

ポリオール-ガスバブリング法による

銀ナノ微粒子の形状選択的合成

(九大院総合理工¹⁾, 九大先導物質化学研究所²⁾) 唐 珍鈴¹⁾, 〇辻 正治^{1,2)}

【序】銀ナノ材料は色剤、ペースト、バイオセンサーなど多くの応用が期待されることから、その形状やサイズ選択的合成法の開発研究が活発に行われている。本研究では銀ナノ材料の簡便な大量合成法の開発を目指して、エチレングリコール(EG)に溶解させた AgNO_3 をオイルバス中で加熱するポリオール法を用いた研究を行った。今回は特に窒素、空気をバブリングしながら合成することにより、銀ナノ材料を短時間で形状選択的に合成可能なことを見出したので報告する。

【実験】溶媒兼還元剤であるEGに N_2 または空気($\text{N}_2:\text{O}_2=4:1$)を約一時間バブリングさせ、溶存気体を置換した。この溶液にAgナノ材料の原料である AgNO_3 、異方性銀ナノ材料合成用添加剤として少量の NaCl 、保護安定剤であるポリビニルピロリドン(PVP、平均分子量=4万)を攪拌しながら添加し、約20分間室温からEGの沸点である 198°C までオイルバス加熱を行った。なおガスバブリングは合成時も継続して行った。生成物の評価はTEM、UV-Vis吸収スペクトルを用いて行った。

【結果と考察】銀ナノ材料を N_2 または空気をバブリングしながら合成するとナノ微結晶が得られた。合成溶液を遠心分離し、沈殿生成物を分離しXRD測定をした結果(Fig. 1)、これらはAgの回折パターンと一致したことから、微結晶はAgであることを確認した。銀ナノ材料を N_2 をバブリングしながら合成すると、Fig. 2に示すようにcubic, bipyramid, wireの混合物が得られた。一方空気バブリングではFig. 3に示すように直径約50 nm、長さ10 μm 以上のwireが90%以上の高収率で合成できた。ガスバブリングを行わずに合成するとcubic, bipyramid, wireの混合物が得られ、空気中と比較してcubic, bipyramidの収率が低かった。これらの結果はFig. 4に示す紫外吸収スペクトルにおいて空気バブリングでは390 nm付近のwireのピークが強く現れ、一方 N_2 バブリングでは460 nm付近のcubic, bipyramidのピークの相対強度が強いこととも一致した。 NaCl を添加せずに同じ条件で N_2 または空気をバブリングしながら合成しても球形のナノ微粒子しか得られず、cubic, bipyramid, wireなど異方性ナノ微粒子の合成には少量Cl⁻の添加が不可欠なことがわかった。

上記の結果からワイヤーの種となる10面体双晶がAgClやCl⁻存在下で空気バブリング下では高選択的に生成し、それがワイヤーに一次元成長するのに対して、 O_2 非存在下の N_2 中では10面体双晶以外に、単結晶cubicや単一双晶面を有するbipyramidの種結晶も生成し、最終的にcubic, bipyramid結晶も成長可能なことを示唆している。これらの結果は O_2 存在下ではsphere, cubic, bipyramid結晶の種微粒子がCl⁻/ O_2 の効果で選択

的なエッチングを受けるか、AgCl が種微粒子となり各ガスに依存した生成物を与えることを示唆している。

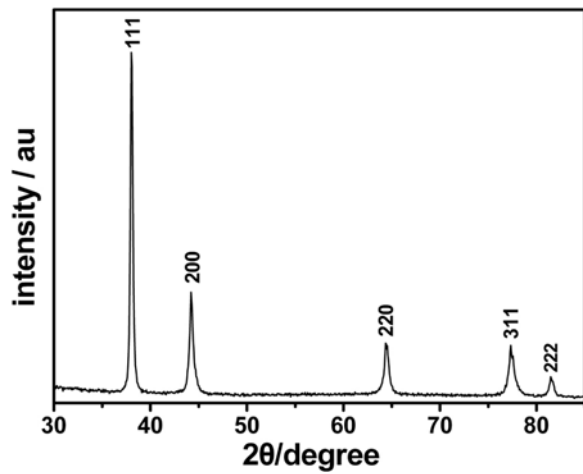


Fig. 1. Powder XRD patterns of Ag nanowires.

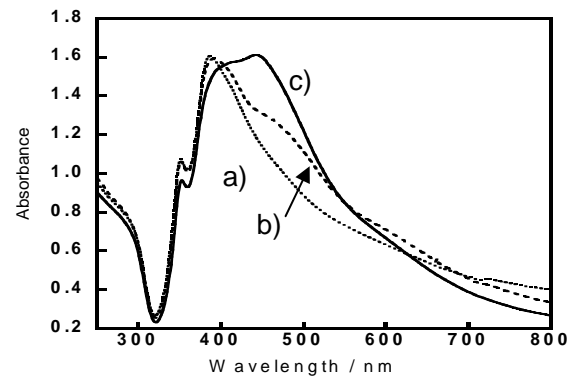


Fig. 4. UV/vis absorption spectrum obtained under a) air bubbling. b) no bubbling. c) nitrogen bubbling.

