

## 多角形金コア銀シェルナノ微結晶の合成と結晶成長に関する研究

(九大院・総理工<sup>1)</sup>, 九大先導研<sup>2)</sup>, 中国国立ナノ科学技術センター<sup>3)</sup>)

○松尾 亮一<sup>1)</sup>, 植山 大輔<sup>1)</sup>, 西尾 倫子<sup>1)</sup>, 宮前 治広<sup>1)</sup>, 江 鵬<sup>2)-3)</sup>, 辻 正治<sup>1)-2)</sup>

【序】金属ナノ微粒子はバルク金属とは異なる特性・性質を示すことからナノサイエンス、ナノテクノロジーを支える基盤物質の一つとして注目され盛んに研究が行われている。特に二元金属であるバイメタリックナノ微粒子は一元金属であるモノメタリックナノ微粒子よりも優れた特性を示すことが知られている。最近、我々は還元性溶媒と保護安定剤を用い金属イオンの還元による金属ナノ微粒子のボトムアップ式合成法である液相化学的還元法を用いて多角形金コア銀シェルナノ微結晶の合成を試み成功した<sup>1)</sup>。生成したコアシェルナノ微結晶は金のコアが{111}面を有し、銀のシェルは{100}面を有するものであった。今回の研究では使用する還元性溶媒や保護安定剤の分子量や加熱方法を変えることで、金のコア、銀のシェルともに{111}面を有する新規コアシェル構造の多角形金コア銀シェルナノ微結晶の合成を試み成功し、その結晶構造や結晶成長機構について知見を得たので報告する。

【実験】実験は次の二段階合成で行った。一段階目の合成(①)でコアとなる多角形金ナノ微粒子の合成を行い、二段階目の合成(②)で金のコアに銀のシェルを形成し、多角形金コア銀シェルナノ微結晶の合成を試みた。

### ①コアとなる多角形金ナノ微粒子の合成

還元性溶媒エチレングリコール(EG)中に金属塩として四塩化金酸、保護安定剤としてポリビニルピロリドン(PVP:平均分子量 40,000)を所定量添加し攪拌することにより、黄色の混合溶液を作製した。そのあとマイクロ波照射装置に設置しマイクロ波加熱(出力:400 W, 時間:3 min)により紫色の金コア溶液を合成した。

### ②多角形金コア銀シェルナノ微結晶の合成

①で合成した金コア溶液を遠心分離によって溶液中の PVP、EG を除去した。そしてそれを新たな還元性溶媒として *N,N*-ジメチルホルムアミド(DMF)中に分散させ、銀シェルの原料である硝酸銀と保護安定剤 PVP(平均分子量 1,300,000)を所定量添加した。この溶液をオイルバス加熱(時間:3 hr)し、茶褐色の多角形金コア銀シェルナノ微結晶の溶液を合成した。

得られたナノ微粒子は透過型電子顕微鏡(TEM)による観測によってサイズと形状の評価を行った。

【結果と考察】一段階目の合成で得られた多角形金ナノ微粒子の TEM 画像を Fig.1 に示す。得られた多角形金ナノ微粒子の形状は主に十面体双晶、正八面体、三角形・六角形プレート、不定形状(主に球形形状)のナノ微粒子であることが TEM 画像からそれぞれ確認できた。

