

マイクロ波ポリオール法による Au@Ag

コアシェルナノ微結晶の合成 -ハロゲンイオン効果-

(九大総合理工¹⁾, 九大先導物質化学研究所²⁾) ○西尾 倫子¹⁾, 宮前 信広¹⁾,
Jang Peng²⁾, 辻 正治¹⁾²⁾

【序】我々は金属ナノ微粒子の合成を従来のオイルバス加熱法と比較して迅速・均一な加熱と精密制御が可能なマイクロ波(MW)加熱法を用いて行っている。最近、共に FCC 結晶構造で、格子定数が近い金・銀から成る金コア銀シェル(Au@Ag)のコアシェルナノ微結晶の合成に成功した。¹⁾今回、Au@Ag 微結晶の合成には微量の Cl⁻ の存在が不可欠なことを見出し、また Br⁻、I⁻を用いた Au@Ag 微結晶の合成を試み、ハロゲンイオン効果について新しい知見を得たので報告する。

【実験】Au@Ag 微結晶の合成は、エチレングリコール(EG)を触媒・還元剤に用いるポリオール法に MW 照射を併用した MW - ポリオール法を用いた。まず、HAuCl₄(2.4 mM)と保護安定剤としてポリビニルピロリドン(PVP:W= 40000, 1 M)を EG(20 mL)に添加後 1 時間攪拌した。その溶液を出力 400 W で 3 分間 MW 照射を行うことで金コア溶液を合成した。MW 照射後は、室温(20°C)以下になるまで水冷した。その後、Ag シェル原料の AgNO₃(19.2 mM)を Au コア溶液に添加後再び MW 照射を行った。また、Cl⁻効果を調べるために Au コア溶液を遠心分離(13000 rpm, 120 min)し、上澄み液を除去後 EG で Au コア微粒子を再分散し AgNO₃(19.2 mM), PVP(W=40000, 1 M)と新たな Cl⁻源として NaCl を所定量(9.6 mM, 2.4 mM, 0.3 mM, 0 mM)添加し攪拌後、再び MW 照射を行った。

さらにハロゲンイオン効果を検討するために NaBr(3 mM, 0.3 mM)、NaI(3 mM, 0.3 mM)を用いた実験を同様の方法で行った。生成物の形態と光学特性の評価には、TEM(透過型電子顕微鏡)と UV-Vis 吸収スペクトルを用いた。

【結果と考察】MW-ポリオール法により金コア銀シェル(Au@Ag)ナノ微結晶の合成を試みた。図 1(a)は Au コアの TEM 画像であり三角形プレート、八面体、十面体などの多角形の混合体から成る。これに、AgNO₃を添加し MW 照射を行うと三角形プレートにはバイピラミッド、八面体にはキュービック、十面体にはロッド型の Ag シェルがエピタキシャルに成長した。(図 1(b))サイズの大きな Au@Ag 微粒子を合成することを目指して 2 倍量の HAuCl₄, AgNO₃を用いて Au@Ag の合成を試みた。その結果、AgCl が多量に生成し Au@Ag はほとんど生成しなかった。これは、Au コア原料である HAuCl₄の分解で生じる Cl⁻が Ag シェル原料の Ag⁺と反応し AgCl が析出したためと考えられる。そこでコア原料中の

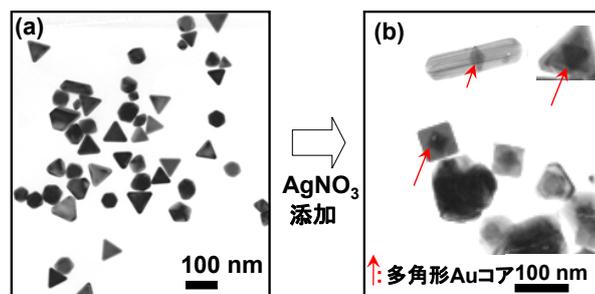


図 1. (a)Au コア(b) Au@Ag コアシェルナノ微結晶の TEM 画像

Cl⁻を遠心分離で除去後 Au@Ag の合成を試みた。その結果、球形の Ag 粒子が主として生成し(図 2(d))、Au@Ag の生成はほとんど認められなかった。これらの結果から、Au@Ag 合成には微量の Cl⁻が不可欠ではないかと考え、Cl⁻効果を明確化するために NaCl を新たな Cl⁻源として用いて実験を行った。その結果、NaCl 9.6 mM(図 2(a)) では AgCl が生成し、Au@Ag は生成しなかったが、NaCl 2.4 mM(図 2(b))から Au@Ag が生成し始め、NaCl 0.3 mM(図 2(c))では高結晶性の Au@Ag が合成できた。これらの結果より、高結晶性 Au@Ag の合成には Au コア原料に含まれる 0.3 mM 程度の微量の Cl⁻が不可欠であることがわかった。高結晶性の Ag 粒子は、Cl⁻存在下でも成長可能であるが、不安定な球形銀粒子は Cl⁻により選択的にエッチングされ消失するという成長機構が高結晶性 Ag シェルの Au コア表面でのエピタキシャル成長に関与していると考えられる。

