

PR1013

マイクロ波 - ポリオール法による異方性 Ag ナノ構造体の 迅速合成と生成機構

(九州大学大学院・総合理工学府¹、九州大学先導物質化学研究所²)

○ 松尾 亮一¹、松本 貴生¹、江 鵬^{1,2}、辻 正治^{1,2}

【序】

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ってバルク体とは異なった特異な光学的・電氣的・磁氣的・触媒的特性など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 Ag などの貴金属ナノ材料はそのサイズや形状に大きく依存するために、合成およびサイズ・形状の制御に関する研究が盛んに行われている。

本研究では、液相法的一种であるポリオール(多価アルコール)溶媒を還元溶媒として用いるポリオール法に新規加熱源としてマイクロ波加熱を導入したマイクロ波-ポリオール法により異方性 Ag ナノ構造体の迅速合成、形状制御合成を試みると同時に、核発生触媒(Pt シード及び Cl^-)と保護安定剤(PVP)の効果を検討することで結晶成長機構の解明を目的とした。

【実験】

還元性溶媒であるエチレングリコール (EG) に Ag ナノ材料の原料として硝酸銀 (AgNO_3)、保護安定剤の影響を検討するためにポリビニルピロリドン (PVP : 平均分子量 36,000)、核発生触媒の影響を検討するために六塩化白金酸 (H_2PtCl_6)、アセチルアセトン白金 ($\text{Pt}(\text{acac})_2$)、塩化ナトリウム (NaCl) を実験に合わせてそれぞれ所定量添加し、攪拌混合した。この反応溶液をマイクロ波加熱装置に設置し、出力 650 W で 3 分間マイクロ波照射を行って加熱することにより Ag ナノ材料を合成した。生成物はサイズ、形状特性を TEM 観測で光学特性を UV-Vis-NIR 吸収スペクトル測定によりそれぞれ評価した。

【結果と考察】

まず、核発生触媒の影響を検討するために、従来用いていた H_2PtCl_6 の他に $\text{Pt}(\text{acac})_2$ 、 NaCl も添加して実験を行なった。その結果を図 1(a)-(d)に示す。 H_2PtCl_6 の添加系(図 1(a))では無添加(図 1(b))の場合と比較して一次元構造体の生成が認められるが、 $\text{Pt}(\text{acac})_2$ では主に球状粒子(図 1(c))が生成し、無添加系と同様の結果となった。一方 NaCl 添加系では高結晶性の異方性ナノ構造体(図 1(d))が高収率で生成することが判明した。この結果から核発生触媒に含まれる成分のうち生成物の形状に影響を与えるのは Pt シードではなく、 H_2PtCl_6 の分解で生じる塩化物イオン(Cl^-)であることがわかった。

次に、PVP の影響を検討した。(図 1(e), (f)参照) 結果から PVP の添加の有無に拘らず異

方性ナノ構造体が生成することが分かり、生成物の核形成に保護安定剤は影響しないことが判明した。

本研究結果から予想される Ag ナノ構造体の生成機構を図 1(g)に示す。従来まで異方性ナノ構造体を合成するためには核発生触媒や保護安定剤が必須であるとされてきたが、 Cl^- による形状選択的酸化的エッチングの影響が Ag ナノ材料の形状選択性において最も重要な役割を担うことが明らかになった。

