

2P077

金ナノロッドをコアとする Au@Pd コアシェル微結晶の

エピタキシャル液相合成

(九大院・総理工¹、九大・先端研²、九大院・工³)

池堂浩史¹、宇都慶子²、新留康郎³、辻正治^{1,2}

Epitaxial liquid synthesis of Au@Pd Au nano rods core Pd shell nano crystals

(Graduate School of Eng.Sci¹., IMCE², Graduate School of Eng³.Kyushu University)

Koji Ikedo¹, Keiko Uto², Takuro Nidome³, Masaharu Tsuji^{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、電氣的、磁氣的、物理化学的特性を発揮するため、環境エネルギー分野、医療分野など様々な分野で研究、応用が進められている。材料により優れた性質を持たせるため、数種類の金属からなる合金や、ナノ粒子をコアとし、その周囲に他の金属のシェル形成させたコアシェル微粒子など様々な形状や組成のナノ粒子が合成されており、近年活発な研究が進められている。それら金属ナノ粒子の性質はナノ粒子の形態、サイズに大きく影響されるため、形態およびサイズの制御、その成長メカニズムの解明はナノ粒子の応用に向けた非常に重要な研究課題となっている。

本研究では Au ナノロッドをコアとして、その周囲に Pd を成長させた Au@Pd コアシェルナノ粒子を合成し、その成長メカニズムを解明することを目指した。特に Au と Pd の混合比による形状とサイズの変化に着目した。

【実験】

溶媒は H₂O を使用し、還元剤に Ascorbic acid、保護剤に CTAB(Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide)、コア粒子として長軸平均 50nm、短軸平均 10nm の Au rods(Fig.1.大日本塗料 金ナノロッド Au-W4)、Pd シェル原料として H₂PdCl₄ を用いた。まず Au rods 溶液を遠心分離し、保護剤等を除去した後、CTAB、H₂PdCl₄、Ascorbic acid を順に加え、24 時間室温で攪拌

しながら反応させた。その際にシェル形状の Pd の添加量による変化を調べるために Au と Pd のモル比を変化させた。得られたナノ粒子は遠心分離により保護剤等を除去した後、形状変化を見るため FETEM、EDS 観察を行った。

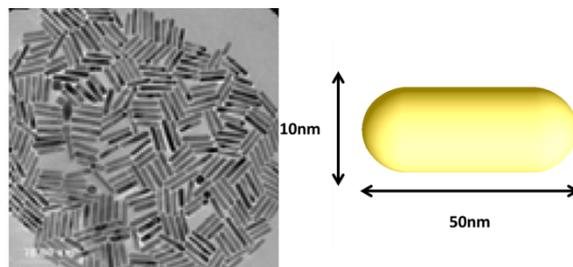


Fig.1. TEM image of Au rods and Au rods model.

【結果と考察】

Fig.2はAuとPdの比を変化させたときのAu@PdのFETEM画像である。(a)よりAu:Pd=1:1の時はAuの短軸のところからPdが成長しているように見える。また(b)よりAu:Pd=1:2.5の時にはAuの両端にPdが多く成長し、ロッドの中央がへこんだようなピーナツ形状となっている。(c)(d)よりAu:Pd=1:5,1:10になるとAuロッドを{100}面で覆うような角ばった形状をとるようになる。

Fig.3はAu:Pd=(a)1:2.5と(b)1:5のEDS画像である。赤で示すところがAuの分布、緑で示すところがPdの分布を表している。(a)よりAu:Pd=1:2.5ではPdはAuロッドの全体を覆っているが、中央部分が凹んで、両端がリッチになる形状になることが分かった。また(b)よりAu:Pd=1:5の時PdはAuロッドの周り全面に均一な{100}面をもつように成長することが分かった。(c)は(b)のナノ粒子を青い線で囲んだところのライン分析の結果である。Auの分布が一定になっているのに対し、PdはAuの周りから徐々に増加し、Auの存在するところで少し減少して一定の分布を保っていることがわかった。

