

2P078

球形、ロッド、バイピラミッド状銀ナノ微粒子のナノプリズムへの 急速形状変化と機構解明

(近大・産業理工¹, 九大院総理工², 九大先導研³)

矢島 淳彦¹, 五味 慧¹, 前田 能宜², 辻 剛志³, 河津 博文¹, 辻 正治³

Rapid shape transformation from spherical, rod-like, and bipymidal Ag nanoparticles
to prisms and clarification of its mechanism

(Kinki Univ.¹, Kyushu Univ.²) Atsuhiko Yajima¹, Satoshi Gomi¹, Yoshinori Maeda², Takeshi Tsuji²,
Hirofumi Kawazumi¹, Masaharu Tsuji¹

【序】AgNO₃, クエン酸ナトリウム (Na₃CA), H₂O₂, PVP 混合水溶液に還元剤である NaBH₄ 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が知られている。¹最近、我々は銀ナノプリズムの水溶液中での急速結晶成長における個々の試薬の役割について研究した。²本研究では銀ナノプリズムは、原料として AgNO₃ 以外に球形、ロッド、バイピラミッド状の銀ナノ微粒子を用いても合成可能なことを見出し、それらの形状変化の機構を吸収スペクトルの時間変化から考察したので報告する。

【実験】球形、ロッド、キューブとバイピラミッド状の銀ナノ微粒子は過去に報告した方法に従いエチレングリコール中で PVP, NaCl 存在下で AgNO₃ を加熱・還元することで得た。室温水中で銀ナノ微粒子, Na₃CA, PVP, NaBH₄ 混合溶液を作製後、H₂O₂ 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 像を測定することにより調べた。

【結果と考察】図 1 に球形微粒子に Na₃CA, H₂O₂ または H₂O₂, Na₃CA の順に添加して得られた UV-Vis スペクトルの時間変化を示す。Na₃CA, H₂O₂ の順に添加した場合は球形微粒子からプリズムへの形状変化に起因するスペクトル変化が観測された (1a-1, 1a-2)。一方、H₂O₂, Na₃CA の順に添加した場合には吸収スペクトルにほとんど変化が認められなかった (1b-1, 1b-2)。これらの結果から銀ナノプリズムは AgNO₃ 以外に球形銀ナノ微粒子を試料としても合成可能ではあるが、H₂O₂ による球形微粒子のエッチングは、クエン酸保護微粒子に対してのみ可能であることがわかった。すなわち銀ナノプリズムの生成においてクエ

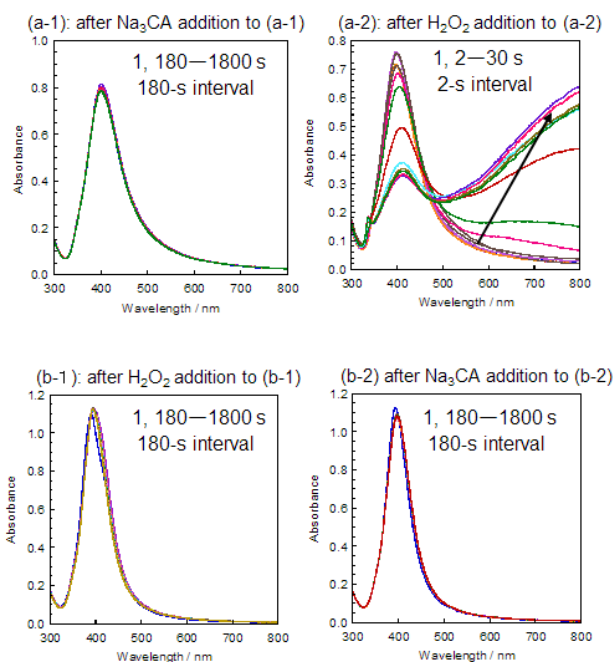


図 1 . a) Ag 球形微粒子に Na₃CA, H₂O₂, b) Ag 球形微粒子に H₂O₂, Na₃CA の順に添加して得られた UV-Vis スペクトル

ン酸は、従来知られていたプリズムの上下の{111}面を保護する役割以外に、 H_2O_2 による銀ナノ微粒子のエッチング開始剤としての役割も担っていることを見出した。エッチング速度の形状選択性について知見を得るために、別途合成した球形とプリズムの1:1混合物に Na_3CA 添加後に H_2O_2 を添加した。その結果、球形微粒子のエッチング速度がプリズムのそれより速いことがわかった。すなわち $AgNO_3/Na_3CA/PVP/H_2O_2/NaBH_4$ や Ag 微粒子/ $Na_3CA/PVP/H_2O_2/NaBH_4$ 溶液において一旦球形微粒子を経て Ag プリズムが生成するのは、球形微粒子の H_2O_2 によるエッチング速度がプリズムのそれより速いために球形微粒子は形状選択的にエッチングされ消失するが、プリズムの種微粒子は残存し、成長するためであることがわかった。

