

研究種目：基盤研究（B）  
 研究期間：2007～2009  
 課題番号：19310064  
 研究課題名（和文）マイクロ波-ポリオール法による金・銀コアシェルナノ微結晶の創製と形態制御  
 研究課題名（英文）Synthesis and Shape Control of Gold・Silver Core Shell Nanocrystals Using Microwave-polyol Method  
 研究代表者  
 辻 正治（TSUJI MASAHARU）  
 九州大学・先導物質化学研究所・教授  
 研究者番号：30038608

## 研究成果の概要（和文）：

マイクロ波-ポリオール法を用いて、これまで報告例がない面心立方構造を有する種々の Au@Ag コアシェル微結晶の合成と形態制御に関する研究を行った。その結果、DMF 溶媒を用いることで {100} Ag シェルを有する新規 Au@Ag コアシェル微結晶の形状選択的合成に成功した。また新たに二十面体や樹枝状 Au をコアとする新規 Au@Ag、Au/Ag(合金)@Ag 微結晶の合成に成功すると共に、その結晶成長機構を TEM-EDS, SEM 観察から明らかにした。

## 研究成果の概要（英文）：

Syntheses of various shapes of Au@Ag core-shell particles with FCC structures were studied using microwave-polyol method. We succeeded in the shape selective syntheses of new Au@Ag nanocrystals with {100} Ag shells using DMF as solvent and reductant. New Au@Ag and Au/Ag@Ag particles were also prepared using icosahedral and branched Au cores and their growth mechanisms were clarified on the basis of TEM-EDS and SEM observations.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	8,100,000	2,430,000	10,530,000
2008年度	4,300,000	1,290,000	5,590,000
2009年度	2,700,000	810,000	3,510,000
総計	15,100,000	4,530,000	19,630,000

研究分野：ナノマテリアル化学

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ構造科学

キーワード：ナノ材料、マイクロ波加熱、結晶成長、複合金属材料、コアシェル構造

## 1. 研究開始当初の背景

金属ナノ構造体は量子サイズ効果、表面効果および体積効果などによりバルク体とは異なった特異な光学的・電氣的・電子的・磁氣的・触媒的特性を示すためナノテクノロジーの基盤材料の一つとして注目されている。特に二元系金属ナノ微粒子は単一の金属から成る一元金属ナノ微粒子とは異なる優れた特性を示すことから、その合成法の開発と応用に関する研究が活発に行われている。

二つの金属 A, B から成る二元系金属ナノ微粒子には完全に両元素が混ざり合ったランダム合金構造(図 1(a))や内側のコア(中心殻)とそれを覆う外殻(シェル)構造から成るコアシェルナノ微粒子がある。コアシェル微粒子には球形のコアとシェルからなる微粒子(図 1(b))と高結晶性の微粒子(図 1(c))などがある。本研究では高結晶性の微粒子の形状選択的合成を検討した。

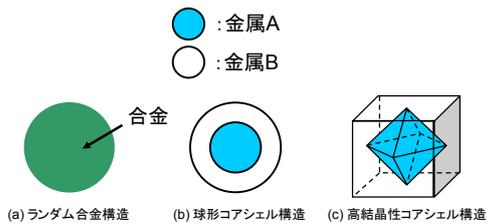


図 1. 二元系金属ナノ微粒子の構造

## 2. 研究の目的

金属ナノ微粒子の一般的な合成法として金属塩を多価アルコール中で還元するポリオール法があり、溶媒兼還元剤としてエチレングリコール (EG) などが用いられている。通常金属塩のポリオール溶液をオイルバス中で数時間加熱・還元することで様々な金属ナノ微粒子が合成されている。

