

2 段階合成法による銀ナノ微結晶の形状・サイズ選択的合成

(九大院・総理工¹⁾, 九大・先端研²⁾) ○前田能宜¹⁾, 引野幸枝²⁾, 辻 正治^{1,2)}

【序】

金属ナノ材料は量子サイズ効果、表面効果および体積効果によって、バルク材料とは異なる光学的、電気的、磁氣的、物理化学的特性を発揮する。その効果はナノ微結晶のサイズ、形態に大きく影響されるのでサイズおよび形態を制御することは非常に重要である。金属ナノ微結晶は、その融点がバルクのものとは劇的に異なるため、低温度焼成によって使用可能な導電性ペーストなどとしての応用が期待される。特に、銀ナノ微結晶はこうしたペーストへの応用に対して極めて重要な素材として注目されている。一般的な金属ナノ微結晶の合成法としてポリオール（多価アルコール）法がある。ポリオール法は、沸点の高い OH 基を持つ溶媒（グリコールなど）に原料を投入し、沸点以下の温度まで加熱してナノ粒子を得る方法である。本研究では、溶媒としてエチレングリコール（EG）と *N,N*-ジメチルホルムアミド（DMF）を使って 2 段階合成するという新しい銀ナノ微結晶の形態制御合成法の開発を試みた。通常、銀では {100} 面を有する微結晶ができるが、{111} 面を有する微結晶はできにくい。本研究では、結晶の形状選択的成長を利用して特定のシードを利用した {111} 面をもつ銀ナノ微粒子の 2 段階形状選択的合成を検討した。

【実験】

①シード銀ナノ微結晶の合成

硝酸銀と塩化ナトリウムをそれぞれ 0.3 mM 精秤し、20 mL の EG に加え溶解させた。生成したナノ微結晶の凝集を防ぐために保護安定剤としてポリビニルピロリドン（PVP：平均分子量 $M_w = 40,000$ ）を攪拌しながら溶解させた。この溶液をオイルバスで 185 度、10 分間加熱した。さらに硝酸銀 0.93 M を加え溶解させ、198 度で 1 時間加熱した。その後、ワイヤーやロッドを遠心分離で取り除いた。

②多角形銀ナノ微結晶の合成

合成した銀ナノ微結晶をシードとし、硝酸銀 25 mM と PVP ($M_w = 1,300,000$) を 30 mL の DMF に加え、3 時間加熱還流した。最後に保護安定剤である PVP を遠心分離で分離・除去後、生成した微結晶の結晶構造解析を透過型電子顕微鏡（TEM）により行った。

【結果と考察】

図 1(a)に 1 回目の加熱で得られた銀ナノ微結晶の TEM 像を示す。主に {100} 面から成るキューブ（立方体）と三角形のバイピラミッドが合成できた。図 1(b)に 2 回目の加熱で得られた銀ナノ微結晶の TEM 像を示す。1 回目の加熱で得られた銀ナノ微結晶をシードとして合成すると、図 1(b)に示すような六角形の微結晶が主に生成し、三角形の微結晶も少数ではあるが生成した。

図 1(b)の六角形のナノ微結晶に該当するものとして、六角形プレート、オクタヘドロン（八面体）、イコサヘドロン（二十面体）が考えられる。この構造体を ± 15 度回転させると四角形にみえた。六角形プレートとイコサヘドロンは ± 15 度回転させても四角形にみえることはないので、この六角形の構造物がオクタヘドロンであるということが分かった（図 2）。一方、図 1(b)の三角形の粒子は全体的に色の濃さが均一であることや断面 TEM 像からプレートであると判断した（図 3）。

