

銀ナノプリズムの常温液相合成と急速結晶成長のメカニズム

(近大・産業理工*, 九大先導研**)○五味 慧*, 松永 美香**, 河済 博文*, 辻 正治**

【序】銀ナノプリズムは、その形状やサイズを制御することで吸収波長を可視から近赤外まで可変可能なために、新規光学材料として形状・サイズ選択的合成法の開発が活発に行われている。銀ナノプリズムの合成法には液相での光還元法や化学還元法などが用いられている。Mirkin らは AgNO_3 , クエン酸, H_2O_2 , PVP 混合水溶液に還元剤である NaBH_4 を添加すると、最初に黄色の溶液が生成し、20 分程度攪拌放置すると数秒で溶液の色が緑や赤に急激に変化し、銀ナノプリズムが生成することを報告している。¹ただし銀ナノプリズムの急速結晶成長のメカニズムや個々の試薬の役割については不明である。

本研究では銀ナノプリズムの常温液相合成における各試薬の役割を検討すると共に急速結晶成長機構について新しい知見を得たので報告する。

【実験】室温水中で AgNO_3 , クエン酸, H_2O_2 , PVP 混合溶液を作製後 NaBH_4 を添加した。得られた溶液の吸収スペクトルの時間変化を追跡すると共に生成物の形状、サイズ、結晶構造を TEM, HR-TEM 像を測定することにより調べた。

【結果と考察】 AgNO_3 , クエン酸, H_2O_2 , PVP 混合水溶液を作製し、 NaBH_4 添加直後と添加 20 分後に溶液が紺色に変化した後の生成物の TEM 像を Fig. 1a, 1b に示す。PVP は室温でも還元作用があり、その効果により NaBH_4 添加直後でも直径 4-6 nm 程度の球形微粒子が生成している。

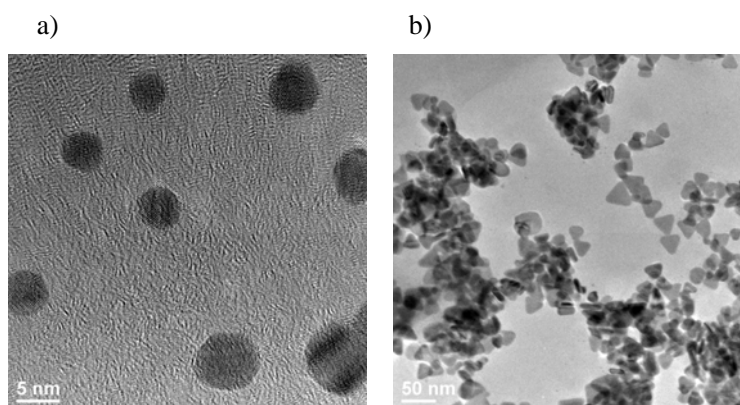


図 1. a) Ag 種微粒子、b) Ag ナノプリズムの TEM 画像

種微粒子には明確な格子縞と双晶線が観測され、多くは単一双晶の微粒子であることがわかった。一方急激に色に変化した後の Fig. 1b では直径約 25 nm で厚さが約 10 nm の単分散の三角プリズムが得られた。

Ag 反応溶液を 10 分攪拌後、攪拌を止めて溶液の吸収スペクトルを 10 分間 0.1 秒毎に CCD 搭載の小型分光器で測定した。図 2 に Ag 溶液が最も色変化を示した 240-294 s 後の吸収スペクトル変化を示す。吸収スペクトルは 400 nm 付近のプリズムの短軸由来のプラズモンピーク(A)と 550-650 nm 付近にピークを持つ長軸由来のプラズモンピーク(B)がある。ピーク A の波長は反応時間 270-294 s で 400 nm から 430 nm へ長波長シフトし、ピーク B は反応時間 270-294 で 550 nm から 640 nm へ大きく長波長シフトした。図 3 にピーク A, B の吸光度の攪拌停止後の反応時間依存性を示す。ピーク A は 260 s 後に増加し始め、280 s 後にピークとなり、300 s まで急激に減少し、その後なだらかに減少する傾向がある。一方ピーク B は 260 s か

