Au ナノロッドを核としたコアシェル型 Au@Ni ナノ粒子の合成

(九大院総理工¹, 九大先導研²) ○福富 健人¹, 服部 真史², 辻 正治²

Fabrication of Au nanorod centered Au@Ni nanoparticle

(Department of Applied Science for Electronics and Materials, Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu Univ.¹, Institute for Materials Chemistry and Engineering,

Kyushu Univ.²) OKento Fukutomi¹, Masashi Hattori², and Masaharu Tsuji^{1,2}

1. 緒言

室温で強磁性を示すニッケル(Ni)はその特性を生かし、現在では変圧器の鉄芯の 合金材料や、磁気ヘッドなどとして利用され、活躍の場を広げている。またナノ材料 の領域においても Ni ナノ粒子は注目され、添加することで非磁性体を磁気記録媒体 に加工する技術、MRI 用造影剤をはじめとする医療分野への利用をはじめ、幅広い用 途が期待されている。磁性金属のナノ粒子は透磁率の関係から球形に比べ、ロッド形 状の方が優れた磁気特性を持ち、磁界を加えて配向させる場合にも有効であることが 知られている^[1]。しかし現在均一なサイズ・形状を有する Ni ナノロッドを合成する技 術は確立されておらず、Ni 粉体をロッド状に成形するなど、様々な方法が試みられて いるが所望の形状の粒子の合成は達成されていない。加えて Ni は酸化され易く、そ の結果容易に磁性を失い易い。

ところで、均一なサイズの金(Au)コア微粒子にNiを含む異種金属シェルを被覆 させたコアシェル型ナノ粒子において、シェル金属をコア粒子に対してエピタキシャ ルに成長させた場合、均等なサイズを有する粒子が合成された報告が多数存在する。 また、Auを核とした場合には、シェル金属の高い耐酸化性も期待される^[2]。

そこで、本研究では Au ナノロッドの核に Ni を表面にエピタキシャルに成長させることで、ロッド形状の Au@Ni ナノ粒子の液相合成を試み、以上の問題の解決を試みた。

2. 実験

Au@Ni ナノ粒子は Au コアに Ni のシェルを化学還元法により形成させることによ り合成を試みた。還元剤として、水酸化ホウ素ナトリウム(NaBH4)、アスコルビン 酸の 2 種を用いた。まず Au ナノロッド水溶液(大日本塗料提供)に保護剤として CTAB、クエン酸3ナトリウムと、硝酸ニッケルを、それぞれモル比で Au の 60,5,25 倍加えた混合液を調製した。混合液を Ar ガスバブリングの下、攪拌機により 250 rpm で攪拌しつつ、還元剤として NaBH4 を Au の 10 倍のモル比で一定の滴下速度で 15 分 間かけて導入した後、試料とした。

次に Au ナノロッド水溶液に保護剤としてポリエチレングリコール、pH 調製のため

水酸化ナトリウム、硝酸ニッケルを、それぞれモル比で Au の 200, 75, 25 倍加えた混 合液を調整した。混合液を Ar ガスバブリングの下、オイルバスで 60 ℃に保持し、 250 rpm で撹拌しつつ、還元剤としてアスコルビン酸を Au の 50 倍のモル比で一定の 滴下速度で2時間かけて導入した。滴下終了から7時間加熱し試料とした。

3. 結果および考察

NaBH4 による還元反応後の試料 を透過型電子顕微鏡 (TEM) により 観察し(図 1(a),(b))、エネルギー分散 型 X 線分析 (EDS) 測定を行った(図 1(c),(d))。これらの結果から、Au ロ ッド周辺に粒径が数nmの多数のNi 微粒子が存在し、その集合体が 2次 粒子を形成していることが確認さ れた。2 次粒子の集合体は Au ナノ ロッドの側面に沿って成長し、コア シェル構造を形成していることが わかった。このように Ni 単独微粒 子が多数成長した理由は NaBH4 の 還元力が高すぎて Ni 自身が単独で 核発生・成長した可能性が高い。

そこでAuナノロッドを核として Ni 層を周囲に成長させることを目 的として、NaBH4と比較して還元力 の低いアスコルビン酸を還元剤と して用いてAu@Ni 微粒子の合成を 試みた。得られた微粒子の TEM、 TEM-EDS 観測結果を図2に示す。 得られた微粒子(図2(a))はAuナノ ロッド(図2(b))と比較して、明らか に太さや長さが増加している。また EDS 分析の結果(図2(c))から、Auロ ッドの周囲にNi が層状に成長して おり、目的とするAu@Ni コアシェ ル構造が合成できたことを確認し



図 1. (a)-(c) 反応後の粒子の TEM, TEM-EDS による観察結果

(d) (c)の白線部分のライン分析





た。微粒子が一部凝集している理由は、Ni は磁性を有するため一部が磁気により相互 に接合し、棒状構造を示すためと考えられる。

<参考文献>

[1] 特許 284714 号 「ニッケルナノロッドの製造方法及びニッケルナノロッド」
[2] Y. Yoshida, K. Uto, M. Hattori, and M. Tsuji, *CrystEngComm*, 16, 5672 (2014).