

平成 27 年 5 月 4 日現在

機関番号：17401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620190

研究課題名(和文) デインターカレーション反応を利用したサイズ分布幅の狭い銀ナノロッドの精密合成

研究課題名(英文) Synthesis of Ag nano-rod with controlled size distribution width utilizing de-intercalation

研究代表者

松田 元秀 (Matsuda, Motohide)

熊本大学・自然科学研究科・教授

研究者番号：80222305

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：AgとIを包蔵したBi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>1</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>8</sub>(Ag-I-Bi2212)からのゲストのデインターカレーション反応を利用して、銀ナノロッドを創製することを終局目的とした本研究では、その終局目的の達成には至らなかったが、以下に示す幾つかの知見を得た。650～700℃付近でAg-I-Bi2212を処理することによって、銀のワイヤーが形成され、その生成量は処理中にガスを流すことによって増加することを明らかにした。また、AgIをCu<sub>2</sub>OやFeOと接触させることにより、銀のワイヤーが生成することを見出した。その生成状態は、接触される酸化物の種類や処理中に流すガス種やガス流量に依存する結果を得た。

研究成果の概要(英文)：In this study with final goal that nano-rods of Ag are synthesized by de-intercalation of the guests from Bi-2212 I loaded with Ag and I within their two-dimensional lattice spaces, some interesting results have been obtained, although Ag particles in nano-size have not been synthesized. Ag wires were obtained on Bi-2212 with de-intercalation of I by treating in a temperature range of 650 to 700 °C. The formation of Ag wires was affected by gas flow during the treatment. In this study, it was found that Ag wires were formed on compacted disks of AgI with Cu<sub>2</sub>O or FeO power treated at 650 °C. The Ag wire formation on the mixture of AgI and Cu<sub>2</sub>O or FeO was dependent upon the kinds and flow rate of gas supplied.

研究分野：セラミックス材料工学

キーワード：デインターカレーション反応 層状化合物 銀粒子

### 1. 研究開始当初の背景

銀のナノ粒子は、金ナノ粒子と同様に、自由電子の集団振動を量子化したプラズモンによる特異的な光吸収を示し、新しいプラズモニックデバイスなどへの展開が期待されている。銀ナノ粒子は、可視～近赤外域に吸収を持つ金ナノ粒子と違って、紫外～可視域で強いプラズモン共鳴を示し、その光吸収・散乱断面積は物理的断面積に比べ 10 倍程も大きいとされている。また、プラズモン共鳴は粒子径や形状などにも依存し、中でもロッド状の銀ナノ粒子であれば、吸収波長域を赤外域までシフト可能と指摘されている。そのため、サイズの揃った銀ナノロッドを再現良く合成する技術が求められている。

申請者は、高温超電導体として知られる層状化合物  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  ( $\text{Bi2212}$ ) をホストとして、ホスト/ゲスト反応を用いて新しい機能性ハイブリッド材料の創製を目指して研究を進める中、ヨウ素と銀を包蔵した  $\text{Ag-I-Bi2212}$  からヨウ素が脱離した試料を電子顕微鏡で観察したところ、 $\text{Bi2212}$  上に銀ワイヤーが生成していることを見出した。これは、電気的中性を保つため、構造内で陽イオンとして存在した銀がヨウ素脱離反応の進行とともに格子空間から逐次外部に排出されたと考察した。格子空間は極めてサイズ精度が高く、また銀の結晶成長は格子空間からの原子供給により非等方的に進行することから、そのデインターカレーション反応を精密に制御できれば、サイズの揃った銀ナノロッドを再現良く合成できると考え、本研究を立案した。

### 2. 研究の目的

本研究申請時には、研究代表者である松田が偶然的に観察した、層間に銀とヨウ素を包蔵したインターカレーション化合物  $\text{Ag-I-Bi2212}$  から包蔵ヨウ素が脱離すると同時に銀のワイヤーが  $\text{Bi2212}$  上に生成するという結果、に着眼し、約 1 nm 幅の格子空間を介して起こる銀のデインターカレーション反応を精密に制御することによって、高いサイズ均一性を示す銀ナノロッドを合成し、ナノロッドの短軸および長軸方向における光吸収特性を検討しながら、銀ナノロッドにおけるサイズやアスペクト比がプラズモン共鳴に与える影響を明らかにすることを終局目的とした。

