

マイクロ波-ポリオール法による金属ナノ材料の合成と構造制御

(九大先導研¹, 九大院総理工², CREST³)辻 正治^{1,3}, ○宮前 治広², 松本 貴生², 西澤 幸², 辻 剛志^{1,3}

【序】最近、金属ナノ材料の合成に関する研究が盛んに行われている。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。さらに、コアシェル構造を持つ金属バイメタリックナノ粒子はモノメタリック金属ナノ粒子とは異なる様々な物性を示すため、活発な研究が行われている。金属ナノ材料の一般的な液相合成法として、Scheme 1 で示すようなポリオール法がある。通常はオイルバス中で原料を数時間にわたって、ポリオール(多価アルコール)溶媒と金属塩の混合液を加熱還流することで、金属ナノ材料が合成されている。さらに最近、マイクロ波加熱を用いるマイクロ波-ポリオール法が開発され、マイクロ波-ポリオール法を用いるとオイルバス加熱と比較して、1/10 以下の短時間で高結晶性の金属ナノ材料が合成可能であるため、ナノ材料の新規合成法として注目されている。最近我々はマイクロ波-ポリオール法を用いて Au, Ag ナノ材料を合成し、Au では多角微結晶、Ag ではロッド、ワイヤーが迅速合成できることを示した。¹⁾今回はこれまでの研究をさらに発展させることを目的として同様の方法で Au/Ag バイメタリックナノ材料の合成について検討した。その結果、様々な新規 Au/Ag 構造が合成できることを見出したので報告する。



Scheme 1 ポリオール法の原理

【実験】金属ナノ材料の原料となる塩化金酸四水和物を 2.4 mM 精秤し、20 mL のエチレングリコールに加え、溶解させた。その溶液に微粒子の保護安定剤として 1 M のポリビニルピロリドン(PVP：平均分子量 40,000)を攪拌しながら溶解させた。マイクロ波照射装置(四国計測社製)を用いて、この溶液を出力 400 W において 2 分間加熱した。加熱した溶液は水冷させ、さらにその溶液に、23 mM の硝酸銀を加え溶解させた。硝酸銀を溶解させた溶液を再びマイクロ波照射装置を用いて、400 W で 2 分間加熱させた。得られたナノ材料の構造は TEM, UV-vis 吸収スペクトルにより評価した。

【結果と考察】Fig.1 に 1 回目の加熱で得られた金ナノ粒子の TEM 像を示す。球形粒子以外に、三角形、四角形プレート状およびロッド状の粒子が生成している。また平均粒径は球状粒子が 42 nm で、三角形プレートは 50 nm であった。Fig.2 に 2 回目の加熱で得られたナノ粒子の TEM 像を示す。Fig.2 から明らかのように金ナノ粒子をコア、銀を外側のシェルとする様々な構造を持つ Ag/Au バイメタリックナノ粒子が生成している。

そのバイメタリックナノ粒子のコアの部分の色が濃く、シェルの銀の色が薄いのは、それぞれ金属原子の密度の違い(金：19.3、銀：10.5 g/cm³)に起因するものと考えられる。**Fig.2** の TEM 像から三角形、四角形コアからは三角形、四角形コアシェル構造、ロッドコアからはロッド、ワイヤー状のコアシェル構造が生成し、単結晶ナノ Au コアの形態と Au/Ag コシェル構造間に強い相関があることを示している(**Scheme 2**)。

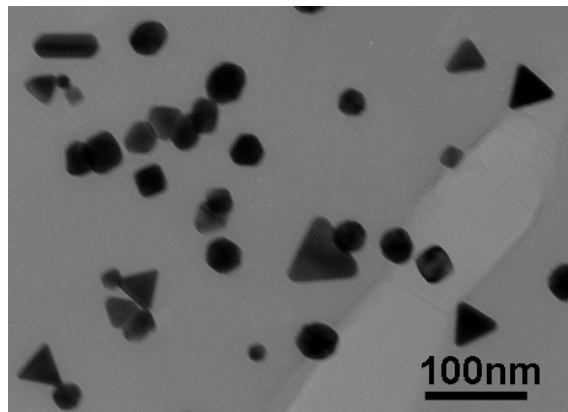


Fig.1 金ナノ粒子の TEM 像

このような強い構造相関は Au と Ag が単結晶では fcc 構造をとることや Au と Ag で格子定数(Au : 0.408, Ag : 0.409 nm)が近いためであろう。講演では、上記の 1 回目と 2 回目の操作を入れ替えて銀ナノ粒子をテンプレートとした場合のバイメタリックナノ粒子についても報告する予定である。

