

2P037

高分子ポリマー/チオフェン保護銀ナノ粒子の生成と キャラクタリゼーション

(鹿児島大院理工) ○石橋晴菜、神長暁子、蔵脇淳一

Preparation and Characterization of Polymer / Thiophene Protected Silver Nanoparticles

(Kagoshima Univ.) ○Haruna Ishibashi, Akiko Kaminaga, Junichi Kurawaki

[序] 有機 EL や有機太陽電池などへの応用が期待されるため、導電性ポリマーであるチオフェンと金属ナノ粒子とが形成する新規化合物に関する研究が最近行われている。これまで銀ナノ粒子の合成方法は数多く報告されているが、既存の紫外線照射や超音波照射を使った銀ナノ粒子の調製法では、安定したナノ粒子を調製することが難しく、より簡単に銀ナノ粒子のサイズや形状を制御する調製法が検討されている。そこで、短時間で効率よく反応が進行する方法として今回加熱法を用いることによって銀ナノ粒子を容易に合成することに成功したのでその結果について報告する。

[実験] 3つの実験系で実験を行った。80℃の湯浴中で、以下に示す試薬を蒸留水 50 ml 中に溶解させ、銀コロイド溶液を調製した。その溶液を1分毎に 500 μ L とり、4.5 mL の蒸留水を加えることで 10 倍希釈した。得られた銀ナノ粒子などの生成物の物性評価は、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察、エネルギー分散型 X 線分光法 (EDX) 分析、紫外・可視吸収スペクトルを測定して行った。実験系① : AgNO_3 0.85 g, ポリビニルピロリドン (PVP) (MW 40,000) 0.2 g, 還元剤として用いたヘキサメチレンテトラミン (HMTA) 0.04 g, 実験系② : AgNO_3 0.85 g, PVP (MW 40,000) 0.2 g, 3, 4-エチレンジオキシチオフェン (EDOT) 0.5 mL, 実験系③ : AgNO_3 0.085 g, ポリ(3, 4-エチレンジオキシチオフェン)-ポリ(スチレンスルホン酸) (PEDOT-PSS) 0.142 mL, HMTA 0.04 g

[結果および考察]

実験系①では、反応開始後 1 分後の銀コロイド水溶液の吸収スペクトルは、421 nm 付近に銀ナノ粒子の表面プラズモン共鳴バンド由来する吸収帯が観察された。7 分後には、吸収極大波長が 472 nm へと高波長側にシフトするという結果が得られた。一方、Fig.1 の TEM 画像より、平均直径 82 ± 32 nm サイズの幅広いサイズ幅をもつ多角形や三

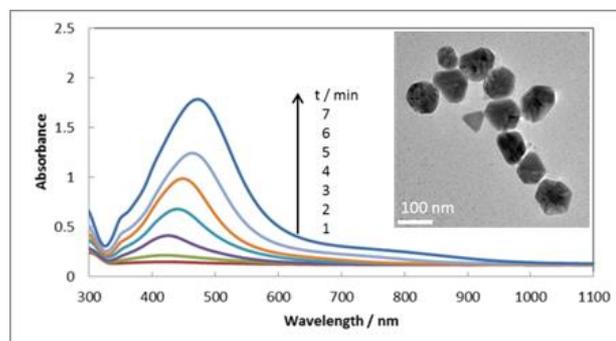


Fig. 1. PVP を用いて調製した銀コロイド水溶液の吸収スペクトル(左)とその TEM 画像(右).