### 3. 研究の方法

研究を進める中、ある種の酸化物とヨウ化銀との混合物を熱処理することによって、酸化物上に銀のワイヤーが生成することを偶然見出した。そこで本研究では、(1)  $\text{Bi2212}$  の二次元層空間を利用した銀ナノロッドの作製と、(2) 酸化物/ヨウ化銀混合体からの銀ワイヤーの作製について取り組んだ。以下に各取り組みについて記述する。

#### (1) $\text{Bi2212}$ の二次元層空間を利用した銀ナノロッドの作製

ホストとして使用した  $\text{Bi2212}$  は以下の手順で固相反応法によって作製した。出発原料として  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$  および  $\text{Cu}_2\text{O}$  を用い、 $\text{Bi}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}=2:2:1:2$  (モル比) となるように出発材を秤量した。その後エタノール中で 1 時間混合を行い、 $800^\circ\text{C}$  で 10 時間、 $840^\circ\text{C}$  で 10 時間、粉碎後さらに  $860^\circ\text{C}$  で 10 時間熱処理を施した。得られた粉末を再び粉碎した後、一軸加圧成形にてペレット状にし、 $860^\circ\text{C}$  で 24 時間熱処理を施すことによって  $\text{Bi2212}$  単相試料を作製した。

続いて、ヨウ素のインターカレーションを試みた。手順は次の通りである。 $\text{Bi2212}$  と  $\text{I}$  を 2:1 (重量比) となるように秤量した後、真空引きを行いながらガラス管中に封入した。その後、 $200^\circ\text{C}$  で 72 時間以上の熱処理を施すことによって、 $\text{Bi2212}$  の層間に  $\text{I}$  が挿入された試料 (以下、 $\text{I-Bi2212}$ ) を作製した。

得られた  $\text{I-Bi2212}$  への銀のインターカレーションを、以下の手順で検討し、新奇なインターカレーション化合物  $\text{Ag-I-Bi2212}$  の作製を行った。まず  $\text{I-Bi2212}$  を十分に粉碎し、 $\text{I-Bi2212}$  と  $\text{AgI}$  を重量比 2:1 となるように秤量した後、エタノール中で 10 分間混合した。その後、ペレット状に一軸加圧成形し、空気中にて昇温速度  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  で  $250^\circ\text{C}$  まで昇温、30 時間保持の熱処理を施すことによって  $\text{Bi2212}$  の二次元格子空間内に  $\text{Ag}$  と  $\text{I}$  がインターカレートされた試料 (以下、 $\text{Ag-I-Bi2212}$ ) を得た。

デインターカレーション反応は、図1に示すようなセッティングの下で行われた。適当な熱処理温度まで、昇温速度  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  で加熱し、所定の条件で処理を施した。

処理後の試料における生成相は X 線回折 (XRD) によって同定し、微細構造観察は走査型および電界放出型電子顕微鏡で、元素分析はエネルギー分散型 X 線分析 (EDX) を用いて行った。

また本研究では、生成した銀ワイヤーを分離するためのプロセスについても検討した。デインターカーレーション反応後の試料をエタノールおよび6 mol/Lの塩酸に投入し、15分間超音波処理後、遠心分離装置を用いて、ホストと銀ワイヤーとの分離を行った。

## (2) 酸化物/ヨウ化銀混合体からの銀ワイヤーの作製

上記したように、ある種の酸化物とAgIとの混合体を処理すると、試料表面に銀のワイヤーが生成することを見出した。ここでは、生成が確認されたCu<sub>2</sub>OならびにFeO粉末を用いて行った検討を記す。それぞれの金属酸化物とAgIを3:1(重量比)となるように秤量し、エタノール中で10分間混合した。得られた混合粉末を一軸加圧成形にてペレット状に成形し、図1に示すセッティングに加え、図2に示すようなセッティングで、空気および窒素を流しながら、所定の条件下で熱処理を施した。

得られた試料の生成相は、上記と同様に、XRDによって同定し、また微細構造観察は走査型および電界放出型電子顕微鏡で、元素分析はEDXで検討した。

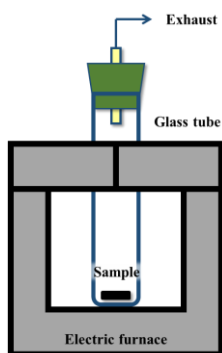


Fig. 1 Schematic of experimental setup without gas flow.