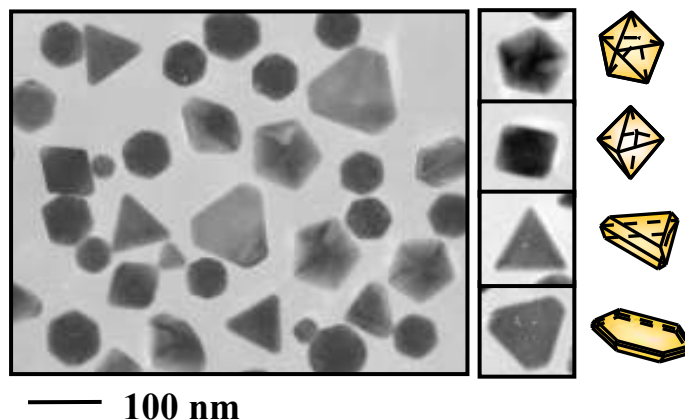


Fig.1 コアとなる多角形金ナノ微粒子の TEM 画像と結晶構造モデル

二段階目の合成で得られた多角形金コア銀シェルナノ微結晶は主として十面体双晶、正八面体、三角形・六角形プレート、不定形状(主に球形形状)の形状をしていた。Fig.2(a)-(d)に十面体双晶、正八面体、三角形・六角形プレート形状の多角形金コア銀シェルナノ微結晶の TEM 画像と結晶構造のモデルを示す。TEM 画像より結晶の中央に濃いコントラストの金コア、外側の薄いコントラストの銀シェルを有する多角形金コア銀シェルナノ微結晶が生成していることが確認された。これは金原子と銀原子の密度の違い(Au:19.3 g/cm<sup>3</sup>, Ag:10.5 g/cm<sup>3</sup>)に起因するものであると考えられる。実験結果よりコアシェル構造間の金コアと銀シェルの相関関係は、十面体双晶の金コアからは十面体双晶の銀シェル、正八面体の金コアからは正八面体の銀シェル、三角形・六角形プレートの金コアからは三角形・六角形プレートの銀シェルをそれぞれ有する多角形金コア銀シェルナノ微結晶が生成することが確認された。これは金と銀がともに結晶格子構造が面心立方晶(FCC)構造をとること、格子定数がほぼ等しい(Au:0.408 nm, Ag:0.409 nm)ことからコアシェル構造を形成したと考察される。実験結果より多角形金コア銀シェルナノ微結晶の結晶成長機構は金のコアの形状に依存して銀のシェルが金コア表面上でエピタキシャルに結晶成長するために形状選択的に生成することを見出した。今回の研究で EG 還元性溶媒と PVP(平均分子量 40,000)を用いた場合には{100}面であった銀シェルの結晶構造を、DMF 還元性溶媒と PVP(平均分子量 1,300,000)に変えることにより金コアと同じ{111}面に変換することに成功した。

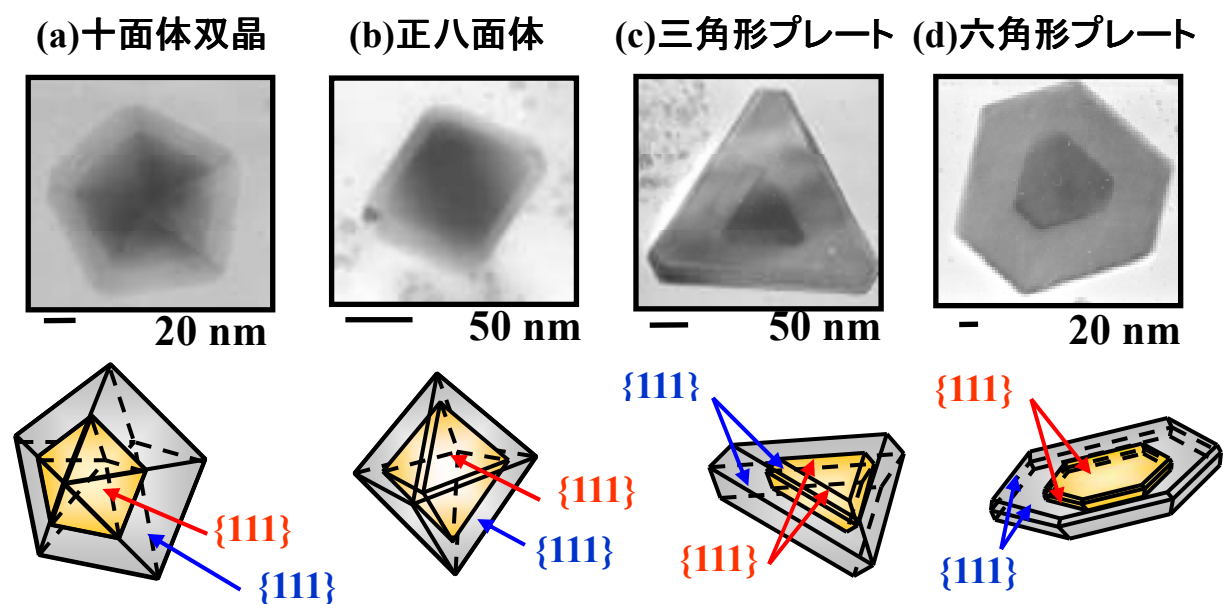


Fig.2 多角形金コア銀シェルナノ微結晶の TEM 画像と結晶構造モデル

【参考文献】

- 1) M. Tsuji, N. Miyamae, S. Lim, K. Kimura, X. Zhang, S. Hikino, and M. Nishio., *Crystal Growth & Design*, **6**, 1801 (2006).