

(茨城大・理)○木村亮太、今野一希、大友将平、泉岡明

【序】

銀ナノワイヤーの調製についてはこれまで多くの方法が報告されている。それらは、テンプレートを使用するものや、電気化学的手法など様々である^{1),2)}。本研究では、ポリビニルピロリドン (PVP) を保護安定剤として、硝酸銀をポリオールで還元して調製するポリオール法を用いて銀ナノワイヤーの調製を行った。PVP は、銀ナノワイヤーどうしの融合を防ぐための保護剤として働いているが、吸着様式がファンデルワールス力の相互作用による物理吸着のため、洗浄により銀ナノワイヤー表面からはがれ易くなる。本研究は、銀ナノワイヤー表面にアルカンチオールを化学吸着させることで、銀ナノワイヤーを安定化させることを目的としている。今回、PVP からオクタデカンチオール (ODT) への配位子交換を行い、配位子交換による形態変化の観察と、銀ナノワイヤーの安定性について検討を行った。

【実験】

文献³⁾に従い、PVP の 1,2-プロピレングリコール溶液に塩化ナトリウム、硝酸銀を加えることで PVP 修飾銀ナノワイヤー (PVP@AgNW) を得た。また、ODT のクロロホルム溶液に、PVP@AgNW のクロロホルム溶液を滴下し、三日間常温で攪拌した。その後、水を加え水層とクロロホルム層を分離し、クロロホルムを留去した後ヘキサンで洗浄し、ODT 修飾銀ナノワイヤー (ODT@AgNW) を得た。配位子交換前後の銀ナノワイヤーを AFM (Nano scope II DI 社製・型式 KST-0501・タッピングモード・Si 単結晶製プローブ) により観察し、熱、超音波照射による形態変化を追跡した。なお、AFM のサンプルは、PVP@AgNW は水に、ODT@AgNW はクロロホルムに溶解させた溶液を、HOPG 基板上に滴下し乾燥させたものを用いた。

【結果と考察】

Figure1 に PVP と配位子交換後の銀ナノワイヤーの赤外吸収スペクトルを示した。PVP の 1680 cm^{-1} に見られるカルボニル基由来の吸収が、配位子交換後の ODT@AgNW には現れなかったため、PVP から ODT への配位子交換が完全に行われていると考えられる。配位子交換反応により、銀ナノワイヤーは水に不溶になった。

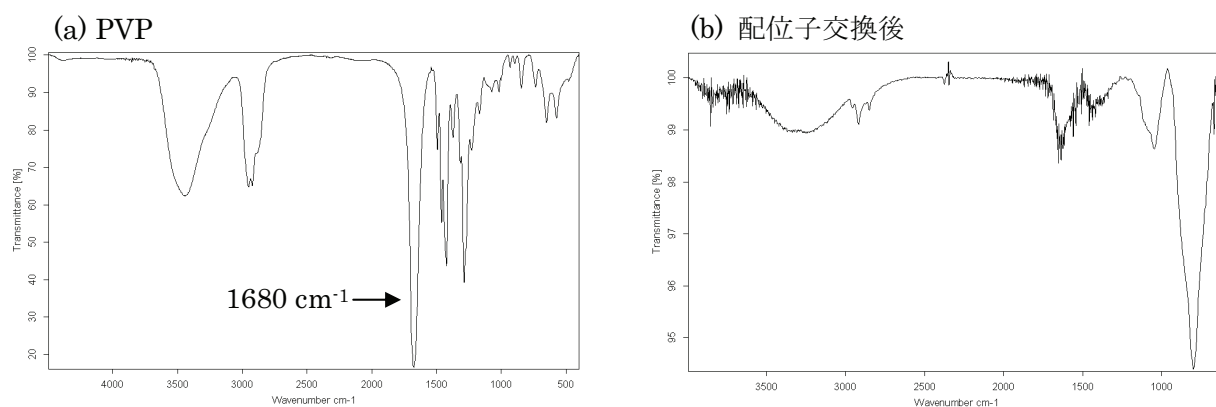


Figure1 PVP (左) と配位子交換後 (右) の IR スペクトル

Figure2に配位子交換前後のUV-vis スペクトルの結果を示した。銀ナノワイヤーは、380 nm 付近に表面プラズモン吸収、350 nm 付近に銀のバルクの吸収を示すことが知られている。今回調製した PVP@AgNW は 400 nm 付近に表面プラズモン吸収を示した。これは、球状のナノ粒子の存在や、銀ナノワイヤーのサイズの違いによるものと予想される。一方、配位子交換後は、配位子交換前の吸収に加え、330 nm、290 nm、260 nm 付近に新たな吸収が現れた。これらの吸収は、銀ナノワイヤー表面にチオールが吸着して生成した銀錯体由来の吸収であると予想される。