最近ポリオール法の加熱方法に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、様々な金属や複合金属化合物の合成に関する研究が活発に展開されている。本研究では、マイクロ波-ポリオール法を用いて、これまで報告例がない面心立方構造を有する種々の Au@Ag コアシェル微結晶の合成と形態制御に関する研究を行った。Au@Ag コアシェル微結晶の核形成と成長機構が解明することにより、ナノ金属材料や結晶成長の分野でのブレークスルーを目指した。形状・サイズを制御した Au@Ag コアシェル微結晶の合成法が確立することにより、今後の新規複合ナノ微粒子の合成に不可欠な多くの基礎的学術的知見を得ることを目的とした。

## 3. 研究の方法

多角形 Au コアナノ微粒子の合成と Ag シェルの形成という二段階合成法を用いて Au@Ag コアシェルナノ微粒子の合成を試みた。まず、オイルバス加熱法により十面体を、マイクロ波-ポリオール法により八面体及び二十面体を高収率で合成した。次に、オイルバス中で加熱した DMF 中にこれらを分散させ、AgNO<sub>3</sub> と保護剤であるポリビニルピロリドン (PVP) を溶解した混合溶液を滴下した。その後、加熱攪拌を行い合成した。

Au@Au/Ag コアシェルナノ微粒子の合成は樹枝状 Au コアナノ微粒子の合成と Au/Ag 合金シェルの形成という二段階合成法を用いて行った。まず、既報の手法と試薬を用いて樹枝状 Au コア微粒子を合成した。その後 DMF 中 Au コア微粒子存在下 AgNO<sub>3</sub> を 140 °C で 3 時間還元させて Ag シェルの合成を試みた。

TEM, TEM-EDS, HR-TEM, SEM, 制限視野電子線回折 (SAED), XRD により得られた微粒子の構造解析を行い、紫外-可視吸収ス

ペクトルの測定から光学特性評価を行った。

## 4. 研究成果

一段階目の合成で得られた多角形 Au コアナノ微粒子の平均粒径・割合は、八面体(71±17 nm, 68%)、十面体(54±20 nm, 56%)、二十面体(67±18 nm, 61%)であった。これらの粒子を用いて二段階目の合成を行い、図 2 の EDS 解析から、ほぼ全ての粒子において Au コアと Ag シェルが構成されていることを確認した。また、八面体粒子においては二段階目の実験で加える AgNO<sub>3</sub> の濃度を変化させることによって Ag シェルの平均の厚さを 12 nm から 33 nm で制御できた。今回の研究で多角形構造を有するコアシェル粒子の高収率合成に成功した。また図 3 に示すような SEM 観察の結果から二十面体 Au@Ag 微結晶は Au コア表面で Ag シェルが 4 面体の段階的成長により形成することがわかった。

