

マイクロ波照射による多角形金ナノ粒子の液相合成

(九大院総理工¹, 九大先導研²) ○植山大輔¹, 辻 正治^{1,2}

【序】

金属ナノ材料は量子サイズ効果、表面効果および体積効果によって、バルク材料とは異なる光学的、電気的、磁氣的、物理化学的特性を発揮する。その効果はナノ粒子の形態、サイズに大きく影響されるので形態およびサイズを制御することは非常に重要である。一般的な金属ナノ粒子の合成法としてポリオール(多価アルコール)法がある。最近、ポリオール法において従来のオイルバス加熱の代わりに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。マイクロ波-ポリオール法ではマイクロ波によって被加熱物質を内部から急速に加熱ができるため、オイルバス加熱と比べて高結晶性の微粒子が合成可能である。これまでの本研究室の研究でマイクロ波-ポリオール法を用いて Au ナノ材料を合成すると、多角形ナノ粒子を合成できることが示されている。¹⁾またマイクロ波加熱により Au ナノ粒子が $\text{AuCl}_4^- + \text{Cl}^-$ により形状選択的にエッチングされることも報告されている。^{2,3)}本研究では、これまでの研究をさらに発展させることを目的として形状制御した Au ナノ粒子の合成を試みた。今回は合成時の実験条件の中で、特に多価アルコールの種類と NaCl の添加効果に着目し、金ナノ粒子の形状制御を検討した。

【実験方法】

還元性溶媒である多価アルコール (エチレングリコール、ジエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール) に、金ナノ粒子の原料として塩化金酸四水和物を実験に合わせて所定量添加し攪拌、混合した。さらに生成するナノ粒子の凝集を防ぐために保護安定剤としてポリビニルピロリドン(PVP)を攪拌しながら溶解させた。また最近の我々の研究では Au ナノ微粒子は $\text{AuCl}_4^- + \text{Cl}^-$ で形状選択的酸化的エッチングを受けることがわかっている。本研究では、 Cl^- の影響を調べるために NaCl を添加した。この反応溶液をマイクロ波加熱装置内に設置し、様々な温度や昇温速度で金ナノ粒子を合成した。生成した粒子の結晶構造解析は保護安定剤である PVP を遠心分離機で分離・除去後、TEM 観察により行った。

【結果】

図 1(a)、(b) にエチレングリコール中で NaCl 無添加系と NaCl 添加系の溶液を加熱し得られた Au ナノ粒子の TEM 像をそれぞれ示す。NaCl 無添加系では、球形微粒子以外に、3 角プレート、8 面体、10 面体、それに六角形状の 20 面体粒子の混合物が得られた。NaCl 添加系では、この内の 20 面体粒子や平面六角プレートの割合が増加することが分かった。これは(1)式のように Cl^- が存

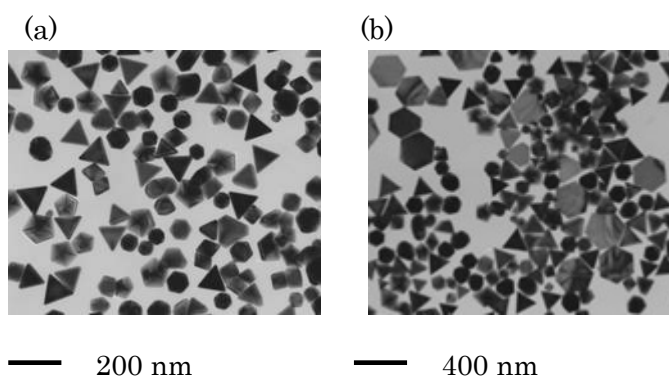
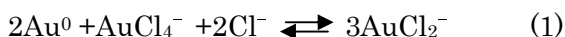


図 1. エチレングリコール中で合成した金ナノ粒子の TEM 像

(a) NaCl 無添加系 (b) NaCl 添加系

在することにより Au ナノ粒子が一旦溶解する平衡反応が成立し、8 面体は溶解するのに対してそ

他の微粒子は溶解せず、成長するためと考えられる。



次にエチレングリコール以外のジエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコールで同様に Au ナノ粒子の合成を試みた。図 2 に示すようにジエチレングリコールの場合は NaCl 無添加系では六角形に見える 20 面体 Au ナノ粒子が 60% の収率で得られ、NaCl 添加系ではマイクロプレートなどのプレート状の粒子を主に得ることができた。テトラエチレングリコールの場合も、ジエチレングリコールと同様に NaCl 無添加系では 20 面体 Au ナノ粒子が 70% で得られ、NaCl 添加系ではマイクロプレートなどのプレート状の粒子を主に得ることができた。ポリエチレングリコールの場合では、NaCl 無添加系では結晶性が高い 20 面体 Au ナノ粒子が 70% の高収率で得られ、NaCl 添加系では 10 面体 Au ナノ粒子が 60% で得ることができた。また NaCl 添加系では 10 面体粒子の収率がジエチレンー、テトラエチレンー、ポリエチレングリコールの順に増加する傾向が認められた。上記の結果からマイクロ波加熱において、溶媒であるポリオールの種類や NaCl の添加により Au ナノ微結晶の形状をある程度制御できることがわかった。

