

## 光照射による多角形 Au ナノ粒子の生成および化学組成分析

(中央大院・理工) ○中川和早・村山美乃・田中秀樹

【序】Au は非常に安定な物質であり、バルクの状態では他の物質との反応性に乏しいが、ナノ粒子化すると触媒活性が得られることが見出されている。こうした特異性は、Au ナノ粒子の形状や構成結晶面に顕著に依存することが知られている。また保護基などに被覆されない露出表面は、特に特異性が高くなると考えられるため、表面露出したナノ粒子の生成が望ましい。こうした観点から、特定の結晶面が露出している多角形ナノ粒子の生成法確立に期待が持たれている。そこで本研究では、光照射による多角形 Au ナノ粒子の生成を試みた。生成した粒子の構造解析にあたっては、高分解能透過電子顕微鏡 (HRTEM) および走査透過電子顕微鏡 (STEM) を用いた。また化学組成分析には、X 線光電子分光法 (XPS) を用いた。

【実験】保冷したエタノール水溶液 20 mL に、Au 濃度が 0.25 mM となるように HAuCl<sub>4</sub> 溶液を加えた。この溶液に対して 500 W 超高压水銀ランプによる光照射を 30 分行った。得られた溶液中にコロジオン膜付 Cu グリッドを浸した後、室温にて乾燥させ、HRTEM (300 kV) および STEM (30 kV) による構造解析を行った。一方、Si 基板上に溶液を 5 μL 滴下した後、室温にて乾燥させ、XPS による化学組成分析を行った。

【結果と考察】こうして得た溶液中には、多数の多角形ナノ粒子が見られた。図 1(a)に、これらの多角形ナノ粒子のうち、最も多く観察された三角形ナノ粒子の HRTEM 像を示す。一辺の長さが 60 nm 程度の正三角形ナノ粒子であることが見てとれる。また、この三角形ナノ粒子には格子縞が見られ、その縞は一定の間隔で全体に広がっている。この三角形ナノ粒子の拡大像 (挿入図)によると、格子縞の間隔は 0.25 nm であり、Au 結晶に見られる格子間隔と一致した。また、図 1(b)に三角形ナノ粒子の電子線回折パターンを示す。ここでは、6 回対称のパターンがはっきりと見てとれる。このことは、三角形ナノ粒子が{111}面方向に成長していることを示している。

図 2 に、三角形ナノ粒子の次に多く観察された六角形ナノ粒子の HRTEM 像を示す。対角線の長さが 40 nm 程度の粒子であることがわかる。ナノ粒子の表面には中心から放射状に各頂点に向かう稜線が見られる。その稜線に囲まれた 6 つの三角形部分にはそれぞれ格子縞が見られ、その縞はすべて一定の間隔でナノ粒子の端まで続いていた。また、格子縞は稜線と平行に続いており、全ての三角形部分において同じパタ

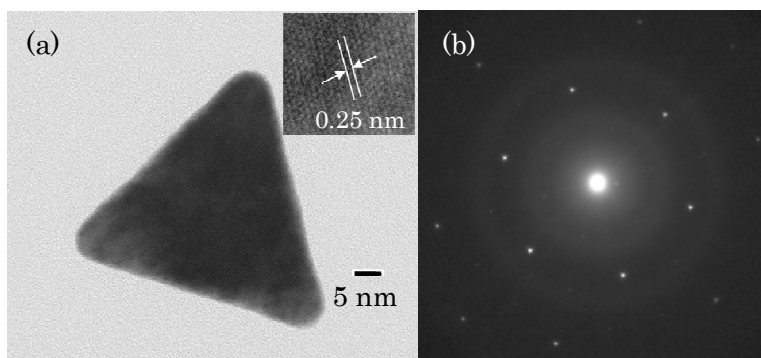


図 1. 溶液中に生成した三角形粒子の(a)HRTEM 像と拡大像 (挿入図)、(b)三角形粒子の電子線回折パターン

ーンであることがわかる。この六角形ナノ粒子の拡大像 (挿入図)によると、稜線に囲まれた三角形部分に見られる格子縞の間隔は  $0.25 \text{ nm}$  であり、三角形ナノ粒子で見られた格子縞の間隔と一致した。このことから、六角形ナノ粒子も三角形ナノ粒子と同様に $\{111\}$ 面方向に成長しやすいと考えられる。