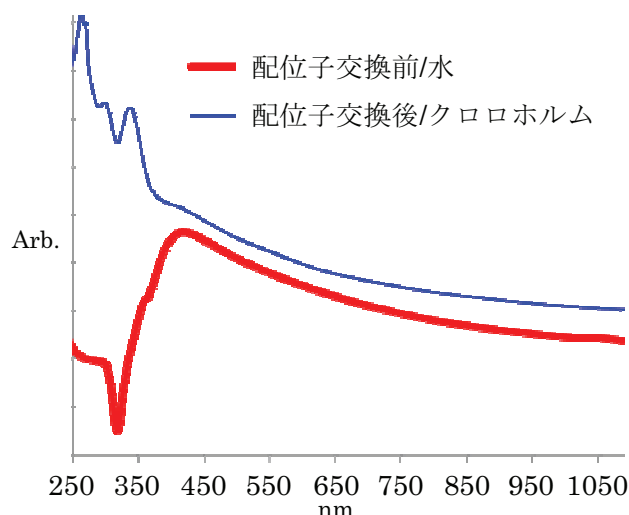


Figure2 配位子交換前後の UV - vis スペクトル

Figure3に配位子交換前後の銀ナノワイヤーの形態を AFM 観察により比較すると、配位子交換前では、ほとんどの銀ナノワイヤーが 1 本 1 本独立したもののや、多くても 2、3 本が束になっているのに対し、配位子交換後では、銀ナノワイヤーが束になり、大きな構造体を形成していることが確認できた。これは、ODT のアルキル鎖どうしの分散力による影響だと考えられる。加えて、配位子交換前は、直線状の銀ナノワイヤーしか確認されなかったが、配位子交換後は曲線状の銀ナノワイヤーが多く見られた。このことより、配位子交換によって銀ナノワイヤーの表面構造が変化し、それに伴って内部の原子配列に乱れが生じた可能性がある。また、束になっている銀ナノワイヤーの長軸の先端が揃う傾向が確認された。銀ナノワイヤーどうしが相互に認識していることが予想されるが、詳細については現在検討中である。

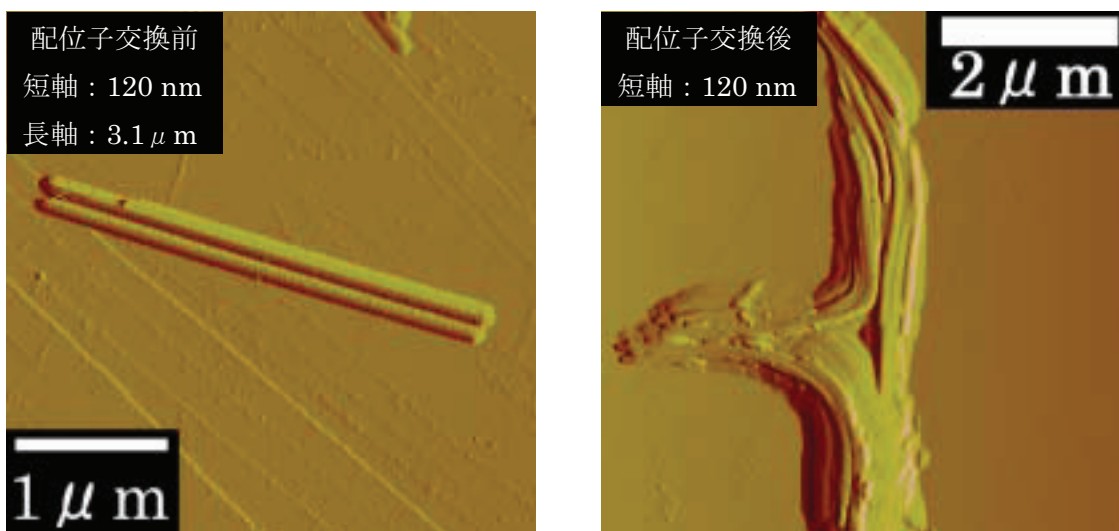


Figure3 配位子交換前 (左) 後 (右) の銀ナノワイヤーの AFM

- 1) Klaus Peppler and Jurgen Janek, *Institute of Physical Chemistry*, **2006**, 58
- 2) Yoji Makita, Osamu Ikai, Akira Ookubo, and Kenta Ooi, *Chemistry Letters*, **2002**, vol31, no9, 928
- 3) Yingpu Bi and Gongxuan Lu, *Chemistry Letters*, **2008**, 37, 514