プレート状、正八面体、十面体金コア結晶を用いて合成した Au@Ag ナノ微結晶の構造と本科研費研究開始前に EG 中で 2 段階合成

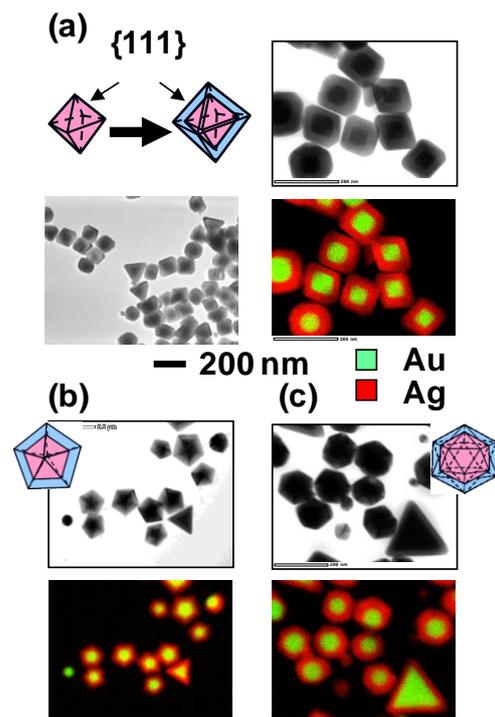


図 2 多角形 Au/Ag コアシェルナノ微粒子の TEM 像と EDS 解析 (a)八面体、(b)十面体、(c)二十面体

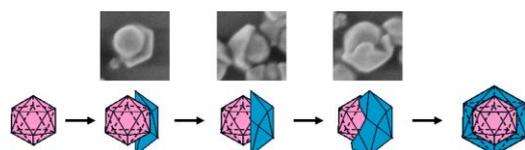


図 3. 二十面体 Au@Ag コアシェル微結晶の成長機構

して得た結果をまとめて図4に示す。同じ金コアを用いてもコア金属であるAuは安定面が{111}であるために{111}面を有する微結晶が生成する。一方シェル金属であるAgはEG中では{100}面、一方DMF中では{111}面が安定面となるため、同じ形状のAuコアから異なる形状のAgシェルが形成された。EG中では三角形Auコアからは元のコアと上下が逆さまの三角形バイピラミッドAgシェルが、正八面体Auコアからは正六面体Agシェルが、また十面体Auコアからはロッド、ワイヤー状Agシェルを有するAu@Ag微結晶が合成できた。一方DMF中では三角形・六角形プレート、正八面体、十面体のAuコアから、それぞれコアと同じ構造を有するAgシェルに覆われたAu@Ag微結晶が合成できた。このようにAuコアの形状と溶媒を制御することによりAgシェルの構造を一對一に制御可能なことを見出した。

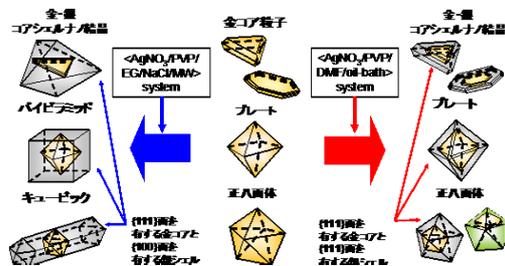


図4. EG, DMF 中で合成した Au@Ag コアシェル微結晶の構造

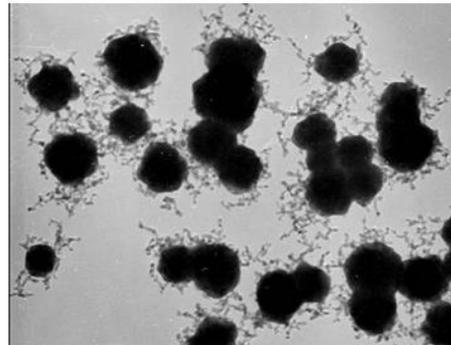
図5(a),(b)に樹枝状AuコアとAgNO<sub>3</sub>還元後に得られた微粒子のTEM, TEM-EDS観察結果を示す。AgNO<sub>3</sub>還元後はAuコアに存在していた細枝数が減少している。図5(c)-(f)に示すコア部分とシェル部分の詳細なEDS解析の結果、中央の球形コア部分はAuから成り、その外側に一部樹枝状結晶を有するAu/Ag合金層が形成されていることがわかった。

Au/Ag合金層の生成機構を調べるために樹枝状AuコアのみをDMF中140℃で3時間加熱したところ細枝のみが溶解し、小さな球形微粒子がAuコア上に生成した。これらの実験事実から図5(g), (h)に示すようにAu/Ag合金層はDMF中での樹枝状Au微粒子の溶解と遅いAgNO<sub>3</sub>の還元が同時に起こり、生成したものと結論した。本研究よりAuの形状選択的溶解を用いることにより球形Auコア上に新規なAu/Ag合金シェルを形成可能なことがわかった。