図 3 に、溶液中に生成した凝集粒子の STEM 像を示す。ここでは、三角形ナノ粒子と六角形ナノ粒子、または六角形ナノ粒子同士が接触している様子が見てとれる。さらに三角形ナノ粒子と六角形ナノ粒子の接触面では、粒子同士が融合していることがわかる。このことから、生成した Au ナノ粒子表面は活性が高く、接触しただけで融合してしまうと考えられる。ナノ粒子生成に保護剤を加えていないことを踏まえると、表面が保護されていない Au ナノ粒子が生成したものと考えられる。

得られた溶液の XPS 広域スペクトルからは、Au の他にも Si、O、C 元素に由来するピークが観察された。図 4(a)に Au 4f スペクトルを示す。ここでは、 $83.9 \text{ eV}$  および  $87.6 \text{ eV}$  にピークが観察されたことから、Au 元素は金属 Au ( $83.9 \text{ eV}$ ) の化学結合状態で存在するものと考えられる。また、図 4(b)に O 1s スペクトルを示す。ここでは、 $533 \text{ eV}$  にのみピークが観測された。この結合エネルギーは  $\text{SiO}_2$  に帰属できるものであり、 $-\text{OH}$  や  $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$  のような Au ナノ粒子の表面保護分子になりうる O 1s ピークは観測されなかった。以上の結果からも、溶液中では表面が保護されていない金属 Au が生成したものと考えられる。

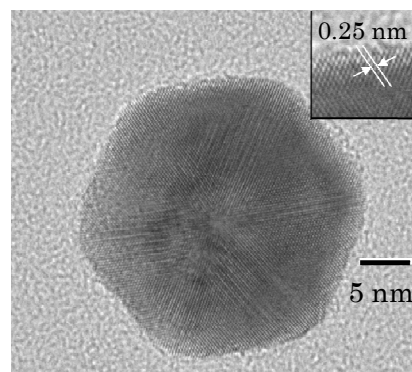


図 2. 溶液中に生成した六角形粒子の HRTEM 像と拡大像 (挿入図)

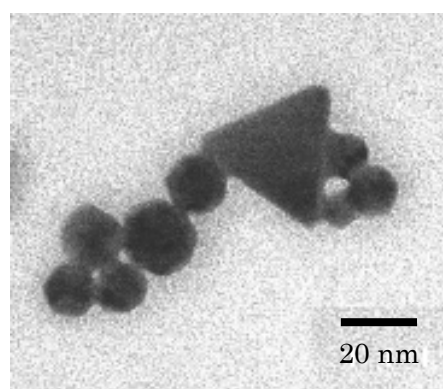


図 3. 溶液中に生成した凝集粒子の STEM 像

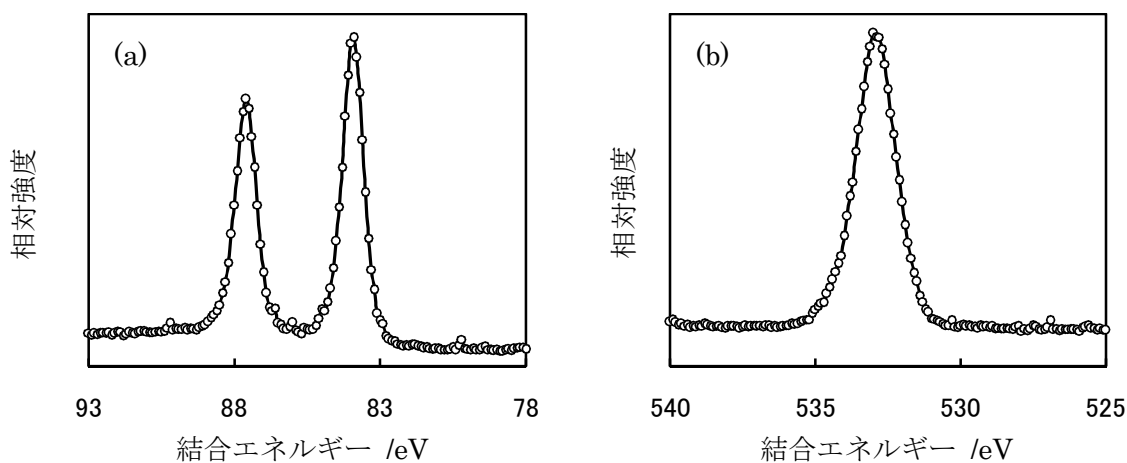


図 4. 得られた溶液の XPS スペクトル; (a)Au 4f スペクトルと(b)O 1s スペクトル