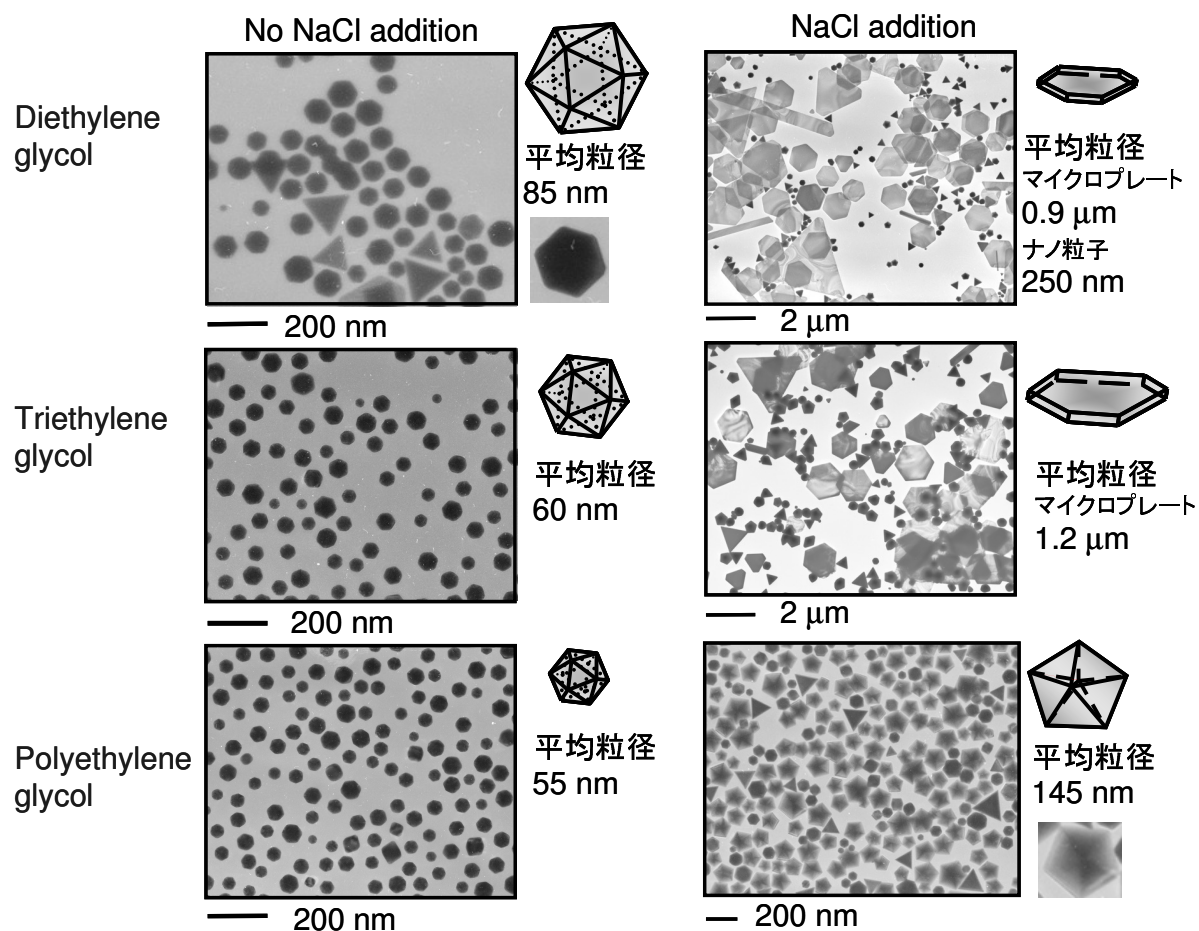


図 2. 溶媒変化による金ナノ粒子の形状依存性

【参考文献】

- 1) M. Tsuji, M. Hashimoto, Y. Nishizawa, M. Kubokawa, T. Tsuji, *Chem. Eur. J.*, **11**, 440 (2005).
- 2) M. Tsuji, N. Miyamae, M. Hashimoto, M. Nishio, et al., *Colloid & Surf. A.*, **302**, 587 (2007).
- 3) M. Tsuji, N. Miyamae, M. Nishio, S. Hikino, N. Ishigami, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **80**, 2024 (2007).