同様の実験を NaBr、NaI を用いて行った。その結果、Br⁻ 0.3 mM では Au@Ag は生成したが、シェルのコーナーは Cl⁻の場合と比べて丸みを帯びており、シェルの厚みも薄かった。また周辺に、球状の Ag 粒子も生成していた。(図 3(a)) 一方、Ag シェルに対する Br⁻の影響を調べるために AgNO₃ 溶液に NaBr 無添加と 0.3 mM 添加して実験を行った。(図 4((a) (b))) Br⁻を添加した場合の球形粒子の表面は無添加の場合と異なりエッチングにより平坦化し、球状以外にキューボ状の粒子や先端の丸いロッド状の粒子も生成した。これらの結果は、Br⁻のエッチング力が Cl⁻ > Br⁻であるため、エッチング速度が低下し、エッジがシャープでなく結晶性が低い、丸みを帯びた結晶が多く生成したと考えられる。I⁻を 0.3 mM 添加した場合の結果を図 3(b)に示す。Cl⁻の場合には十面体にはロッド型の Ag シェルが必ず形成されたが、I⁻ 添加では十面体の Au コア上にはロッドではなく、五角形の Ag シェルが形成された。上記の結果から、Ag シェル合成時の溶存ハロゲンイオン種の違いにより Ag シェルの形状や厚さが変化することが明らかになった。

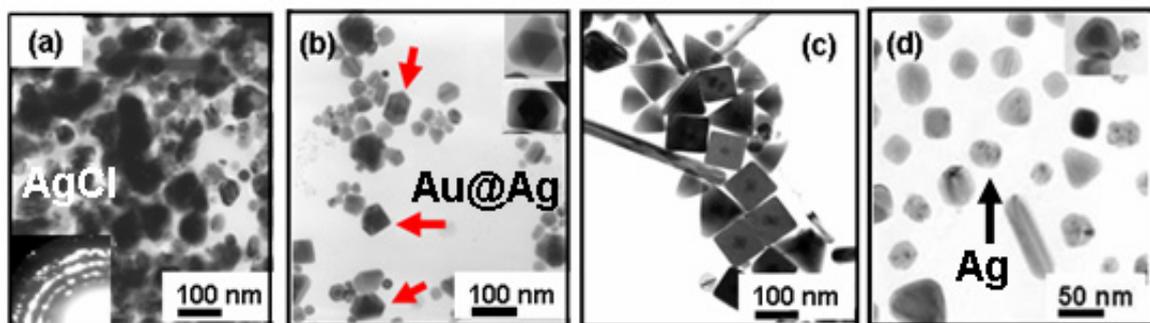


図 2. NaCl (a) 9.6 mM (b) 2.4 mM (c) 0.3 mM (d) 0 mM 添加後の生成物の TEM 画像

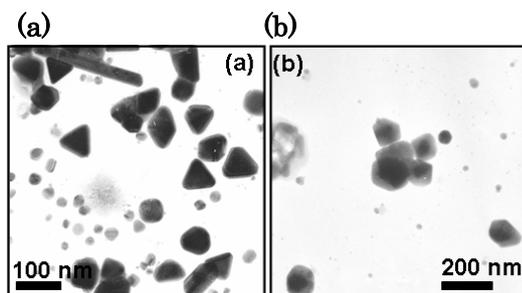


図 3. (a)NaBr 0.3 mM , (b)NaI 0.3 mM 添加して得た生成物の TEM 画像

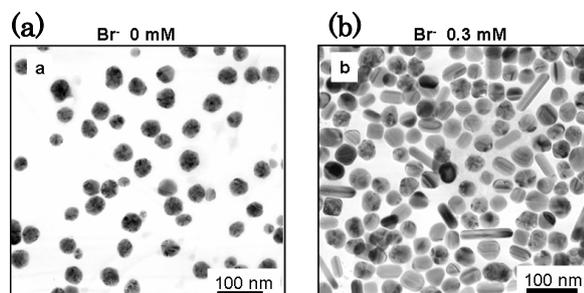


図 4. (a)Br⁻ 無添加, (b) Br⁻ 0.3 mM を Ag 溶液に添加して得た生成物の TEM 画像