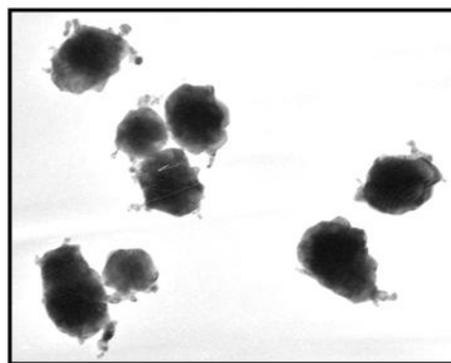
以上のように様々なAuコアシェルを高収率合成し、それを種粒子として用いてAgシェルを合成した。これにより本研究の目的とする種々の新規Au@Agの形状選択的合成に成功した。今回合成した新規Au@Agナノ微

結晶は今後触媒・SERS等への様々な応用が期待される。

(a) Au seeds

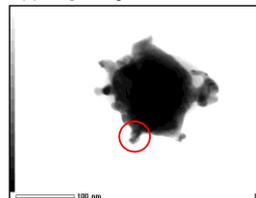


(b) Au seeds/AgNO<sub>3</sub>/PVP/DMF

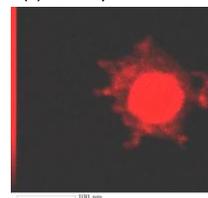


200 nm

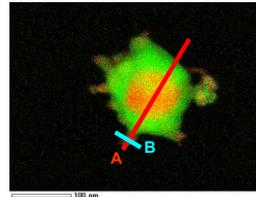
(c) Au@Au/Ag TEM



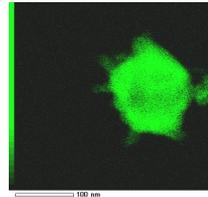
(d) Au component



(e) Au@Au/Ag EDS



(f) Ag component



(g) Branched Au core

(h) Au core Au / Ag alloy shell

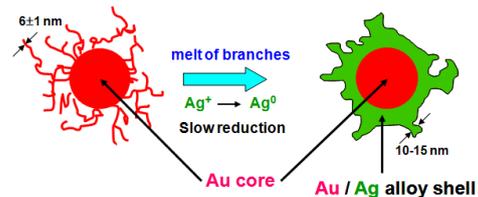


図5. Au@Au/Ag コアシェル微粒子のTEM, TEM-EDSと生成機構

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計28件)

