

Au-Cu 系コアシェルナノ粒子の合成とその成長

(九大院・新領域¹⁾、九大・先導研²⁾、九大院・総理工³⁾)

○吉田 友紀¹⁾、池堂 浩史³⁾、服部 真史²⁾、辻 正治¹⁾²⁾³⁾

Synthesis and growth of Au-Cu core-shell nanoparticles

(Graduate School of Integrated Frontier Science, Kyushu Univ.¹⁾, Institute of Materials Chemistry and Engineering, Kyushu Univ.²⁾, Graduate School of Engineering Science, Kyushu Univ.³⁾

○Yuki Yoshida¹⁾, Koji Ikedo³⁾, Masashi Hattori²⁾, Masaharu Tsuji¹⁾²⁾³⁾

【諸言】コアシェル型ナノ粒子は、複数の金属種から構成され、それらが層状に重なった構造をもつ。そのためコア金属とシェル金属の双方の性質が影響し合い特異な性質を示し、注目されている。このコアシェル型ナノ粒子において、異なる金属種の界面をエピタキシャルに成長させるためには、金属間の格子不整合度が5%以下であることが必要と言われてきた[1]。しかし我々は最近、より大きな格子不整合度をもつ系においても、コアシェル型ナノ粒子のコア-シェル界面でエピタキシャル成長が生じることを確認している。中でも Au-Pd-Cu 系コアシェル型ナノ粒子におけるエピタキシャル成長では、Au-Pd コアへ Cu が成長する際、これまでに定義されている二つの成長モード(図 1)、島状成長、層状成長とは異なり界面上の 1 点から粒子全体へ成長する成長モードを観測している[2]。本研究では、この特異な成長モードについてさらなる知見を得ることを目的とし、Au-Pd-Cu 系からバッファー層を除いた Au-Cu 系においてエピタキシャルな界面をもつコアシェル型ナノ粒子の合成を試みるとともに、その成長モードを分析した。

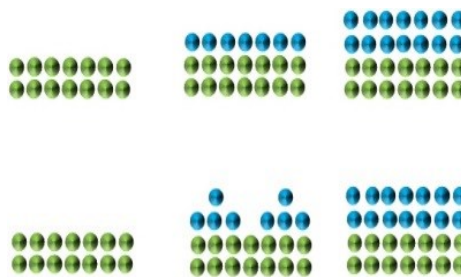


図 1 層状成長(上)と島状成長(下)

【実験】臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム (CTAB)を含む Au ナノロッド水溶液 (大日本塗料 W4)を遠心分離にかけ、余分な CTAB を除去した。これを 10 mL の蒸留水に再分散させ、 $2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ とした。そこへ保護・分散剤として $3.75 \times 10^{-2} \text{ M}$ のヘキサデシルアミン(HDA)5 mL、先駆体として $1.67 \times 10^{-2} \text{ M}$ の塩化銅(II)二水和物 1.5 mL、還元剤として 0.02 M の D(+)-グルコース(GLC)2.5 mL を順に加え攪拌した。20 分間 Ar 雰囲気下で攪拌を続けたのち、オイルバスを用いて 97 °C で 12 時間加熱、攪拌した。生成物の形状、化学組成を透過型電子顕微鏡(TE-TEM)を用いて観察した。加熱途中の粒子をサンプリングし、観察することにより成長過程を調査した。

【結果・考察】加熱時間毎に生成されている粒子の TEM 像を図 2 に示す。加熱 12 時間後に生成されている粒子を観察すると Au ロッド上に Cu がエピタキシャル成長したことを示すモアレパタ

ーンが見られた。コアに用いた Au ロッドの形状と SAED 観察から、この粒子は側面に(110)面、底面に(100)面をもつ直方体の粒子であると推測される。加熱 3 時間後のサンプルを観察すると、

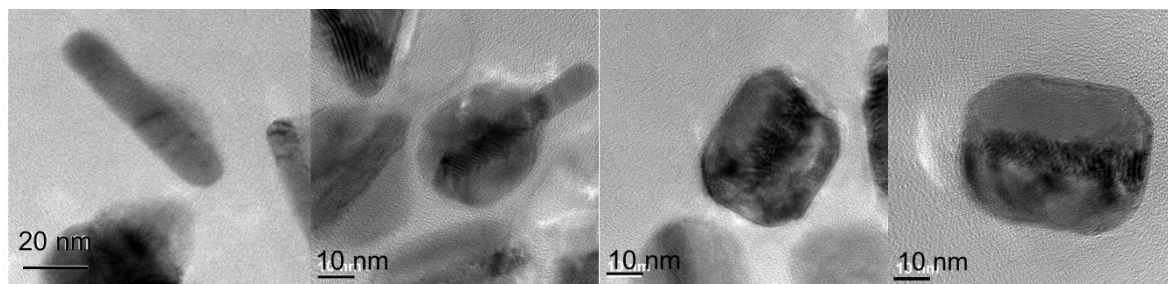


図 2 Au-Cu 系コアシェルナノ粒子の成長過程(左から 3 h、6 h、9 h、12 h)

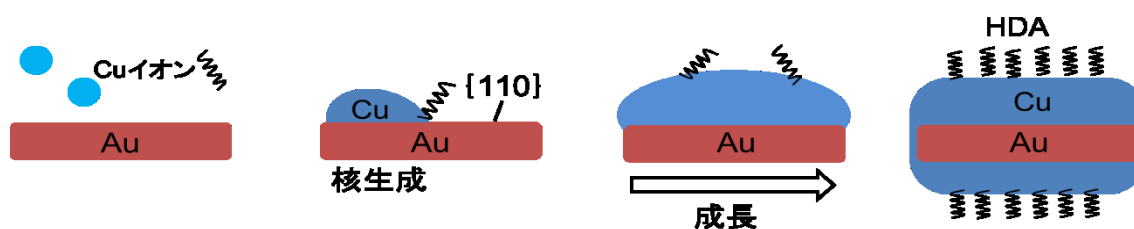


図 3 Au-Cu 系コアシェルナノ粒子の成長モデル

多数の Au ロッドの側面に Cu の核が生成していた。加熱 6 時間後の観察において、Au ロッドの片側に Cu シェルが偏って存在する粒子が多く見られることから、Cu シェルは最初の核を起点に成長していると考えられる。これは Au-Pd-Cu 系と同じ成長モードである(図 3)。よって Pd のバッファー層の有無、すなわち格子不整合度とは別のファクターが成長モードの決定に関与している可能性が高い。そこで粒子の形状に影響すると言われる[3]ハロゲンについて調べるため、先駆体の塩化銅(II)二水和物を酢酸銅(II)二水和物に変え、その他同一条件で合成を行った。その結果、加熱開始 3 時間後のサンプルにおいて、Au ロッド上に Cu が層状成長している粒子が多数存在した。しかしこの粒子は、加熱 12 時間後にはロッド形状を維持しておらず、球状の粒子やコアシェル化していない Cu のみで構成された粒子が目立った。このことから、Cl イオンは粒子の形状と Cu シェルの成長モードの決定に大きく影響していることが示唆される。Cl イオンが保護・分散剤である HDA の親水基部分と静電的につながることにより、特定の面を選択的に保護する機能をもつ分子鎖となり、Cu シェルの形成に作用しているのではないかと考えている。

[1]F. Fan et.al. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 6949-6951

[2]M. Tsuji. et.al. *CrystEngComm*, 2013, 15, 6553-6563

[3]C.L.Lu. et.al. *J.Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 14546-14553