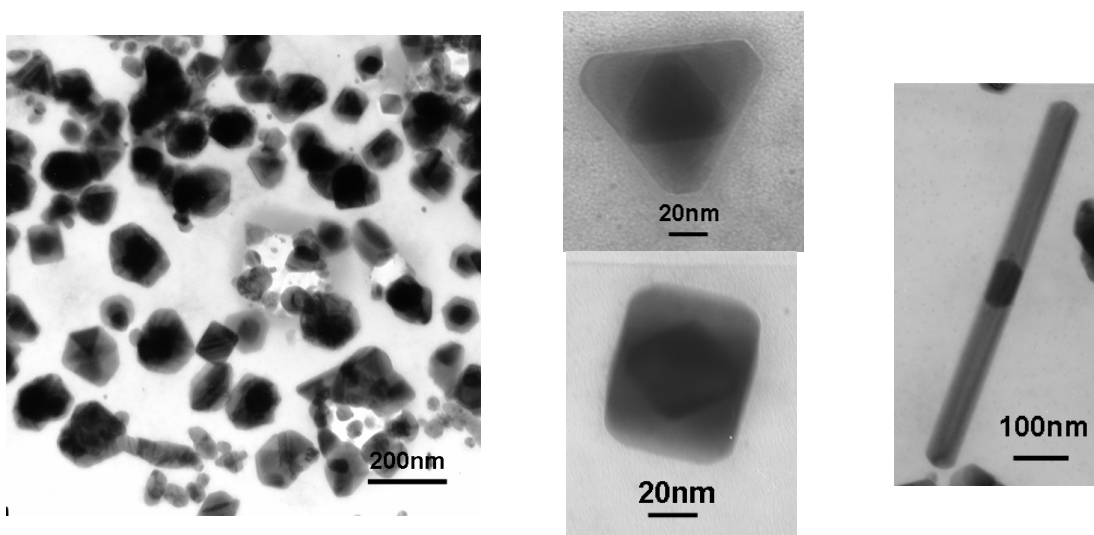
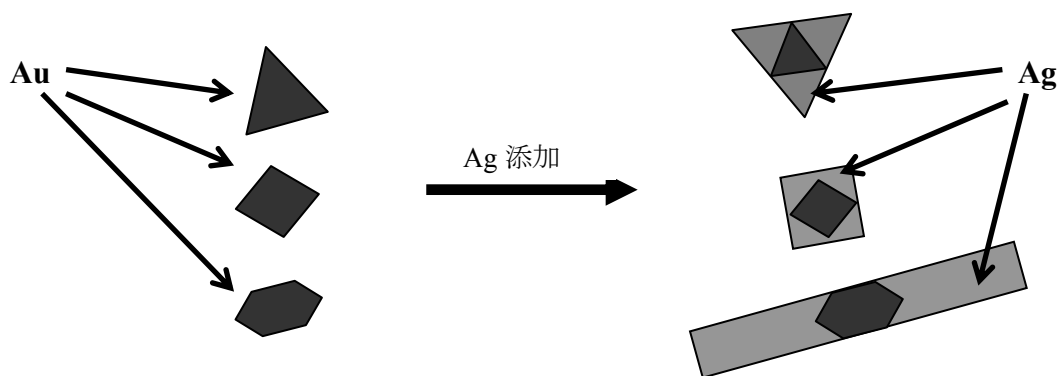


Fig. 2 Ag/Au バイメタリックナノ粒子 TEM 像



Scheme 2 Au/Ag バイメタリック材料における Au コアシェル構造間の構造相関