

多角形 Au ナノ微結晶をコアとした新規 Au-Ag 複合ナノ微粒子の合成

(九大院総理工¹, 九大産学連携センター², 九大先導研³)宮前治広¹, 西尾倫子¹, 林 成燁², 張 旭³, 辻 正治^{1,3}

【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などによってバルク材料とは異なる光学的、電気的、磁氣的、物理化学的特性を発揮することが知られている。またその特性はナノ粒子のサイズ、形態に大きく依存するために、サイズおよび形態制御に関する研究が盛んに行われている。

金属ナノ材料の一般的な液相合成法の1つとして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。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た。この方法の特徴は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なことである。

我々は最近マイクロ波-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、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 コアシェルナノ材料の合成について検討した結果、様々な多角微結晶の新規 Au-Ag 複合ナノ微粒子が合成できることを見出した。²⁾ 様々な角度からの TEM 観察や TEM-EDX, TEM-SAED 解析から Au-Ag 複合ナノ微粒子の結晶構造と成長機構について詳細な知見を得たので報告する。これらの結果は面心立方結晶の成長機構に関する基礎的データを与えるものである。

【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 3 分間加熱した。このとき溶液は約 2 分でエチレングリコールの沸点である 197 °C に達する。加熱した溶液は水冷させ、さらにその溶液に、7.2 mM-72 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 3 分間加熱させた。得られたナノ材料の構造は TEM, TEM-EDX, TEM-SAED, UV-vis-NIR 吸収スペクトルにより評価した。

【結果と考察】1 回目の加熱では三角形プレート、八面体、十面体双晶のような様々な形態を持つ Au ナノ粒子の混合物が得られた。¹⁾ これらの Au ナノ粒子の溶液に硝酸銀を加え、2 回目の加熱で得られた Au-Ag 複合微結晶の TEM 像を図 1 (a) に

示す。図から Au 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 Au-Ag コアシェルナノ粒子が生成していることがわかる。ナノ粒子の Au コアの部分の色が濃く、Ag シェルの色が薄いのは、それぞれ金属原子の密度の違い(Au : 19.3, Ag : 10.5 g/cm³)に起因するものである。また添加する硝酸銀の濃度を变化させることで、Au-Ag コアシェル構造の形態変化を追跡し、成長機構を検討した。さらに Au-Ag コアシェル構造の様々な入射角度での TEM 像を測定するとともに、TEM-SAED および TEM-EDS 測定も行い構造解析を行った。その結果 Au は中央のコア部分にのみ存在し、Au / Ag 合金構造はとっていないことがわかった。また単結晶 Au コアの形態と Au-Ag コアシェル構造間に強い相関があり、三角形コアプレートからは逆三角形の 6 面体構造を持つシェル (図 1(b))、8 面体コアからは cubic シェル(図 1(c))、10 面体双晶からはロッド状やワイヤー状の一次元シェル構造 (図 1(d)) が選択的に生成することを見出した。これらの Au-Ag コアシェル構造は、全て PVP が Au では {111}面、Ag では{100}面に選択的に吸着し、成長を抑制するためするために Au コア、Ag シェルの生成面として出現するとして理解できる。

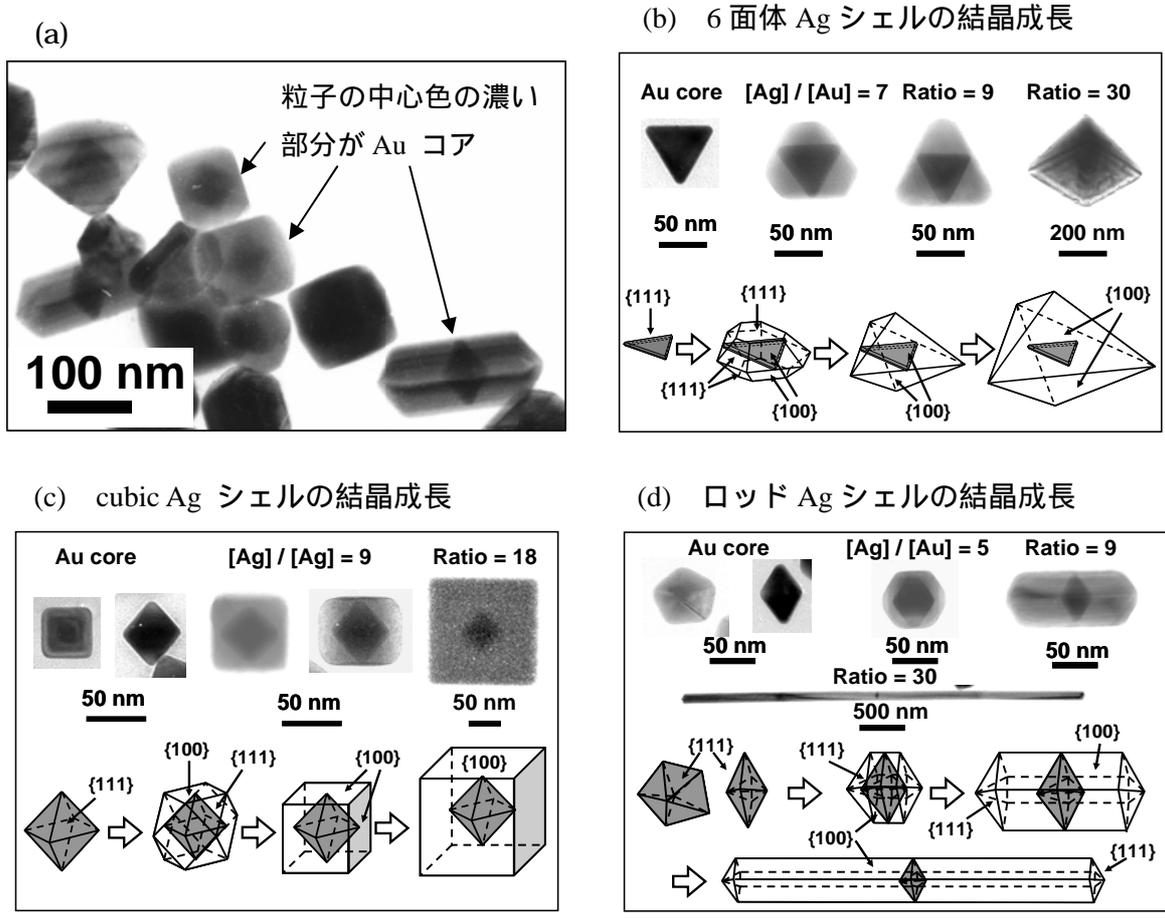


図 1 (a) Au と Ag の濃度比 $[Ag] / [Au] = 9$ の場合の Au-Ag コアシェル結晶の TEM 像
 (b) - (d) 6 面体、cubic、ロッド状 Au-Ag コアシェル結晶の TEM 像と成長スキーム

- 1) M. Tsuji et al., (a) *Chem. Lett.*, **32**, 1114 (2003), (b) *Chem. Eur. J.*, **11**, 440 (2005).
- 2) M. Tsuji et al., *Chem. Lett.*, **34**, 1518 (2005), *Crystal Growth & Design*, in press (2006).