角形の形状をもつ銀ナノ粒子ができていた。

実験系②では、反応開始後 1 分後の銀コロイド水溶液の吸収スペクトルは、418 nm 付近に銀ナノ粒子の表面プラズモン共鳴バンド由来する吸収帯が観察された。時間の経過とともに吸光度が増加していったが、ピークのシフトは観察されなかった。Fig. 2 の TEM 画像より、平均直径 75 ± 17 nm サイズの多角形の形状をもつ粒子が出来ていた。また、TEM-EDX を用いて元素分析を行ったところ、銀のピークだけでなく、チオフェンの硫黄原子に由来するピークが見られた (Fig. 3)。この結果は Ag と S が相互作用していることを示している。

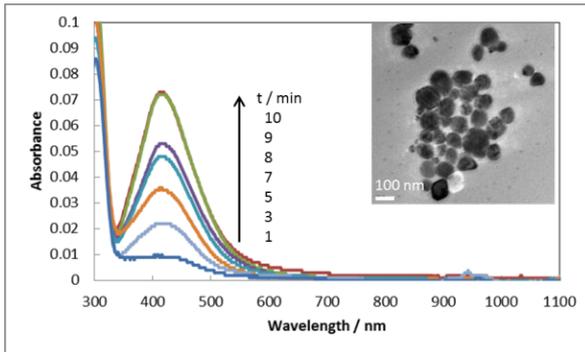


Fig. 2. PVP, EDOT を用いて調製した銀コロイド水溶液の吸収スペクトル(左)とその TEM 画像(右).

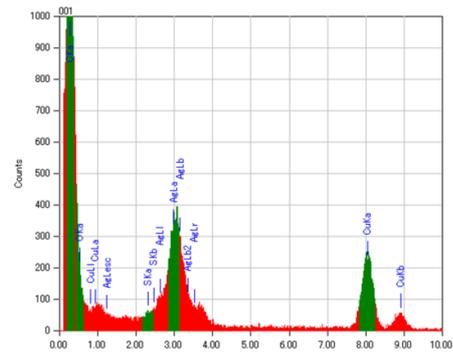


Fig. 3. PVP, EDOT を用いて調製した銀コロイド水溶液の TEM-EDX.

実験系③では、7 分後までは時間の経過とともに吸光度が増加していったが、9, 10 分後にはピークが減少し、高波長領域においてブロードな吸収バンドが観測された。Fig.4 の TEM 画像より、平均直径 45 ± 14 nm サイズの多角形の形状をもつ粒子が出来ていることを確認した。実験系①の PVP 保護銀ナノ粒子と比べると、粒径が小さくサイズ幅が狭い粒子が出来ていた。また、電子線回折パターンからポリチオフェン/銀ナノコンポジットの結晶構造を調べた。面間隔 d 値を計算し、その値から格子定数を求めると 3.66 になり文献値と一致した。このことより、生成した銀ナノコンポジットは立方晶の結晶構造を示すことが分かった。硝酸銀濃度、ポリチオフェン濃度、温度の最適条件の検討を行った。吸光度の時間変化の結果より、種々の条件を検討した結果、硝酸銀濃度： 1.0×10^{-2} M, ポリチオフェン濃度： 1.0×10^{-4} M, 加熱温度として 80°C が最適であることが分かった。詳細な結果については当日報告する。

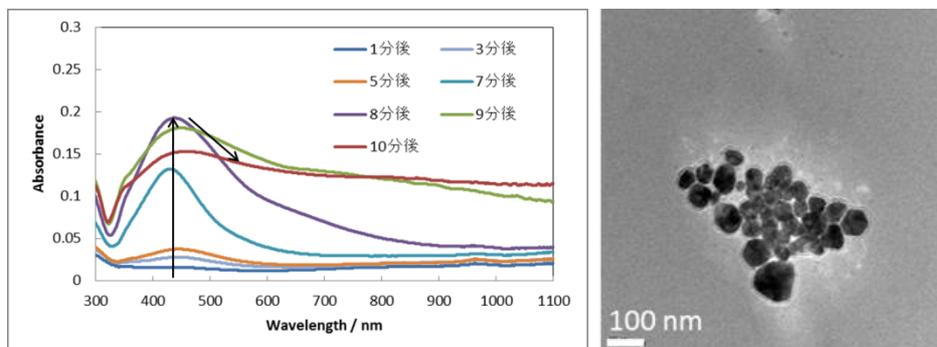


Fig. 4. PEDOT-PSS を用いて調製したときの銀コロイド水溶液の吸収スペクトル(左)とその TEM 画像(右).