- ① M. Tsuji, S. Hikino, 他2名 "Synthesis of Ag@Cu core shell nanoparticles in high yield using a polyol method" *Chem. Lett.*, **39**, 334-336 (2010) 査読有.
- ② M. Tsuji, M. Ogino, 他5名 "Stepwise growth of decahedral and icosahedral silver nanocrystals in DMF" *Crystal Growth & Design*, **10**, 296-301 (2010) 査読有.
- ③ M. Tsuji, Y. Maeda, S. Hikino, 他6名 "Shape evolution of octahedral and triangular-plate-like silver nanocrystals from cubic and right bipyramidal seeds in DMF" *Crystal Growth & Design*, **9**, 4700-4705 (2009) 査読有.
- ④ X.-L. Tang, M. Tsuji, 他2名 "Roles of chloride anions in the shape evolution of anisotropic silver nanostructures in PVP-assisted polyol process" *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **82**, 1304-1312 (2009) 査読有.
- ⑤ M. Tsuji, S. Hikino, 他2名 "Synthesis of bicompartamental Ag/Cu nanoparticles using a two-step polyol process" *Chem. Lett.*, **38**, 860-861 (2009) 査読有.
- ⑥ M. Tsuji, 他2名 "Effects of bubbling N<sub>2</sub> or O<sub>2</sub> gas in syntheses of gold nanocrystals using a polyol method" *Chem. Lett.*, **38**, 618-619 (2009) 査読有.
- ⑦ M. Tsuji, D. Ueyama, 他2名 "Shape-controlled preparation of gold nanocrystals using a microwave-polyol method" *Chem. Lett.*, **38**, 478-479 (2009) 査読有.
- ⑧ M. Tsuji, 他3名 "Preparation of Cu@Ag core-shell nanoparticles using a two-step polyol process under bubbling of N<sub>2</sub> gas" *Chem. Lett.*, **38**, 518-519 (2009) 査読有.
- ⑨ X.-L. Tang, M. Tsuji, 他4名 "Rapid and high-yield synthesis of silver nanowires using air-assisted polyol method with chloride ions" *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **338**, 33-39 (2009) 査読有.
- ⑩ M. Tsuji, M. Tsuji (5番目) 他3名 "One-step preparation of superlattices and nanocrystals using laser ablation" *J. Appl. Phys.*, 106, 054313 (6頁) (2009) 査読有.
- ⑪ T. Tsuji, M. Tsuji (4番目), 他5名 "Preparation of nano-sized functional materials using laser ablation in liquids" *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 9626-9629 (2009) 査読有.
- ⑫ T. Tsuji, T. Mizuki, S. Oozono, and M. Tsuji "Laser-induced silver nanocrystal formation in polyvinylpyrrolidone solutions" *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **206**, 134-139 (2009) 査読有.
- ⑬ 松尾亮一、辻 正治 "DMF 還元溶媒を用いた新規形状金コア銀シェルナノ微結晶の合成" *ナノ学会会報*, **8**, 57-63 (2009) 査読有.
- ⑭ M. Tsuji, N. Miyamae 他3名 "Crystal structures and growth mechanism of Au@Ag core-shell nanoparticles prepared by microwave-polyol method" *Chimica Oggi/Chemistry Today*, **26**, 52-55 (2008) 査読有.
- ⑮ M. Tsuji, R. Matsuo, P. Jiang, N. Miyamae, 他6名 "Shape-dependent evolution of Au@Ag core-shell nanocrystals by PVP-assisted *N,N*-dimethylformamide reduction" *Crystal Growth & Design*, **8**, 2528-2536 (2008).
- ⑯ M. Tsuji, 他5名 "The Role of adsorption species for the formation of Ag nanostructures by a microwave-polyol route" *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **81**, 393-400 (2008) 査読有.
- ⑰ M. Tsuji, M. Nishio, P. Jiang 他5名 "Role of chloride ions in the formation of Au@Ag Core-shell crystal structures by using a microwave-polyol method" *Colloids & Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **317**, 247-255 (2008). 査読有.
- ⑱ M. Tsuji, P. Jiang 他8名 "Toward to branched platinum nanoparticles by polyol reduction: A role of poly(vinylpyrrolidone) molecules" *Colloids & Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **317**, 23-31 (2008). 査読有.
- ⑲ M. Tsuji, 他5名 "Roles of Pt seeds and chloride anions in the preparation of silver nanorods and nanowires by microwave-polyol method" *Colloids & Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **316**, 266-277 (2008). 査読有.
- ⑳ X.-L. Tang, M. Tsuji (4番目) 他4名 "Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP)-capped dendritic gold nanoparticles by one-step hydrothermal route and their high SERS effect" *Langmuir*, **24**, 1763-1768 (2008). 査読有.
- ㉑ T. Tsuji, D.-H. Thang, M. Tsuji (6番目) 他3名 "Preparation of silver nanoparticles by laser ablation in polyvinylpyrrolidone solutions" *Applied Surface Science*, **254**, 5224-5230 (2008) 査読有.
- ㉒ M. Tsuji, 他4名 "Shape selective oxidative etching and growth of single-twin plate and multiple-twin decahedral and icosahedral gold nanocrystals in the presence of Au seeds under microwave heating" *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **80**, 2024-2038 (2007) 査読有.
- ㉓ M. Tsuji, N. Miyamae, 他5名 "Shape and size controlled synthesis of gold nanocrystals

using oxidative etching by  $\text{AuCl}_4^-$  and  $\text{Cl}^-$  anions in microwave-polyol process" *Colloids & Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **302**, 587-598 (2007) 査読有.

