

電気化学的酸化における銀シェル金ナノロッドの形状変化プロセスの解明

(¹ 九大院工、²WPI-I2CNER、³JST-CREST)

○濱崎祐樹¹・中嶋直敏^{1,2,3}・新留康郎^{1,2}

銀ナノ粒子は金ナノ粒子に比べて大きな消失係数を有することからセンシングやプラズモニクス材料として高いポテンシャルを有する。我々は金ナノロッドの表面に銀が析出した銀シェル金ナノロッド (AuNR@Ag)の調整に成功した[1]。この AuNR@Ag は異方的形状に由来した特徴的な分光特性を示す。本研究では電気化学的手法と分光的手法を組み合わせることで、AuNR@Ag の形状変化と光学特性変化の解明を試みた。

AuNR@Ag を静電的に ITO 基板上に固定し、これを作用極とした。対極に白金線、参照極に飽和カロメル電極をそれぞれ用いた。この三極を 1 cm 光学セル中に組み込み、電解質に 0.1 M KCl を使用した。電解条件は 5 秒、0.15 V vs. SCE に設定し、マルチチャンネル分光器を用いて in situ 分光測定を行った。また、電解前後の AuNR@Ag 固定化基板の SEM 観察を行った。

電解中の AuNR@Ag 固定化基板の消失スペクトル変化を Fig. 1 に示した。電解前には AuNR@Ag の長軸 (420 nm) と短軸 (530 nm) に由来した表面プラズモン (SP) バンドが確認できた。電解 (5 秒) 後、410 nm にのみ SP バンドが確認できた。これは球状銀ナノ粒子に相当する SP バンドに帰属できる。Fig. 2 には電解前後の AuNR@Ag 固定化基板の SEM 像を示した。電解前には太い棒状の粒子が観察できた (Fig. 2(a))。一方、電解後には楕円形の粒子が多く観察できた (Fig. 2(b))。これらの結果より、電解時間 5 s で、基板上に固定した AuNR@Ag はシェルのエッジ部分から溶解することが明らかとなった[2]。

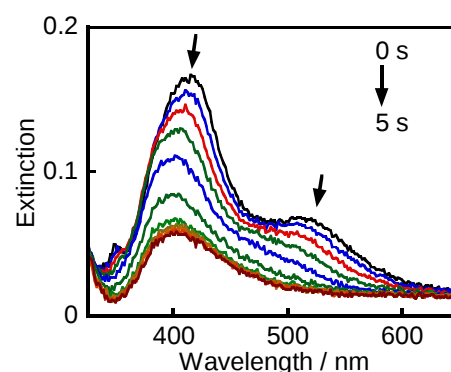


Fig. 1 電解中の AuNR@Ag 固定化基板の消失スペクトル変化

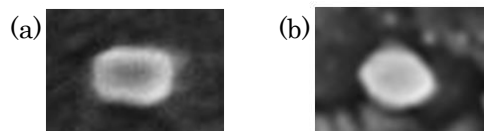


Fig. 2 AuNR@Ag 固定化基板の SEM 像
(a)電解前、(b)電解後

[1] Y. Okuno, K. Nishioka, A. Kiya, N. Nakashima, A. Ishibashi, Y. Niidome, *Nanoscale* **2010**, 2, 1489.

[2] Y. Hamasaki, N. Nakashima, Y. Niidome, *Chem. Lett.*, in press.

Shape Changes of Au-Ag Core-Shell Nanorods during Electrochemical Oxidation
Y. Hamasaki¹, N. Nakashima^{1,2,3}, Y. Niidome^{1,2} (¹Kyushu Univ., ²WPI-I2CNER, ³JST-CREST)
ynidotcm@mail.cstm.kyushu-u.ac.jp

Anisotropic silver nanoparticles have been extensively studied because of their spectroscopic properties. We have succeeded in preparing Au-Ag core-shell nanorods (AuNR@Ag). AuNR@Ag has unique spectroscopic properties. These spectroscopic properties depend on the shape and size. Electrochemical oxidation of silver shells on gold nanorods were examined using in-situ spectroscopy and scanning electron microscopy. Working electrode was AuNR@Ag deposited on an ITO plate by electrostatic interaction. In a KCl solution, extinction peak intensities of AuNR@Ag were decreased during oxidation. The structures of AuNR@Ag changed to oval from cuboid after oxidation. It was showed that dissolution of silver shells started at edges by oxidatoin in a KCl solution.