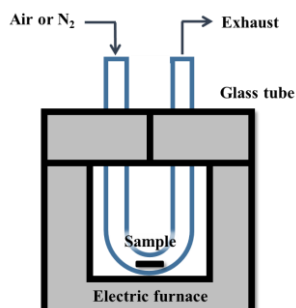


Fig. 2 Schematic of experimental setup with gas flow.

## 4. 研究成果

図3は、図1に示される試料セッティングでAg-I-Bi22212を650°Cで3時間処理した試料の走査型電子顕微鏡(SEM)写真を示す。試料表面に、太さ約2~3マイクロメートル程度のワイヤーが存在することが観察された。より低い温度500°Cで熱処理した場合には、そのようなワイヤー状物質は見られず、一方より高い温度700°Cで熱処理した場合には、より長く且つより多くのワイヤー状物質が観察された。これらワイヤー状物質をEDXで分析したところ、図4に示されるように、

生成物は銀であることが明らかになった。同物質をXRDで測定した結果からも、ワイヤー状物質は銀であることが確認された。

図5は、図2に示される試料セッティングで、流量0.1~1.0 L/minで窒素ガスフロー下、Ag-I-Bi22212を650°Cで3時間処理した試料のSEM写真を示す。ガス流量を増加させると、銀ワイヤーの生成量が増加する傾向にあった。空気をフローした検討でも、同様の結果が得られた。

生成した銀ワイヤーを分離する試みを行った結果、塩酸を用いた場合には、銀ワイヤーが塩酸に溶解し、分離することができなかった。一方エタノールを用いた場合、銀ワイヤーの分離が可能であったものの、SEMで観察されたような長いワイヤーとして得ることができなかった。これはおそらく、超音波処理中にその形態が壊されたものと推察された。

本研究では、ワイヤーの生成が確認された温度より低い温度で処理し、ロッド状粒子の生成を種々検討したが、本研究申請期間中には観察に至らなかった。

上記したように、本研究を進める中、Cu<sub>2</sub>OやFeO粉末とヨウ化銀からなる混合体を熱処理することによって、銀ワイヤーが生成することを偶然的に見出した。図6および図7に、Cu<sub>2</sub>OおよびFeOを用いた場合の結果を示す。いずれも、図1に示される試料セッティングの下650°Cで処理した試料の結果である。Cu<sub>2</sub>Oを用いた場合には、銀ワイヤーが複雑に絡み合った形態が観測された。熱処理温度を700°Cに上げると、銀ワイヤーの生成は観測されなかった。また500°Cの熱処理でも、銀ワイヤーは生成しなかった。一方、FeOを用いた場合には、生成する銀ワイヤーの形態はCu<sub>2</sub>Oを用いた場合とは大きく異なり、直径50 nm程度で、長さは1~2マイクロメートル程度の非常に細く短いワイヤー状であった。FeOを用いた場合には、500°Cの熱処理でも、図7に示されるような銀ワイヤーが形成されることを見出した。興味深いことに、FeOを用いて図2に示される試料セッティングの下、空気をフローした場合には銀ワイヤーの生成は認められなかった。窒素フロー下では、その生成状態はガス流量に依存し、ガス流量を増加させると、銀ワイヤーの生成量は増加し、生成した銀ワイヤーの形態は図

1 に示される試料セッティングの下で行われた結果と大きく異なることがわかった。また、 $\text{Cu}_2\text{O}$  を用いた場合には、図 2 に示される試料セッティングの下では、銀ワイヤーの生成は見られなかった。

銀ワイヤーの生成機構は現在のところ明確でないものの、本研究によって、熱処理温度だけでなく、試料セッティングや雰囲気ガスによって銀ワイヤーの生成状態が影響を受けることが明らかになった。今後は生成機構を検討しながら、プロセス技術の高度化を図り、銀粒子の新しい形態制御プロセス技術の確立を目指したいと考えている。

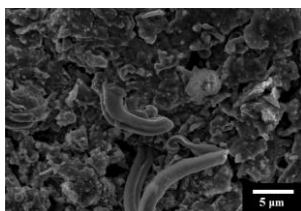


Fig. 3 SEM image for Ag-I-Bi2212 treated at 650 °C.