- ②④ X. Zhang, M. Tsuji, 他 5 名 "Synthesis and growth mechanism of bipyramid-shaped gold based Au/Ag alloys" *Langmuir*, **23**, 6372-6376 (2007) 査読有.
- ②⑤ M. Tsuji, K. Matsumoto, T. Tsuji 他 2 名 "Rapid preparation of silver nanorods and nanowires by a microwave-polyol method in the presence of Pt catalyst and polyvinylpyrrolidone" *Crystal Growth & Design*, **7**, 311-320 (2007) 査読有.
- ②⑥ M. Tsuji, Y. Nishizawa, T. Tsuji 他 3 名 "Rapid synthesis of silver nanostructures by using microwave-polyol method with the assistance of Pt seeds and polyvinylpyrrolidone" *Colloids & Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.*, **293**, 185-194 (2007) 査読有.
- ②⑦ M. Tsuji, T. Tsuji 他 8 名 "Fast preparation of PtRu catalysts supported on carbon nanofibers by microwave-polyol method and their application to fuel cells" *Langmuir*, **23**, 387-390 (2007) 査読有.
- ②⑧ T. Tsuji, Y. Tatsuyama, M. Tsuji 他 3 名 "Preparation of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nanoparticles for Li ion secondary batteries by laser ablation in water" *Materials Letters*, **61**, 2062-2065 (2007) 査読有.

[学会発表] (計 6 3 件)

- ① 辻 正治, 荻野政利, 松永美香, Au@Ag コア・シェルナノ微結晶の高収率合成と成長機構、第 8 回ナノ学会、2010.5.13、岡崎
- ② 辻 正治, 引野幸枝, 田辺竜一、導電性ペースト用 Ag/Cu 二元系ナノ微粒子の合成、第 8 回ナノ学会、2010.5.13、岡崎
- ③ 辻 正治, 唐 新玲、樹枝状 Au コアを用いた Au コア Au/Ag 合金コア・シェルナノ微結晶の合成、第 8 回ナノ学会、2010.5.14、岡崎
- ④ 山口大樹, 辻 正治、ポリオール法による Au@Cu コア・シェルナノ結晶の合成、第 8 回ナノ学会、2010.5.15、岡崎
- ⑤ D. Yamaguchi, M. Tsuji, Preparation of Au@Cu core shell nanocrystals by a polyol method, 第 3 回物質合成国際会議, 2010.1.7、名大
- ⑥ 辻 正治, 吾郷浩樹, 辻 剛志、マイクロ波加熱による銅/銀 2 元系ナノ微粒子の合成、大学間連携第 5 回物質合成シンポジウム、2009.11.19、京大化研
- ⑦ 辻 正治, 引野幸枝, 田辺竜一、マイクロ波加熱による銅/銀 2 元系ナノ微粒子の合成、第 3 回日本電磁波エネルギー応用学会シンポジウム、2009.11.19、東京理科大
- ⑧ 辻 正治, 引野幸枝、マイクロ波加熱による銀/銅複合ナノ微粒子の迅速合成、第 53 回放射線化学討論会、2009.9.26、福井工大
- ⑨ 辻 正治、金属ナノ微粒子の液相合成と応用、第 84 回ひびきのサロン、2009.9.4、北九州
- ⑩ 辻 正治、マイクロ波・レーザーによる金属ナノ微粒子の合成と応用、第 3 回日本電磁波エネルギー応用学会、2009.5.29、東京理科大
- ⑪ 辻 正治、金属ナノ粒子の合成と触媒への応用、日本化学会九州支部第 29 回支部シンポジウム ナノ材料が創り出す新しい機能性 2008.11.28、九大筑紫キャンパス
- ⑫ M. Tsuji, R. Matsuo, P. Jiang, N. Miyamae, D. Ueyama, M. Nishio, Shape and Size Controlled Syntheses of Metallic Nanoparticles and Their Application, The 3rd International Carbon Festival, 7th Asian Forum on Carbon to Save the Earth, 2008.11.11、全州(Korea)
- ⑬ 松尾亮一, 植山大輔, 西尾倫子, 宮前治広, 江 鵬, 辻 正治、多角形金コア銀シェルナノ微結晶の合成と結晶成長に関する研究 第 3 回分子科学討論会 2008.9.25、福岡
- ⑭ 松尾亮一, 植山大輔, 西尾倫子, 宮前治広, 江 鵬, 辻 正治、新規形状多角形金コア銀シェルナノ微結晶の合成と結晶成長、第 61 回コロイドおよび界面化学討論会 2008.9.9、福岡
- ⑮ M. Tsuji, R. Matsuo, P. Jiang, N. Miyamae, 他 6 名, Shape-Dependent Evolution of Au@Ag Core-Shell Nanocrystals by PVP-Assisted N,N-dimethylformamide Reduction, GCMEA 2008 - MAJIC 1st (Global congress on microwave energy applications) 2008.8.7、琵琶湖
- ⑯ 松尾亮一, 西尾倫子, 宮前治広, 辻 正治、新規形状多角形金コア銀シェルナノ微結晶の合成と結晶構造、第 45 回化学関連支部合同九州大会 2008.7.5、福岡
- ⑰ 松尾亮一, 辻 正治、DMF 還元溶媒を用いた新規形状金コア銀シェルナノ微結晶の合成、第 6 回ナノ学会 2008.5.8、福岡
- ⑱ 西尾倫子, 宮前治広, 松尾亮一, 辻 正治、マイクロ波加熱およびオイルバス加熱による金コア銀シェルナノ微結晶の合成、第 6 回ナノ学会 2008.5.8、福岡
- ⑲ M. Tsuji, Preparation of Au, Ag, and Au@Ag Core-shell Nanocrystals by Microwave-polyol Method, 第 2 回九大先導研・英国・東北大多元研ジョイントワークショップ, 2008.3.10、仙台
- ⑳ 西尾倫子, 宮前信広, P. Jiang, 辻 正治、マイクロ波-ポリオール法による Au@Ag コアシェルナノ微結晶の合成におけるハロ

