

Au コア Pd シェルナノ粒子の液相合成

(九大院・総理工*, 先導物質化学研究所**) ○池堂 浩史*, 松永 美香**, 宇都 慶子**, 辻 正治*,**

【序論】近年のナノテクノロジー分野の発展は著しく、金属ナノ粒子、グラフェン等様々な研究が行われている。我々は特に金属ナノ粒子について研究しているが、金属ナノ粒子はサイズ、形状、組成にその特性を大きく依存するため、これらの三つの要素を制御することは非常に重要である。我々はその中でも最近コアシェル金属ナノ粒子の形状選択的合成と応用に関する系統的研究を行っている。本研究では新規触媒等の様々な応用が期待されるAu@Pd コアシェルナノ粒子の合成を、まずAuナノ粒子を化学還元法で合成し、それをコアとしてPdをシェルとして成長させる二段階合成で合成した。特にAu十面体をコアとする微結晶を中心に検討していった。

【実験】Au@Pd はAu のコアを合成後、Pdのシェルを成長させる二段階合成法で作製した。最初にPVP(ポリビニルピロリドン)をDEG(ジエチレングリコール)に溶かした溶液をオイルバスにより加熱し、一定温度に達したらHAuCl₄(塩化金酸)をDEGに溶かした溶液を加えることで十面体Auコアナノ粒子を合成した。この際PVPは保護安定剤、DEGは還元剤としての役割を果たしている。次にそのAuコアナノ粒子をEG(エチレングリコール)に溶かし、PVPを溶解させたEG溶液を加えた。その際(1): H₂Oに少量のKBrを溶かしたもの、(2): KBrを無添加でH₂Oのみ、(3): KBrを無添加でEGのみの溶液という三種類の溶液を添加し、オイルバスで加熱した。一定の反応温度に達した時にNa₂PdCl₄を溶解させたEG溶液を添加し、Pdシェルを成長させた。(1) (2) (3)によりコア・シェル微結晶合成におけるKBr, H₂Oの添加効果を検討した。PVPは保護安定剤、EGは還元剤、KBrはキャッピング剤として機能すると考えた。合成後の試料を遠心分離し、上澄みを除去した後、微粒子の構造評価をTEM, TEM-EDS, SAEDにより行った。図1は実験の概略図である。

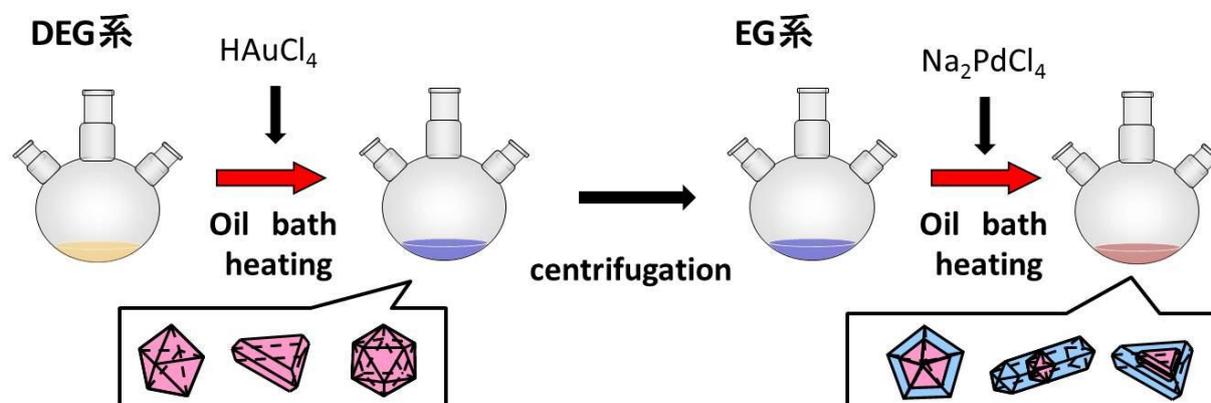


図1 実験概略図

【結果・考察】図2に最初に合成したAuナノ粒子のTEM、SEM画像を示す。三角プレートや、二十面体も少量見られたが、主に十面体ナノ粒子が合成できた。収率は三角プレート10%, 二十面体やその他の形状が10%程度、十面体が80%程度だった。粒径は 55 ± 5 nm程度だった。