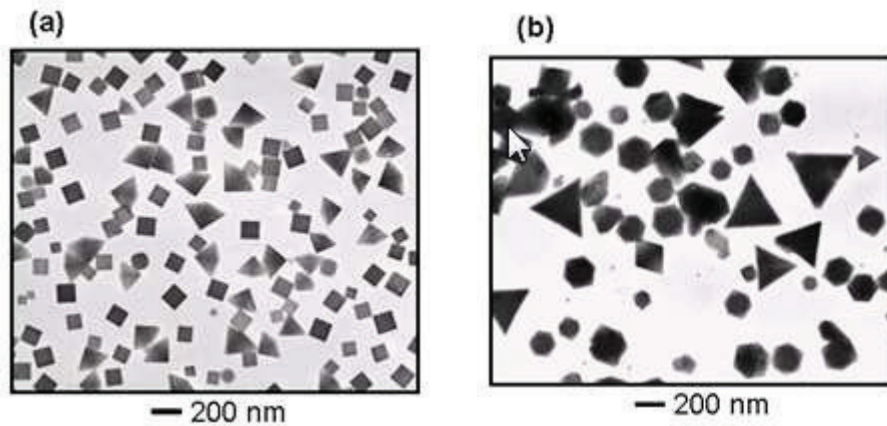


図 1. (a) シード銀ナノ微結晶の TEM 像 (b) 多角形銀ナノ微結晶の TEM 像

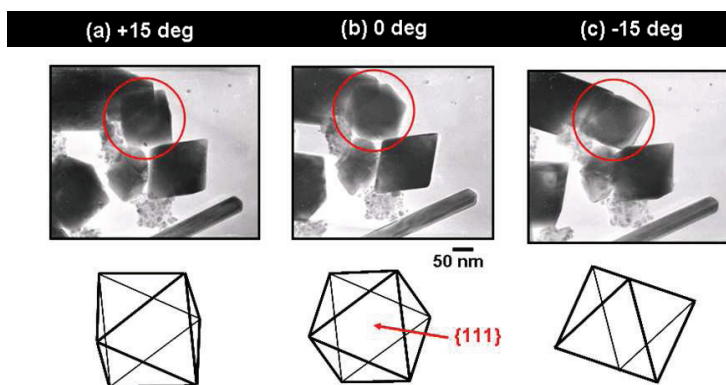


図 2. 角度を変えたときの銀ナノ微結晶の TEM 像

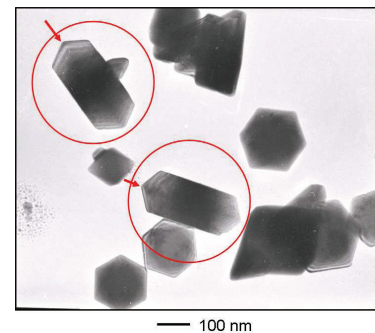


図 3. 断面 TEM 像

本研究では一段階目の反応で EG 中で銀ナノ微結晶を合成したところ図 4 の左側に示すような $\{100\}$ 面からなるキューブとバイピラミッドが生成した。これらをシードとして用いて DMF 中で銀ナノ微結晶を成長させた。その結果、DMF 中では $\{100\}$ 面が減少し、 $\{111\}$ 面が増加する方向で結晶成長が進行するため、キューブからは双対多面体の関係にあるオクタヘドロン、一方バイピラミッドからは三角プレートが生成することがわかった (図 4 の中間と右側)。この成長機構はシード銀ナノ微結晶と 2 段階合成後の微結晶のサイズからも裏付けられた。一般にオクタヘドロン形状の銀ナノ微結晶の合成は困難であるが、今回二つの溶媒を用いて 2 段階合成に成功した。

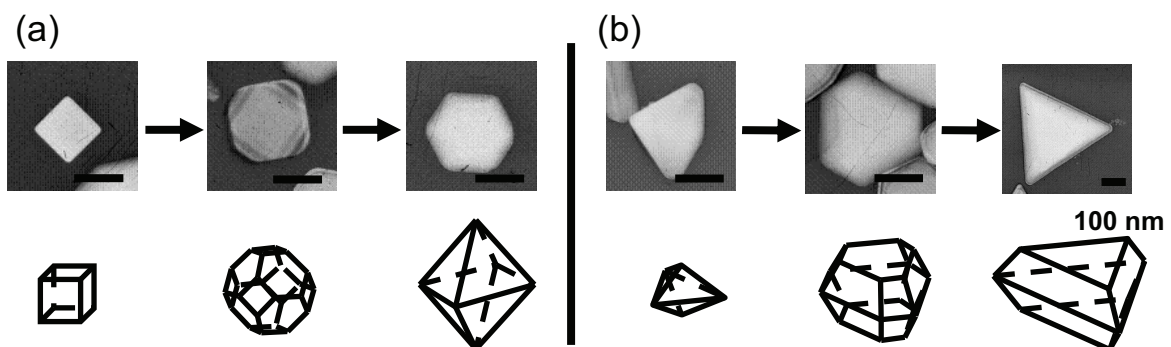


図 4. (a) キューブからオクタヘドロンへの成長機構

(b) バイピラミッドから三角プレートへの成長機構