

K17

ドデシルジメチルアミンオキシドを用いた銀ナノ構造体の調製

(九大工) ○ (学)増田恭三・(学)倉光雄大・(正)松根英樹・(正)竹中壯・(正)岸田昌浩*

【緒言】

近年、形状が制御されたナノサイズの金属構造体が注目を集めている。特に銀ナノワイヤーは工業的な用途への応用が期待されている。例えば、銀は金属の中で最も電気伝導性が高く、酸化耐性も高いことから導電性ペーストなどの導電性材料に銀ナノワイヤーを用いると、電気伝導性などの特性が飛躍的に向上することが予測される。これまで一般的な銀ナノワイヤーの合成法としてポリオール法が報告されている。しかし、この方法は原料を逐次供給し、その速度を精密にコントロールしないとワイヤーは形成されない。そのため、工業的な利用には不向きであると考えられる。しかし、本研究室では、長鎖アルキルアミンオキシドと銀原料を混合し加熱するだけで、自発的に銀ナノワイヤーが形成する新規な合成法を見出した。この合成法は、これまでの合成法と比べ、工業的な利用も期待される。そこで、本研究では、形成機構について調べ、より選択的に銀ナノワイヤーを合成する条件について検討した。

【実験】

銀ナノワイヤーの合成には、銀原料に Ag_2O を、保護剤には $\text{N,N-dimethyldodecylamine N-oxide}$ (以下 DDAO) を用いた。まず、 Ag_2O 10 mg と DDAO 445.4 mg をジクロロメタン 10 mL 中で混合後 8 時間攪拌し、茶褐色の溶液を得た。この溶液に AgCl 2.5 mg と DDAO 90 mg を加え、 N_2 風乾で溶媒を除去した後、135°Cで 3 時間加熱して生成物を得た。得られた生成物を紫外可視(UV-Vis)吸光光度計、粉末 X 線回折(XRD)を用いて分析した。また走査型電子線顕微鏡(SEM)および透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて生成物の形状を観察した。

【結果と考察】

Fig.1に得られた生成物の SEM 像を示す。多数のナノワイヤーが選択的に生成している様子が観察された。いずれも幅は 60 nm、長さは 100 μm 以上とアスペクト比が極めて高い(>1000)ワイヤーである。また XRD によって解析すると、生成物の回折ピークの位置は金属銀のものと一致した。このことからナノワイヤーは金属銀で構成されていることがわかった。

次に銀ナノワイヤー合成の各過程について詳しく検討した。本法は原料を混合して、8 時間攪拌後の溶液を AgCl と共に加熱して用いて生成物を得ているが、まずこの攪拌過程の反応について詳細に調べた。攪拌時の溶液の吸光スペクトルを測定すると、420 nm 付近に銀ナノ粒子に特徴的な表面プラズモン共鳴に起因する吸収が観察された。このことから攪拌後の混合物には、金属銀

のナノ粒子が存在することがわかった。これは保護剤の存在下で酸化銀の自然還元が起こり、銀ナノ粒子が形成したためだと考えられる。

次に、ナノ粒子合成時の溶媒の種類が銀ナノワイヤーの形成量に及ぼす効果について調べた。ジクロロメタン及び THF、ベンゼンを溶媒に用いて、DDAO と Ag_2O を反応させて茶褐色の溶液を得た。これらの試料を UV-Vis を用いて測定すると、420 nm 付近に先ほどと同様に表面プラズモン共鳴に起因する吸収が観察された。このことから、銀ナノ粒子が形成していることが確認できた。次にこれらの溶液を用いて加熱合成を行い、SEM 観察を行った。その結果、ジクロロメタン溶媒で得られたナノ粒子は、Fig.1 で示すように選択的に銀ナノワイヤーが得られたのに対し、ベンゼンや THF 溶媒で得られたナノ粒子は加熱合成しても銀ナノワイヤーは得られなかった。このように得られた最終生成物が大きく異なるのは、ジクロロメタンから解離した塩素が影響している可能性がある。

次に攪拌時に形成するナノ粒子の量と加熱後に得られるワイヤーの選択率との関係を調べた。ナノ粒子の量が少ないと、銀ナノワイヤーの選択率は低く、不定形な粒子が多く混在していた。それに対して、銀ナノ粒子の量が多いときには、高選択率でワイヤーが得られた。このことから、銀ナノワイヤーが加熱前の銀ナノ粒子を核として生成されていることが示唆された。

以上の結果から、銀ナノワイヤー形成機構について考察した。まず、酸化銀の一部が還元されて DDAO によって保護された金属銀ナノ粒子が生成する。その後の加熱過程で、銀ナノ粒子が核となって銀が結晶成長する。その際、保護剤が特定の銀結晶面に吸着し安定化することで、銀が異方成長してワイヤー状になると考えられる。

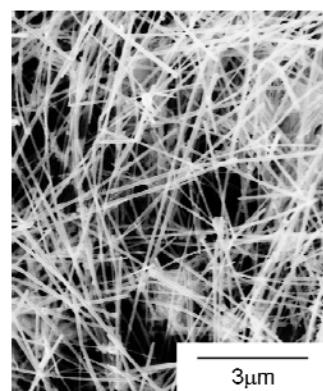


Fig.1 SEM image of silver nanowires

*kishida@chem-eng.kyushu-u.ac.jp