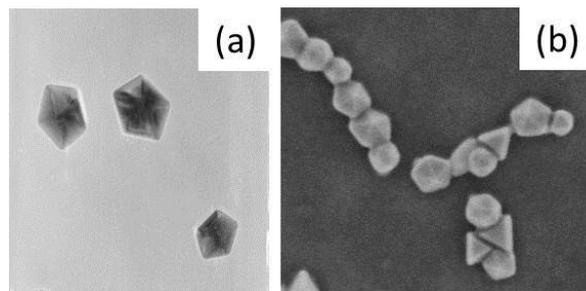


図2 Au ナノ粒子の(a)TEM,(b)SEM 画像

図3に(1): H₂Oに少量のKBrを溶かした溶液、(2): KBrを無添加でH₂Oのみの溶液、(3): KBrを無添加でEGのみの溶液を添加し、合成したナノ粒子のHR-TEM, TEM-EDS像を示す。EDS像では赤のところはAu、緑のところはPdの存在しているところを示している。(1)のKBr存在下ではPdが{100}面を有する五角形ロッド状やキュービック状Au@Pd微結晶が生成した。一方、実験(2)のKBr無添加ではPdが{111}面を有する十面体や三角プレート状Au@Pd微結晶が得られた。H₂OをEGで置換した実験(3)ではコアシェルになっておらず、単独のAuナノ粒子とPdナノ粒子と思われるものが観察された。これは還元速度が上がり、Pdがコアシェルになる前に単独のナノ粒子となったためである。反応温度を下げた実験を行ったときにはシェルの厚みが均質なコアシェルを確認できた。以上の結果よりKBrが{100}面を持つAu@Pdコアシェルナノ粒子の合成に必要であることが分かった。今回の実験で得られたAu@Pdコアシェルナノ粒子のモデルを図4に示す。Auコアの{111}面に対してPdシェルが{111}面を持つように成長するものと、{100}面を持つように成長するものを合成できた。また合成したAu@Pdナノ粒子がエタノールの酸化触媒特性を有することを電気化学測定装置を用いて確認した。面による特性の違いなども研究が進められているため、こうした形状選択的な合成はナノ粒子の応用に非常に有効である。

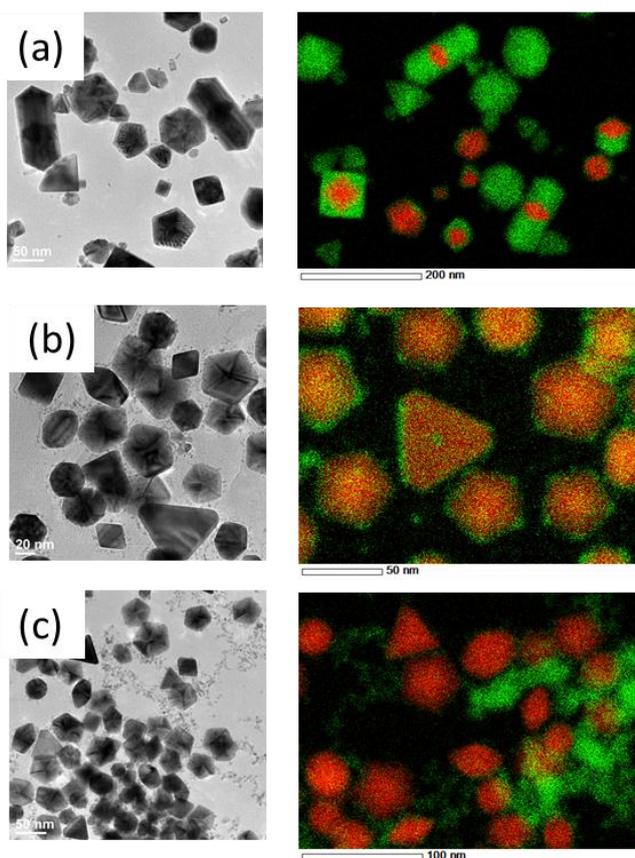


図3 Au@Pd コアシェルナノ粒子の EDS 画像

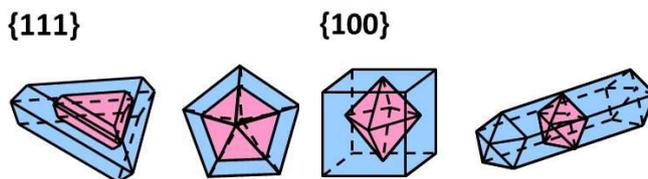


図4 Au@Pd コアシェルナノ粒子モデル図