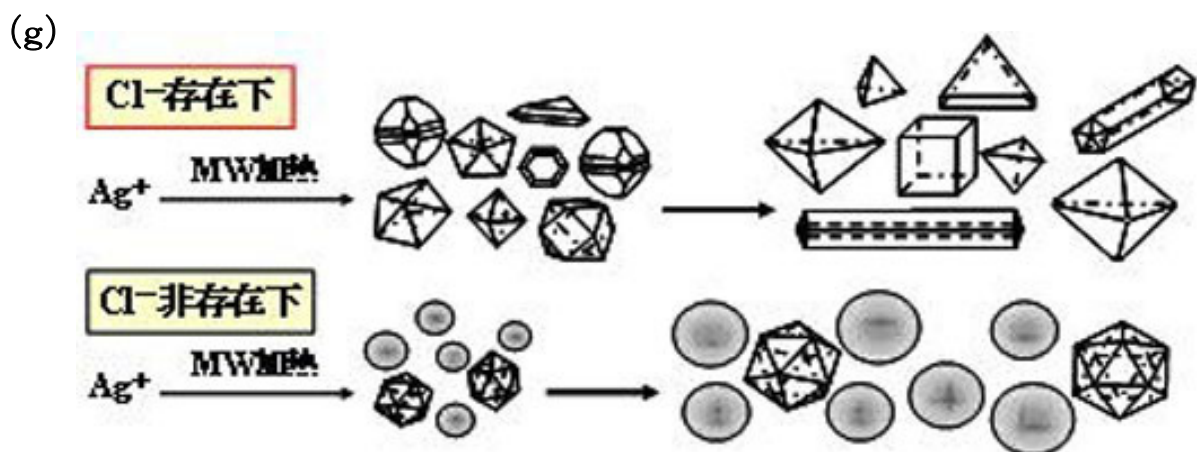
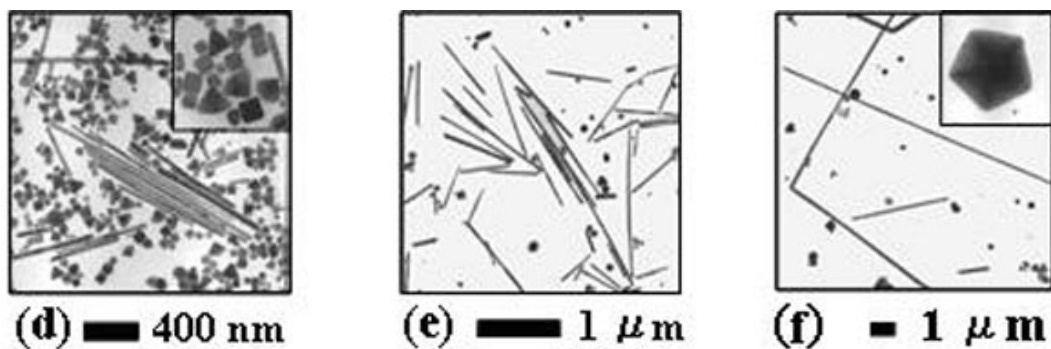
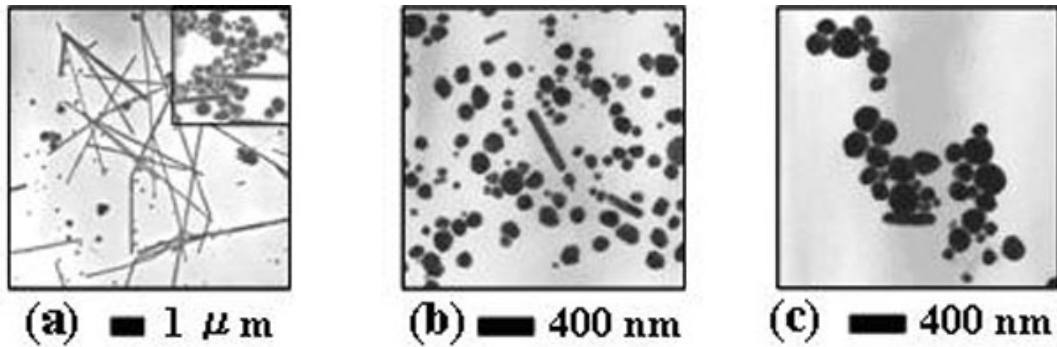


図 1. マイクロ波-ポリオール法により合成した異方性 Ag ナノ構造体の TEM 画像および生成機構の模式図

(a) H_2PtCl_6 添加系 (b) H_2PtCl_6 無添加系 (c) $\text{Pt}(\text{acac})_2$ 添加系 (d) NaCl 添加系
 (e) PVP 添加系 (f) PVP 無添加系 (g) 異方性ナノ構造体の生成機構の模式図