図 2(a)-(e) に Ag の原料として Ag ナノロッドや Ag キューブとバイピラミッドの混合物を用いた場合の結果を示す。図から明らかなようにロッド、キューブ、バイピラミッドは一旦 H_2O_2 による酸化的エッチングにより溶解し Ag^+ になった後、再び球形微粒子を経由してプリズムへ形状変換すると考えられる。プリズムの生成において H_2O_2 の形状選択的エッチングが重要な役割を担っていることを Ag ロッドの側面に三角プリズムが成長した旗状ナノ微粒子を用いて調べた。その結果{100}面を側面に有するロッドが {111} 面を有するプリズムと比較して速くエッチングされることが確認できた。

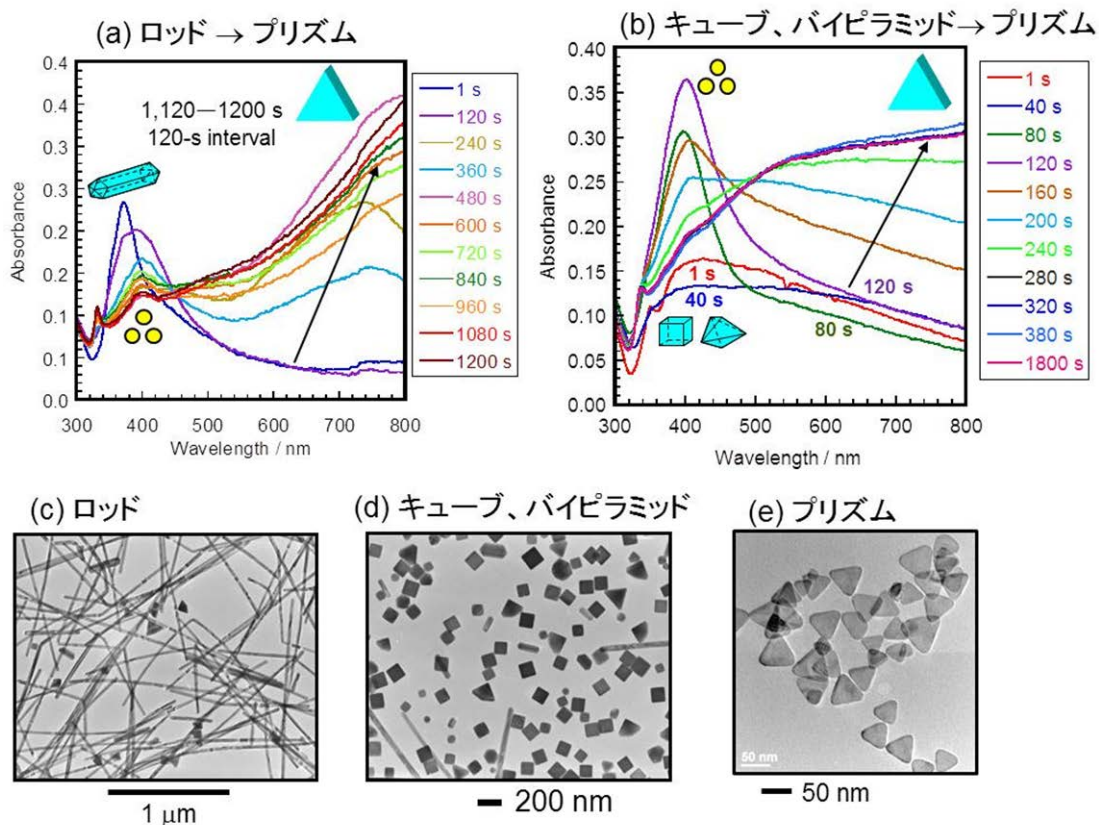


図 2. (a) Ag ロッド→プリズム、(b) キューブ、バイピラミッド→プリズム形状変換時の UV-Vis スペクトル変化、(c) Ag ロッド、(d) キューブ、バイピラミッド、(e) プリズムの TEM 像

【参考文献】 1) G. S. Métraux, C. A. Mirkin, *Adv. Mater.* **17**, 412 (2005). 2) M. Tsuji, S. Gomi, Y. Maeda, M. Matsunaga, S. Hikino, K. Uto, T. Tsuji, H. Kawazumi, *Langmuir*, **28**, 8845 (2012).