

(九大院総理工<sup>1</sup>・九大先導研<sup>2</sup>・CREST<sup>3</sup>) 西澤 幸<sup>1</sup>, 橋本昌幸<sup>1</sup>, 辻 剛志<sup>1,2,3</sup>, 辻 正治<sup>1,2,3</sup>

マイクロ波 ポリオール法を使用し、銀ナノ構造体のワンポット迅速合成を試みた。エチレングリコール中、 $\text{AgNO}_3 / \text{H}_2\text{PtCl}_6 / \text{PVP}$ 混合物にマイクロ波照射することで、球形の銀ナノ粒子だけでなく、銀ナノロッド、ナノワイヤー、ナノフィルムを作製することができた。生成物の分析は、TEM観察および紫外可視吸収スペクトルを用いて行った。銀ナノ構造体のサイズおよび形状は、保護安定剤PVP/ $\text{AgNO}_3$ モル比、マイクロ波照射時間を変化させることで制御することができた。

### 【緒言】

近年、金属ナノ粒子はその磁氣的、電氣的、光学的特性のため、ナノデバイスや新規な光学材料などへの応用が期待されており、その粒径や形状の制御に関する研究が活発に行われている。この金属ナノ粒子の代表的な作製法として、液相での化学的還元法があり、溶液の加熱には従来オイルバス加熱が用いられてきた。最近オイルバスに代わる新加熱法としてマイクロ波を加熱源とした方法が注目されている。この方法の特徴は、内部非接触、局所高速加熱、非熱的反應促進により無機ナノ材料の迅速合成が可能なことである。本研究では、エチレングリコールを溶媒・還元剤として用いたポリオール法による銀ナノ材料の作製を、新たな加熱源としてマイクロ波を用いて試みた。また、銀ナノ材料の形状やサイズのマイクロ波の照射時間、保護安定剤の添加量依存性を調べ、ナノ材料の生成機構を考察した。

### 【実験】

銀ナノ材料の作製には原料に $\text{AgNO}_3$ を用い、また核発生剤として $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を使用した。まず $\text{AgNO}_3$  0.078 g (24 mM) をエチレングリコール 19.23 mlに溶解し、これに核発生剤原料の $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} /$  エチレングリコール溶液 ( $1.5 \times 10^{-4}$  M) を 0.77 ml加え、さらに微粒子の保護安定剤としてポリビニルピロリドン(PVP)を所定量攪拌しながら加えた。PVPの添加量は、原料の $\text{AgNO}_3$ とのモル比により決定した。反応溶液を含むフラスコを、温度制御、照射中の攪拌が可能なマイクロ波反応装置に設置し、マイクロ波出力 400 W の連続照射で所定時間 (0.5 – 8 分)加熱を行った。生成物のキャラクタリゼーションには、TEM観察および紫外可視吸収スペクトルを用いた。TEM観察の際サンプルグリッドは、遠心分離により上澄み除去後の生成物を用いて作製した。

### 【結果】

核発生剤として Pt 微粒子を用い、マイクロ波照射で迅速に加熱することで、球形の銀ナノ粒子だけでなく銀ナノロッド、ナノワイヤーをワンポットで作製することができた。

銀ナノ構造体は、PVP/ $\text{AgNO}_3$  モル比 0.5 – 24 の系でそれぞれ作製された。図 1.(a) – (c)は PVP/ $\text{AgNO}_3$  モル比 2, 5.7, 18 の溶液について、マイクロ波加熱 3 分後の生成物のTEM写真

である。これらより、すべてのPVP / AgNO<sub>3</sub> モル比の溶液において、生成物中に球形の銀ナノ粒子だけでなく銀ナノロッド、ナノワイヤーといった異方性ナノ構造体が得られることがわかった。図 1(a) – (c) に示すように、球形ナノ粒子の直径およびナノロッド、ナノワイヤーのアスペクト比は、PVP / AgNO<sub>3</sub> モル比が増加するのに伴い減少した。そしてPVP / AgNO<sub>3</sub> モル比 18 – 24 の系では、短いナノロッドが少量生成するだけであった。これらの結果より低いPVP / AgNO<sub>3</sub> モル比の系ほど、より長いナノロッド、ナノワイヤーが生成することがわかった。