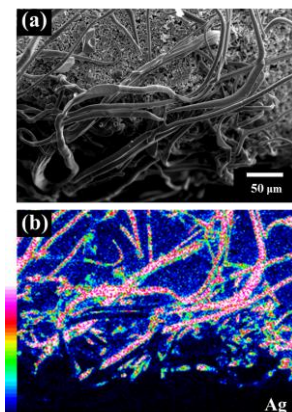


Fig. 4 SEM image (a) and EDX mapping (B) for wires formed on Ag-I-Bi2212.

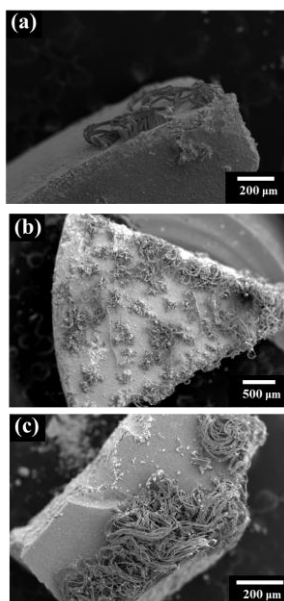


Fig. 5 SEM images of Ag-I-Bi2212 treated at 650 °C with  $\text{N}_2$  flow of (a) 0.1, (b) 0.5 and (c) 1.0 L/min, respectively.

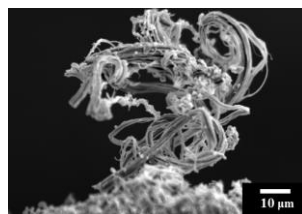


Fig. 6 SEM image for Ag wires formed on mixture of AgI and  $\text{Cu}_2\text{O}$  treated at 650 °C.

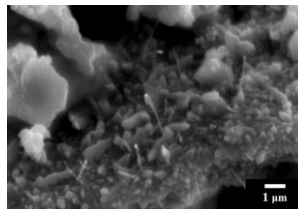


Fig. 7 SEM image for Ag wires formed on mixture of AgI and FeO treated at 650 °C.

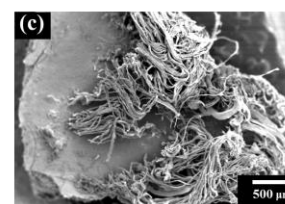
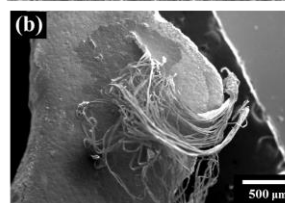
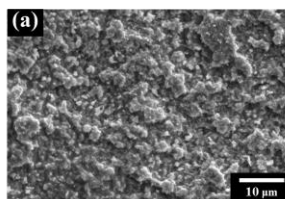


Fig. 8 SEM images of mixture of AgI and FeO at 650 °C with  $\text{N}_2$  flow of (a) 0.1, (b) 0.5 and (c) 1.0 L/min,

## 5. 主な発表論文等

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称：銀ワイヤーおよび銀ワイヤーの製造方法

発明者：松田元秀、志田賢二、吉川駿一

権利者：熊本大学

種類：特許

番号：特願 2015-070788

出願年月日：平成 27 年 3 月 31 日

国内外の別：国内

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

松田 元秀 (MATSUDA, Motohide)

熊本大学・大学院自然科学研究科・教授

研究者番号：80222305

### (2) 研究分担者

松田 光弘 (MATSUDA, Mitsuhiro)

熊本大学・大学院自然科学研究科・准教授

研究者番号：80332865

### (3) 研究協力者

志田 賢二 (SHIDA, Kenji)