

二十面体金銀コア・シェルナノ微粒子の結晶構造および段階的成長機構

(九大先導研*, 九大院総理工**) ○辻 正治*, 荻野政利**, 松永美香*, 中村 望**

【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重要である。最近我々はDMF中で4四面体5個から成る十面体、20個から成る二十面体銀ナノ微結晶の成長機構を研究した。¹その結果これらの結晶は図1に示すような四面体銀ナノ微結晶の段階的成長で生成すること、および3個の四面体からなる微結晶に対して4個の四面体が3aの位置に成長する場合には十面体が生成するのに

対して、3b, 3cの位置に成長する場合には二十面体銀ナノ微結晶が成長することを見出した。本研究では十面体微粒子の段階的成長における種微粒子の効果を解明することを目的として、Au二十面体微粒子が種微粒子として存在する条件下でのAu@Agの合成実験を行った。得られた結果からAu二十面体微粒子上に銀二十面体シェルが四面体微粒子の段階的成長で進行するか、または均一成長に成長機構が変化するかについての知見を得た。²

【実験】テトラエチレングリコールを用いるマイクロ波-ポリオール法によりAu二十面体を合成した。次に、オイルバス中で加熱したDMF中にこれらを分散させ、AgNO₃と保護剤であるポリビニルピロリドン(PVP)を溶解した混合溶液を滴下した。その後、3時間加熱攪拌を行いAu@Ag微結晶を合成した。また二段目をマイクロ波加熱10分での合成も行った。

【結果と考察】オイルバス加熱で得たAu@Ag微結晶のTEM, SEM像を図2に示す。矢印で示す部分に一部欠損が見られるが、二十面体Auコア上に同じ構造のAgがシェルとして生成することがわかった。このことはDMF中ではAg結晶の優先成長面が{111}であることと対応している。³得られたAu@Ag微結晶の構造をさらに検討するためにTEM-EDSを測定した(図3)。多くの微結晶は図3eに示すように均一なAgシェルに被われているが、一部の結晶は図3fに示すように非対称な構造を示した。これらの結果から二十面体Au@Ag微結晶のDMF中での成長は図1に示した銀単独微結晶の場合と同様の段階的成長機構で進行し、薄いAgシェルの均一成長機構では成長しないことがわかった。