低いPVP / AgNO<sub>3</sub> モル比の系においては、図 2.(a) に示すようなフィルム状結晶が得られた。これらのフィルム状結晶は厚さ 5 nm以下で様々な形状をしており、マイクロ波照射 1.5 – 3 分後で比較的多く生成していたフィルム状結晶の電子線回折像は、図 2.(b)に示すように銀の面心立方結晶構造のパターンを与え、フィルム状結晶は銀の単結晶であることがわかった。

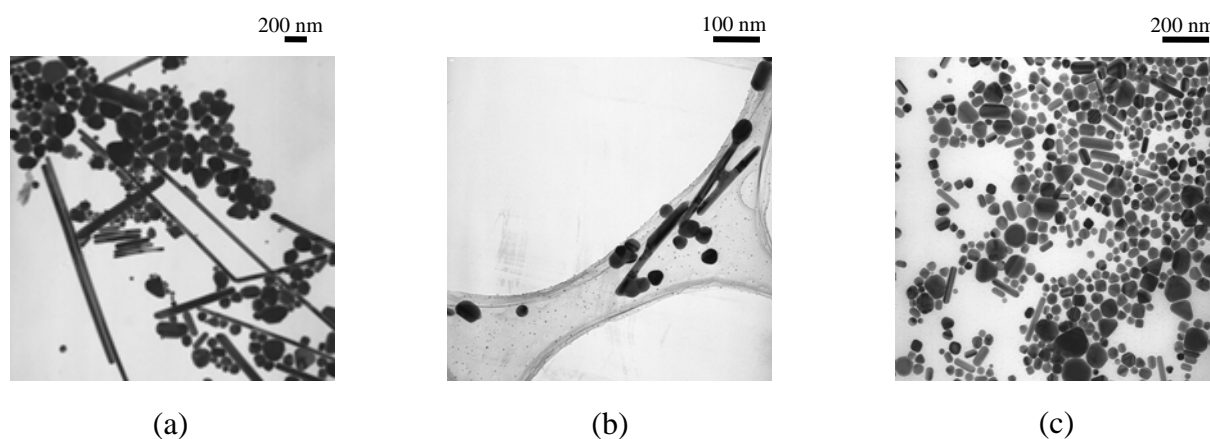


図 1. マイクロ波照射 3 分後の生成物の TEM 写真  
 (a) PVP / AgNO<sub>3</sub> = 2, (b) PVP / AgNO<sub>3</sub> = 5.7, (c) PVP / AgNO<sub>3</sub> = 18.

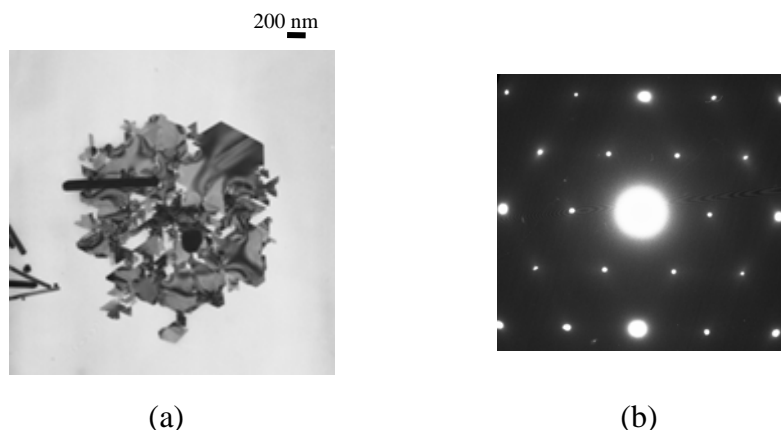


図 2. モル比PVP / AgNO<sub>3</sub> = 2, マイクロ波照射 3 分後の生成物のTEM写真  
 (a) フィルム状結晶, (b) フィルム状結晶部分の電子線回折