ら 300 s まで急激に上昇した後、緩やかに増加し、450 s 以降はほぼ一定となった。この結果は測定した条件下ではまず球形に近い微粒子が生成後、それがエッチングなどで非球形プリズム状へ変化し、その後急激にサイズが増加することがわかった。

260-300 s のようにプリズムが急速成長する際には溶液中に図 4 に示すような多数の気泡が発生した。この気泡の成分をガス分析計を用いて分析した結果、多くが O_2 であり、極微量の H_2 も、この時間帯に短時間発生することがわかった。このことはプリズムの発生と成長に O_2 も関与していることを示唆している。

プリズムに対する各試薬の役割を調べるために全ての試薬を添加した試料と $NaBH_4$, H_2O_2 , PVP, クエン酸をそれぞれ添加しない試料を作製し、それらの吸収スペクトル(図 5)と生成物の TEM 画像を比較した。 $NaBH_4$ 無添加の場合は種微粒子が全く成長しなかった。 H_2O_2 を添加しない場合は種微粒子とほぼ同じスペクトルが得られ、クエン酸無添加の場合も種微粒子がほんの少し成長した球形微粒子が得られた。一方 PVP 無添加の場合は、より厚くサイズの大きなプリズムが得られたが、その形状・サイズには PVP 添加の場合と比べて大きなばらつきがあることがわかった。

上記の結果から還元剤である $NaBH_4$ 以外に H_2O_2 , クエン酸が特にプリズムの発生に重要な役割を果たしていることがわかった。プリズムの急速成長時には H_2O_2 の分解で発生する O_2 による球形微粒子のエッチングやクエン酸や PVP による{111}面のキャッピングなどが急速異方性成長に関与していると思われる。

【参考文献】1) G. S. Métraux, C. A. Mirkin, *Adv. Mater.* **17**, 412 (2005).

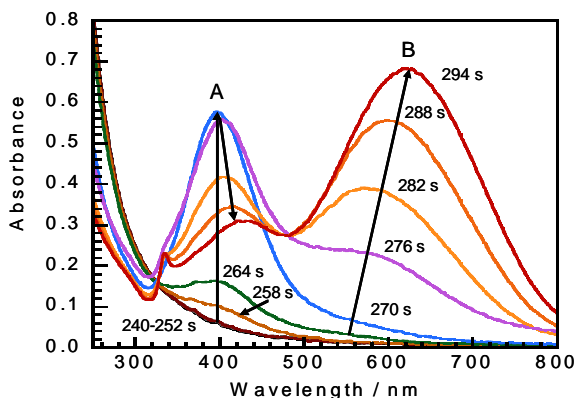


図 2. Ag 溶液の 240-294 s 後の吸収スペクトル変化

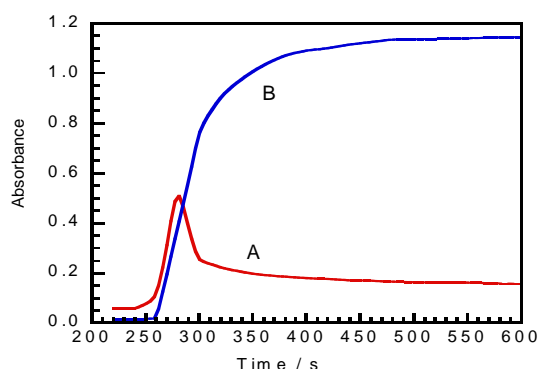


図 3. 図 2 のピーク A, B の吸光度の経時変化



図 4. 色変化時に発生する気泡

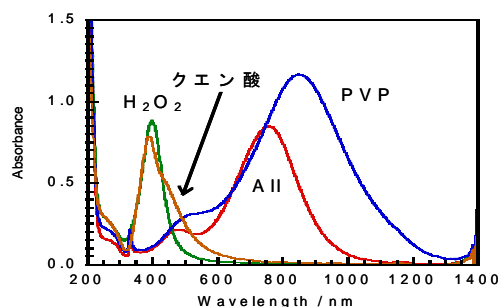


図 5. 試料と全て添加または H_2O_2 , PVP, クエン酸をそれぞれ添加しないで得た吸収スペクトル