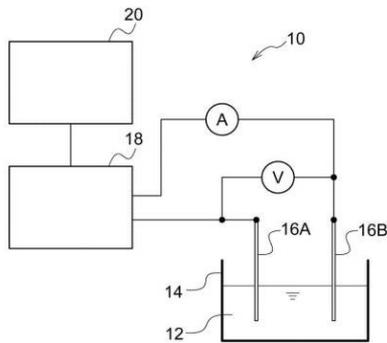
【符号の説明】

【 0 0 5 2 】

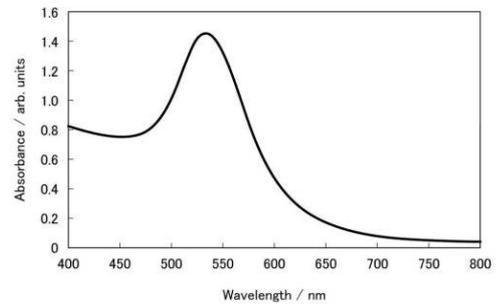
- 1 0 反応装置
- 1 2 アルカリハライド水溶液
- 1 4 反応槽
- 1 6 A、1 6 B 固体金属材料（金線）
- 1 8 交流電源
- 2 0 ファンクションシンセサイザ

10

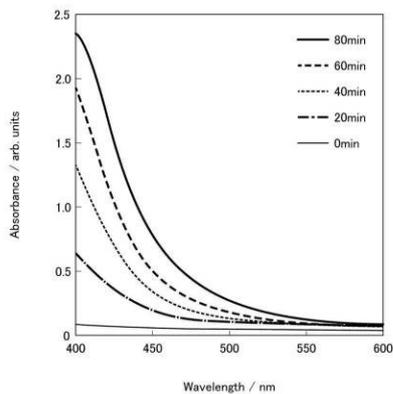
【 図 1 】



【 図 3 】



【 図 2 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4K017 AA08 BA02 CA08 DA09 EJ01 FB07
4K018 AA02 BA01
4K021 AB05 BB05 DA01