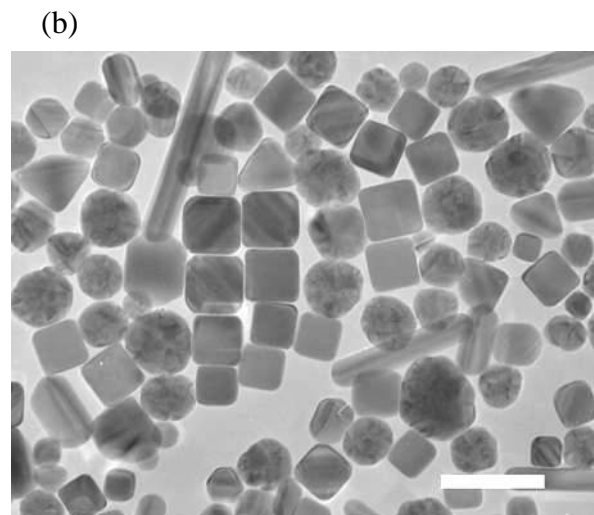
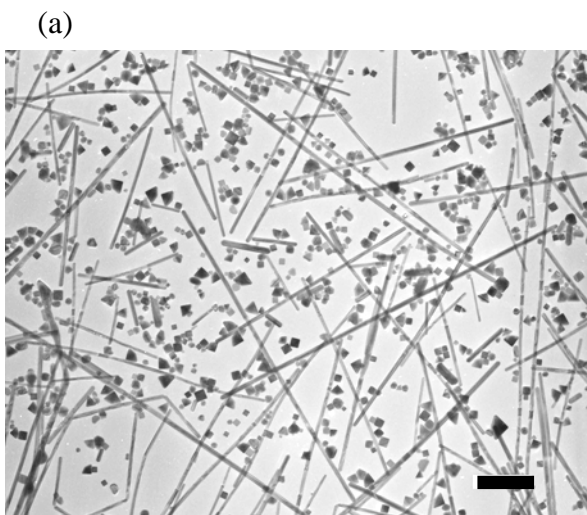


Fig. 2(a) TEM images of Ag nanostructures obtained under N_2 atmosphere; (b) TEM images of Ag particles by separating the sample obtained under N_2 bubbling. Scale bar (a) 500 nm and (b) 100 nm.

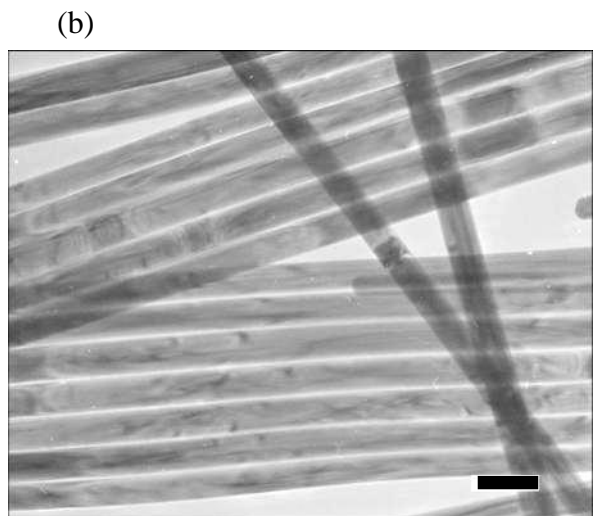
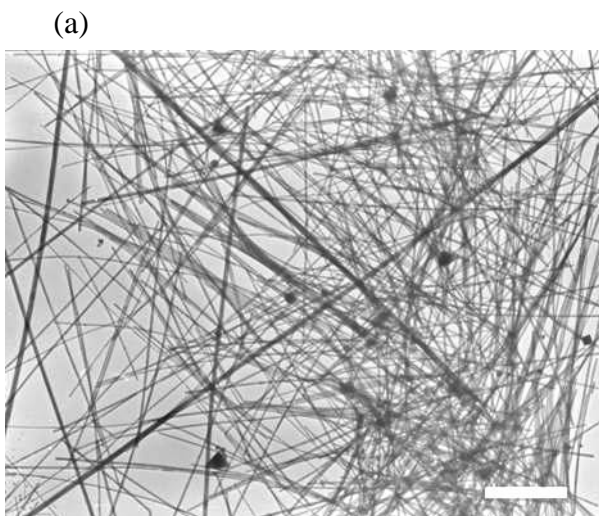


Fig. 3 (a) TEM image of Ag nanowires formed under air bubbling. (b) Enlarged TEM image of Ag nanowires. Scale bar (a) 1 μ m and (b) 100 nm.