

## 液相中での金ナノ微粒子の形状選択的エッチングと結晶成長

(九大院総理工<sup>1</sup>, 九大先端研<sup>2</sup>)○植山大輔<sup>1</sup>, 宮前治広<sup>1</sup>, 辻 正治<sup>1,2</sup>

## 【序】

金属ナノ材料の一般的な液相合成法の1つとしてポリオール法がある。通常はオイルバス中で金属塩とエチレングリコール(EG)溶媒の混合液を数時間、加熱還流することで金属ナノ材料が合成されている。最近、マイクロ波加熱を用いるマイクロ波-ポリオール法が開発された。この方法の特徴はオイルバス加熱と比較して、わずか数分という1/10以下の短時間で高結晶性の金属ナノ材料が合成可能なことである。

我々はマイクロ波-ポリオール法を用いて金ナノ微結晶の合成に関する研究を行っている。<sup>1)</sup>この方法で合成した金ナノ微結晶の特徴は、従来のオイルバス加熱では球形のナノ微粒子が得られるのに対して単結晶、双晶結晶のナノ微結晶の混合物がわずか数分の加熱で合成可能なことである。

本研究ではマイクロ波-ポリオール法で合成した多角形 Au ナノ微粒子を種結晶として  $\text{HAuCl}_4$  および  $\text{HAuCl}_4/\text{NaCl}$ ,  $\text{HAuCl}_4/\text{HCl}$  存在下で再度加熱すると 80-100 °C 付近から Au 種結晶がエッチングにより溶解すること、およびその溶解速度が Au 種結晶の形状に依存することを見出した。また約 160 °C 以上の加熱・還元反応で高  $\text{AuCl}_4^-$  濃度では 10 面体双晶が、一方高  $\text{Cl}^-$  濃度条件下では 20 面体双晶が高選択的に合成可能なことを見出したので報告する。

## 【実験】

## ①多角形金ナノ種粒子の合成

EG 溶液中で  $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  を保護安定剤であるポリビニルピロリドン(PVP: 平均分子量 40,000)存在下 400 W, 3 分間マイクロ波照加熱して合成した。

## ②多角形金ナノ粒子をシードとした Au ナノ微結晶の 2 段階合成

①の溶液に、240 mM  $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{EG}$  溶液を 0.1 ml~1.8 ml (1 回目の合成で用いた  $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  のモル比に対して 0.5~9.0 倍) 滴下した。また  $\text{Cl}^-$  の効果を調べる場合は  $\text{NaCl}$  または  $\text{HCl}$  を 0 mM~48 mM 添加した。この溶液を再び、400 W で 3 分間マイクロ波照加熱させた。昇温途中または昇温加熱後の生成物の TEM, UV-Vis 測定および合成溶液の色の変化から Au 種結晶のエッチング-結晶成長機構を考察した。

## 【結果と考察】

これまで金ナノ微結晶を種微粒子として  $\text{AuCl}_4^-$  イオンを還元した場合は種結晶を核として大きなサイズの金ナノ微粒子が成長すると考えられていた。しかしマイクロ波加熱条件下では Fig. 1(a)-1(c)に示すように Au 微結晶が  $\text{AuCl}_4^-$  とその熱分解で生成する  $\text{Cl}^-$  により形状選択的エッチングを受け、球形やオクタヘドラル微粒子は最終的に消失するのに対して三角、六角形双晶プレートや 10 面体双晶のエッチング速度は

遅く、最終的にはこれらの双晶が大きなサイズに成長することがわかった。特に高  $\text{AuCl}_4^-$  濃度ではこれまで報告例のない 500 nm 程度の大きさを持つ 10 面体双晶を収率 70 % で得ることに成功した(Fig.1(c))。金ナノ種微結晶の形状選択的エッチングは  $\text{NaCl}$ ,  $\text{HCl}$  の添加により加速され、 $\text{Cl}^-$  濃度を上げると種微粒子には含まれない正 20 面体微結晶が収率 80 % で得られることを見出した(Fig. 1(d))。上記の結果から  $\text{Au}$  ナノ微結晶は  $\text{AuCl}_4^- + \text{Cl}^-$  により 160 °C 以下で形状選択的にエッチングされ、その後 160-198 °C での還元反応で形態制御が可能ながわかった(成長機構 : Fig. 1(e))。

