

1P025

DMF 溶媒中での新規ヘキサゴナル銀ナノ微粒子の合成と段階的成長機構

(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)

荻野 政利¹、松尾 亮一¹、熊谷 久代²、辻 正治^{1,2}

【序】

金属ナノ粒子は、量子サイズ効果に起因する磁氣的・光学的・触媒的特性を利用することによって、発光素子だけでなく、エレクトロニクス、バイオ、エネルギーなど幅広い分野での応用が期待されている。この効果は、金属の粒径やサイズに強く依存するため、ナノ粒子の・形状・サイズの選択や成長制御が重要な技術となり、現在それらの研究が盛んに行われている。

二十面体構造の金属結晶は準結晶とも呼ばれ特異な構造と物性を示すことが知られているが、その生成機構には不明な点が多い。本研究では、二十面体構造を有する銀ナノ粒子の結晶成長メカニズムの解明を目的とした研究を行った。今回、還元溶媒である DMF 中において保護剤 (PVP) を用いて銀微粒子を合成した。TEM、SEM の測定結果から、成長途中の結晶とそれらの二十面体結晶への段階的成長機構について知見を得たので報告する。

【実験】

銀微粒子の原料である硝酸銀 (AgNO_3) と保護剤のポリビニルピロリドン (PVP: 平均分子量 1,300,000) を所定量精秤し、*N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) 中に溶解した。この溶液を 140 °C に予備加熱した DMF 中に滴下した。滴下後、140 °C で 3 時間加熱することによって銀微粒子を合成した。生成物のサイズや形状は、TEM、TEM-EDS、収束電子線回析、SEM によってそれぞれ評価した。

【結果と考察】

合成で得られた多角形銀微粒子の TEM 画像を Fig.1 (a) に、SEM 画像を Fig.1 (b) に示す。三角形・多角形プレート、十面体や二十面体などの多面体の形状を有する粒子が確認され、六角形形状の一部の微粒子には双晶面に起因すると思われる対角線が見られた。この六角形形状の微粒子は数種類あり、Fig.1 (c) のような幅が広いもの、Fig.1 (d) のような幅が狭いもの、Fig. 1 (e) のような凹凸の順番が異なったものがあった。Fig. 1 (f) のような二十面体が観察されたことから、これら対角線のある六角形の微粒子は二十面体へ成長する微粒子の中間体と考えられる。幅が広いもしくは狭い六角形やその他の多面体は、四面体を複数個組み合わせることによって構成される結晶構造に対応するものと考えられる。

上記の結果から DMF 中において予想される銀微粒子の成長メカニズムを Fig. 1 (g) に示す。DMF 中における多面体は、四面体から特定の面が段階的に成長することによって形成されていく。四面体をスタートとし、二個、三個の集合体は一種類しかないが、四個以上では複数

個の形態があり、その四箇目の成長面の形状により最終形状が十面体または二十面体になるかが決まるものと考えられる。

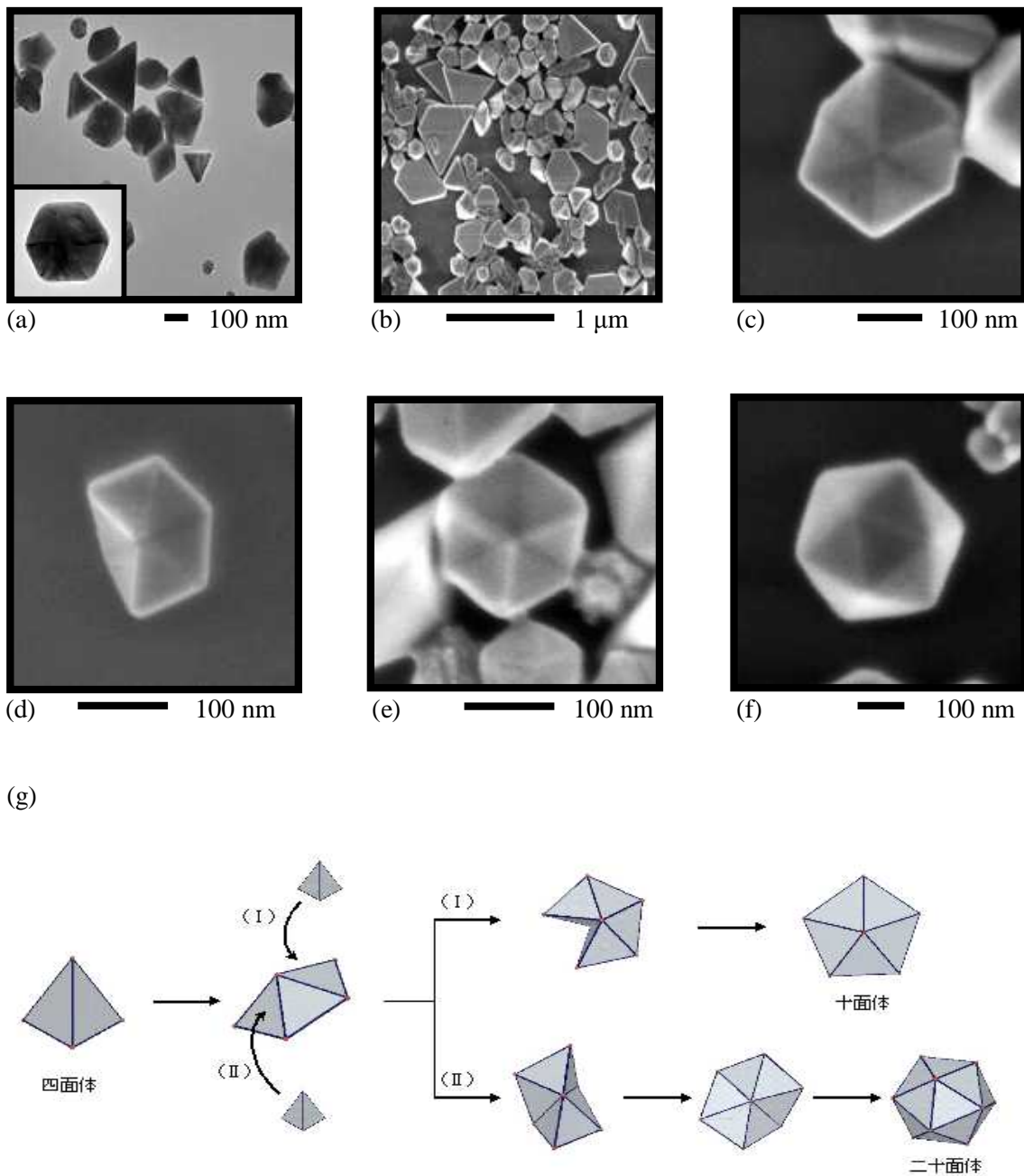


Fig. 1 DMF 中で合成した銀微粒子の TEM、SEM 画像および成長模式図
 合成した銀微粒子の(a) TEM 画像と(b) SEM 画像
 (c)-(e) ヘキサゴナル微粒子の SEM 画像
 (f) 二十面体の銀微粒子
 (g) DMF 中における多面体構造の成長模式図