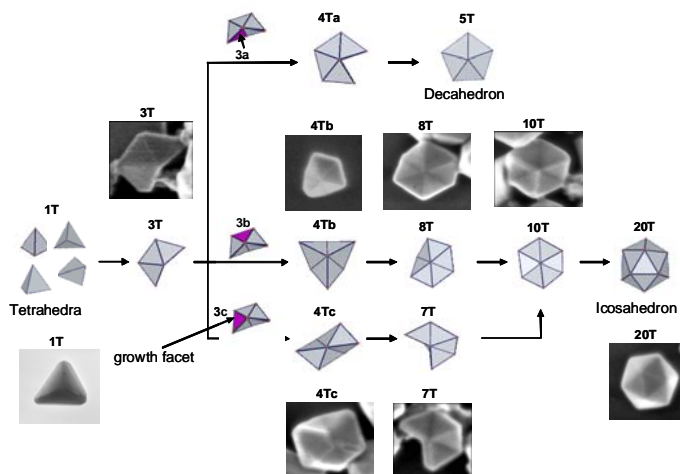


図1. 十面体、二十面体銀ナノ微結晶の段階的成長機構。
 nT は n 個の四面体 (tetrahedron) から成る微結晶を表す。

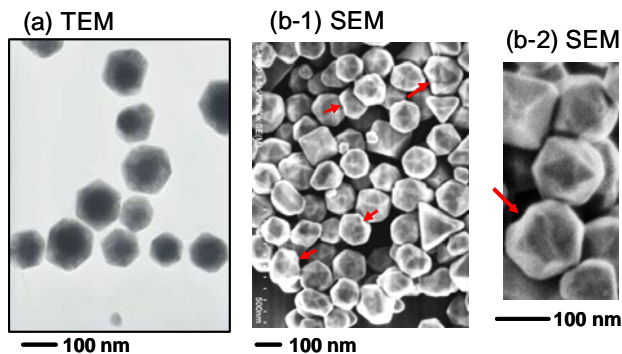


図 2. オイルバス加熱で合成した二十面体 Au@Ag 微結晶の TEM, SEM 像

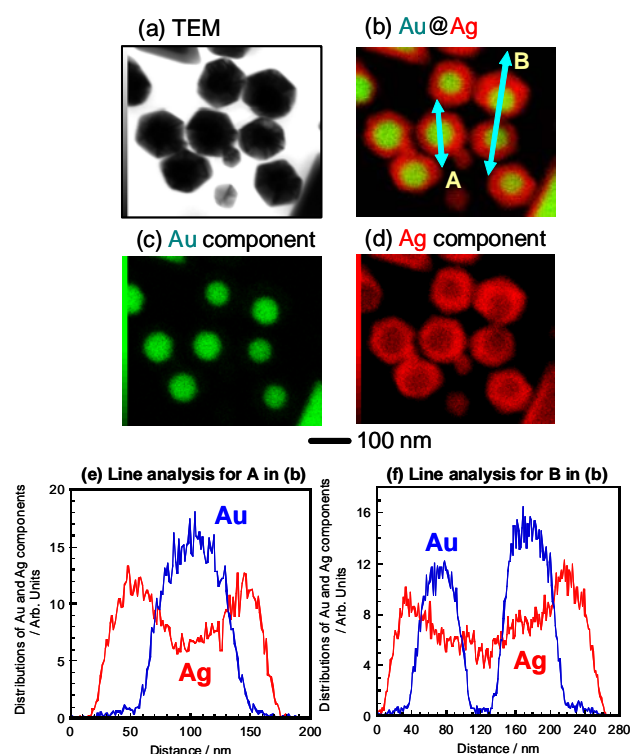


図 3. オイルバス加熱で合成した二十面体 Au@Ag 微結晶の TEMEDS 像とそのライン解析図

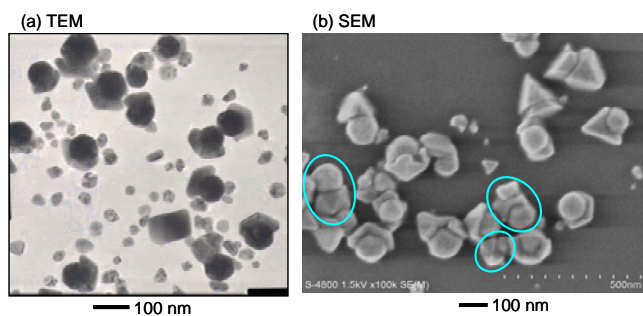


図 4. マイクロ波加熱で合成した二十面体 Au@Ag 微結晶の TEM, SEM 像

二十面体 Au@Ag 微結晶の合成をマイクロ波迅速加熱によっても行った。得られた微結晶の TEM, SEM 像を図 4 に示す。図から明らかなように生成微粒子は段階的成長の早い段階のもので二十面体 Au 微結晶の周りを 2, 3 個の四面体 Ag 微結晶殻が被っているものが多数得られた。興味ある結果は、収率は低いが図 4 の丸で囲った部分や図 5 の下側に示すように、一つの Au 十面体または一つの Au{111}面を Au と Ag の微結晶間で共有する Au/Ag Twin 微結晶が観測された点である。これは Au (0.4079 nm)と Ag (0.4086 nm)の格子定数がほぼ等しいために、急速マイクロ波加熱条件下では二十面体の表面に平行だけでなく、垂直方向への結晶成長も進行することを示す初めての成果である。

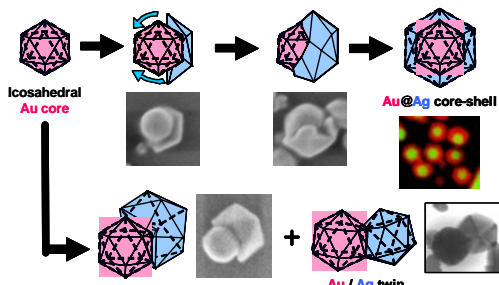


図 5. DMF 中での二十面体 Au@Ag 微結晶の成長機構

【参考文献】

- 1) M. Tsuji, M. Ogino, R. Matsuo, H. Kumagae, et al., *Cryst. Growth Des.*, **10**, 296 (2010).
- 2) M. Tsuji, M. Ogino, M. Matsunaga, N. Miyamae, et al., *Cryst. Growth Des.*, **10**, 印刷中 (2010).
- 3) M. Tsuji, R. Matsuo, P. Jiang, N. Miyamae, et al., *Cryst. Growth Des.*, **8**, 2528 (2008).