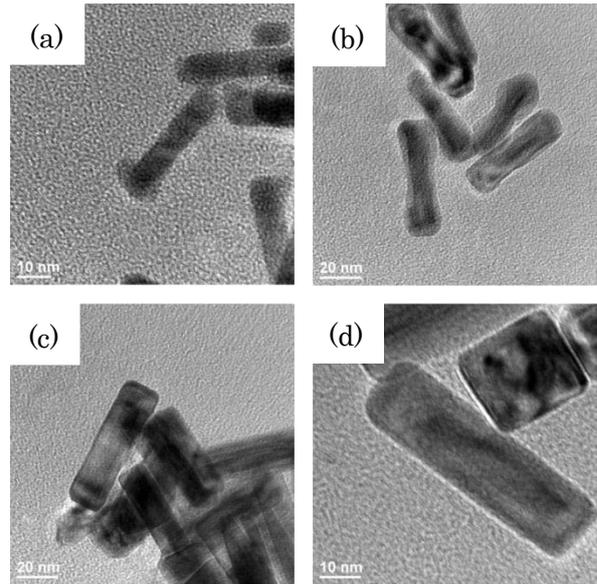


Fig.2. FETEM images of Au@Pd. Moller ratio of Pd / Au is (a) 1 , (b) 2.5 , (c) 5 , and (d) 10.

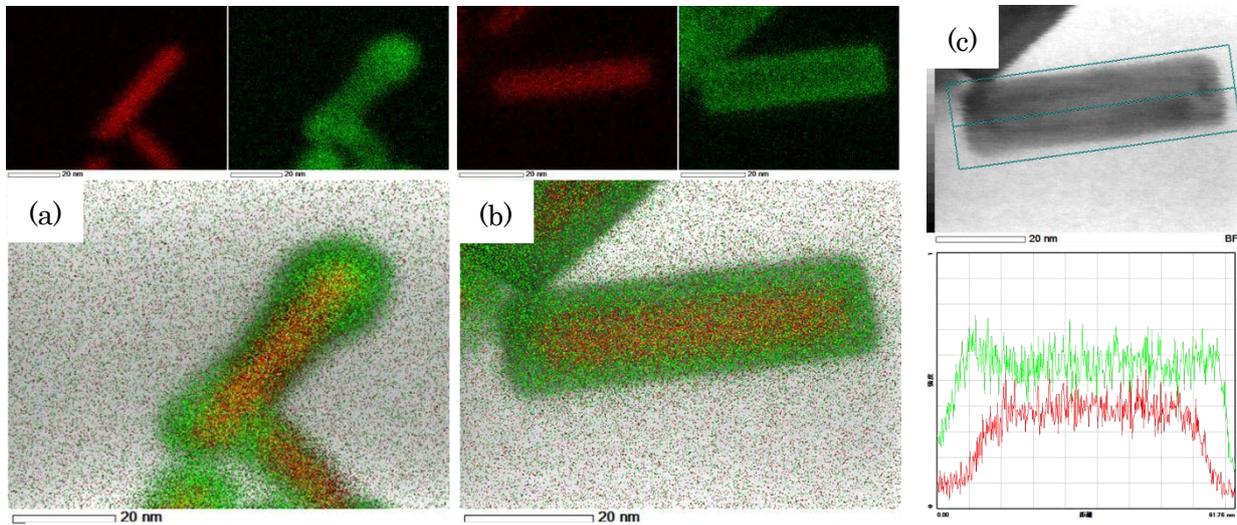


Fig.3. EDS images of Au@Pd , Pd / Au= (a) 2.5 , (b) 5 .(c)line analysis of (b).

以上の結果よりAuロッドをコアとしたAu@Pdナノ粒子をPdの量を変えることでその成長プロセスを考えることができた。またその成長機構はAuの短軸から成長していき、Pdの量が増えるにつれて両端がPdリッチなピーナツ形状からPdがAuに平行になるようにエピタキシャル成長する。この面は{100}面と考えられ、CTABのBr⁻がPdの{100}面に選択的に吸着したことで形成されたと考えられる。