

## L116

## 銀ナノ粒子の湿式合成—異なる超音波周波数の影響—

(産業技術総合研究所) ○(正) 砥綿篤哉・安井久一・辻内 亨・小塚晃透

## 1. 緒言

金及び銀ナノ粒子は、導電性材料として電子部品の配線などに利用される他、プラズモン共鳴の特性を生かして、光学材料、バイオセンサーなどに利用することが考えられている。<sup>[1]</sup> この光学特性のうち広い波長範囲で吸収スペクトルを活用することにより、分子のラベリング等に有効であると考えられる。そのため、希望の吸収スペクトルを有する粒子の合成プロセスが必要であり、このプロセスには、界面活性剤を利用する方法<sup>[2]</sup>、や種粒子を利用した成長粒子を作製する方法<sup>[3]</sup>などが報告されている。これにより粒子は三角プレート<sup>[4]</sup>、や立方体<sup>[5]</sup>、やペレット<sup>[6]</sup>などの形状、大きさまたは粒度分布、さらに粒子集合体を作り分ける試みが行われている。

超音波を利用した貴金属のナノ粒子の合成に関して、塩化金酸または塩化白金などの比較的還元しやすい物質に対して、ソノケミカル反応により還元を進行させ、金または白金ナノ粒子を合成できる。また、超音波照射によって発生する衝撃波などの物理的作用により粒子の形態を制御することも考えられる。例えば、銀のナノ粒子の合成の場合にはキャビテーションで生じる衝撃波により原料である酸化銀の微細化（表面積増大）による反応促進などが考えられ、キャビテーションで生じるジェット流により銀イオンと添加剤の攪拌・移動の促進や結晶化潜熱の移動で核生成・粒成長等が影響すると考えられる。

これらの物理的作用はキャビテーションに深く結びついており、超音波の周波数を変化させることによって、キャビテーション挙動を変えることができることから、ここでは超音波の周波数を変化させることによる銀ナノ粒子の形態や集合状態の影響を調べたので、報告する。

## 2. 実験

代表的な実験手順について示す。数 $\mu\text{m}$ の酸化銀粒子、ラフィノース、トリエタノールアミン、蒸留水を50mlのサンプル容器に入れ、25°Cに設定した恒温槽中でスターラ攪拌した。また、サンプル容器下部より種々の超音波周波数で照射した。

作製した粒子は、銀ナノ粒子生成過程を調べるため可視分光分析装置を用い、他に粒度分布測定、SEMおよびTEMによって粒子特性を調べた。また、超音波照射中のソルミネッセンスを高感度カメラにより測定した。

## 3. 結果

まず、この反応系における超音波照射の効果を示す。超音波無しの場合には、反応時間が4時間経過しても、銀ナノ粒子による400nm波長の吸収がほとんど見られなかったのに対して、130kHzの超音波を照射した場合には（図1）、40分で吸収スペクトルが見られるようになり、銀ナノ粒子が生成したことがわかった。このときの銀ナノ粒子の粒度分布は、10分経過した場合には、1ミクロン以上の酸化銀の粒子が多く見られるものの、30から40nmを頂点とする分布が見られた。さらに時間の経過に伴い、粒度分布の頂点は120nm付近に落ち着き、1ミクロンの粒子はほとんど見られなくなり、酸化銀粒子が消滅し、銀ナノ粒子が合成されたと考えられる。

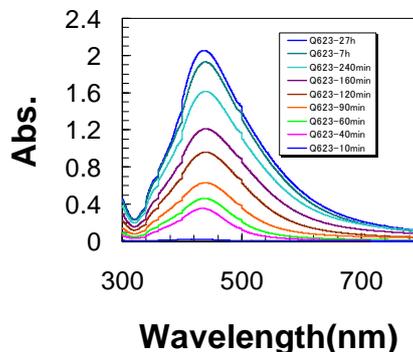


図1 超音波を照射した場合の銀ナノ粒子による吸収スペクトルの時間変化

図2に周波数を変化させた場合のFE-SEM写真を示す。20kHzの場合には、一次粒子は20nmから40nmと細かいが粒度分布のピークは125nmに有り、300、400nmでは粒度分布のピークは95nm付近であった。また、2MHzの場合には、粒度分布のピークは120nmであった。当日は、これらの結果を超音波照射時の反応場の発光強度などの結果と照らし合わせて、議論したい。

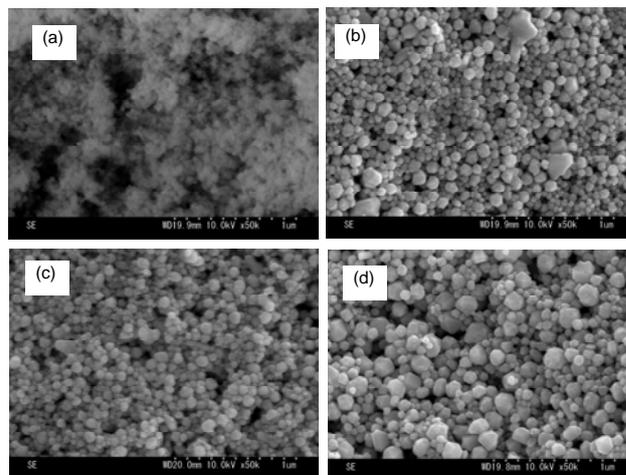


図2 周波数を変化させた場合の銀ナノ粒子のFE-SEM写真 (a):20kHz, (b):300kHz, (c):400kHz, (d):2MHz,

- [1] K. Kneipp, et al., *Phys. Rev. Lett.*, 78, (1997) 1667.  
 [2] G. Zhou, et al., *J. Crystal Growth*, 289, (2006) 255.  
 [3] L. Lehui, *Chem. Mater.*, 18, (2006) 4894.  
 [4] R. Jin, et al., *Science*, 294, (2001) 1901.  
 [5] Y. Xia et al., *Science*, 298, (2002) 2176.  
 [6] Y. Sun, et al., *Nano Lett.*, 3, (2003) 675.

\* TEL:052-736-7216 FAX:052-736-7405

E-mail a.towata@aist.go.jp