また金ナノ微結晶のエッチングを成長溶液の色や吸収スペクトルのから直接観測することにより、種々の成長溶液の昇温加熱時の金ナノ微結晶のエッチングと成長機構を考察した。さらに金ナノ微結晶のエッチング速度は同一溶液温度でマイクロ波加熱の方が従来のオイルバス加熱と比較して速いことを見出し、その原因を金ナノ微粒子の表皮加熱効果や  $\text{Cl}^-$  のマイクロ波加熱効果によるものと結論した。この結果は金属ナノ結晶の成長におけるマイクロ波照射効果の存在を示唆する成果である。

上記の研究成果は今後の金ナノ材料の形状・サイズ選択的合成に有用な基礎的知見を与えると共にマイクロ波-ポリオール法による金ナノ微結晶の合成における種微粒子の役割を明らかにしたものである。

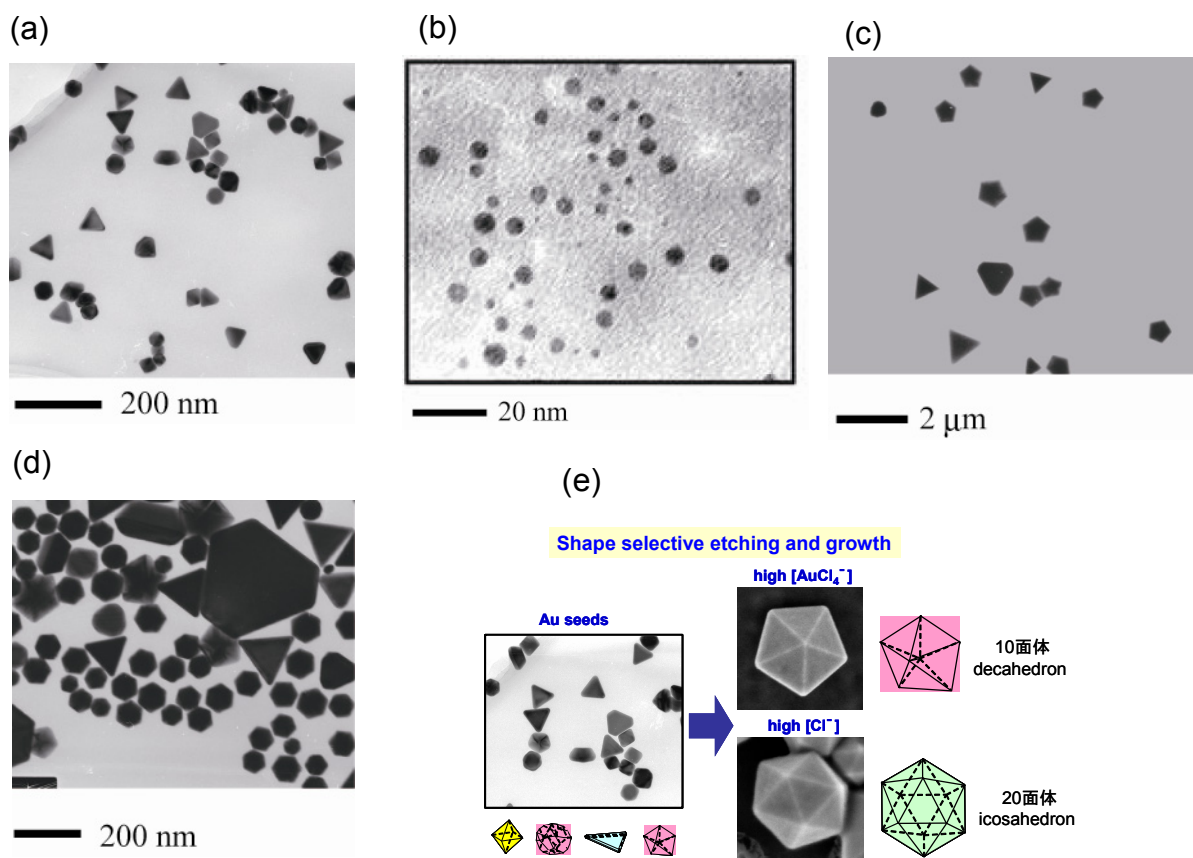


Fig. 1(a) 多角形金種結晶 (b)  $\text{AuCl}_4^- + \text{Cl}^-$  添加・100 °C 加熱後の金ナノ種結晶 (c) 2 段階合成(198 °C 加熱)で生成した粒子 (d)  $\text{NaCl}$  添加系 (g) 形状選択的  $\text{Au}$  成長機構  
 1) M. Tsuji et al., (a) *Colloids & Surfaces A*, **302**, 587 (2007), (b) BCSJ 印刷中 (2007).