ゲンイオン効果, 第1回日本電磁波エネルギー応用学会シンポジウム, 2007.9.26、大垣

- ② 西尾倫子, 宮前治広, 辻 正治, Au@Ag コアシェルナノ微結晶の成長に及ぼす Cl のエッチングの効果, 第5回ナノ学会, 2007.5.21、筑波

[図書] (計2件)

- ① 辻 正治, 米澤 徹監修 “金属ナノ・マイクロ粒子の形状・構造制御技術” シーエムシー出版、第6章 4. コア・シェル微粒子 166-177 (2009) 査読有.
- ② X.-L. Tang, M. Tsuji “Syntheses of Silver Nanowires in Liquid Phase” *Nanowires*, Nicoleta Lupu (Ed.) in TEK webbook, Chapter 2, pp. 25-42 (2010) 査読有.

[産業財産権]

○出願状況(計2件)

- ① 名称: 半球合体型複合金属ナノ粒子およびその製造方法  
発明者: 辻 正治, 引野幸枝, 佐野義之  
権利者: 九州大学-DIC  
種類: 特許  
番号: 2009-177680  
出願年月日: 2009年7月30日

国内外の別: 国内

- ② 名称: コアシェル型金属ナノ粒子の製造方法  
発明者: 辻 正治, 引野幸枝, 佐野義之  
権利者: 九州大学-DIC  
種類: 特許  
番号: 2009年1月14日  
出願年月日: 特願 2009-5568  
国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

<http://133.5.181.45/TSUJI/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

辻 正治 (TSUJI MASAHARU)

九州大学・先導物質化学研究所・教授

研究者番号: 30038608

(2)研究分担者

辻 剛志 (TSUJI TAKESHI)

九州大学・先導物質化学研究所・助教

研究者番号: 50284568

(3)連携研究者

吾郷 浩樹 (AGO HIROKI)

九州大学・先導物質化学研究所・准教授

研究者番号: 10356355