

DMF を還元剤に用いる Ag ナノクラスターの合成

(北大院工¹, 物材機構²) ○獅子内 優¹・白幡直人²・米澤 徹¹

[目的] 金属をナノクラスター化(粒径<2nm)することにより、エネルギーバンドの離散化に由来する蛍光特性が発現することが知られている。¹⁾ 本研究では、蛍光 Ag ナノクラスターを DMF 還元法²⁾により合成したので報告する。この合成法は、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)を溶媒、保護剤、還元剤として用いることで対応する金属原料から表面が DMF で保護された蛍光特性を有する金属ナノクラスター(NCs)の合成が可能である。ここでは AgNO₃を金属源として AgNCs の合成を行い、その微細構造ならびに光学特性について調査した。

[方法] 50 mL 三口フラスコ内に DMF を 15 mL 導入し、オイルバス中で 140℃で加熱還流した。次に、金属源として 0.1 mol/L に調製した AgNO₃ の DMF 溶液を 150 μL 投入し、さらに 12 時間加熱攪拌還流することにより AgNCs を含む DMF 溶液を得た。また、合成条件の比較として、塩化物イオン存在下での AgNCs の合成および、金属源溶液を AgNO₃ の水溶液とした場合の合成も行った。合成した AgNCs 溶液は蛍光分光光度計、UV-Vis 分光光度計、量子収率測定装置、透過型電子顕微鏡(TEM)、制限視野電子線回折(SAED)、フーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)、X 線光電子分光分析装置(XPS)により構造および光学特性の評価を行った。

[結果] SAED、XPS の測定結果より、塩化物イオン存在下では原料 Ag が AgCl を形成し AgNCs へと還元されきれずに残っていることがわかった。また、TEM、FT-IR による測定結果より、表面を DMF で保護された粒径 2 nm 程度の AgNCs が確認された。また、蛍光分光光度計の測定結果より、得られた全ての NCs で蛍光の発現を確認した。AgNO₃ を原料とした AgNCs は 340nm に励起光ピーク、430nm に蛍光発光波長ピークを持ち、青色に発光する NCs である。

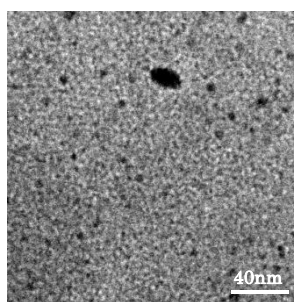


Fig.1. TEM image of Ag NCs.

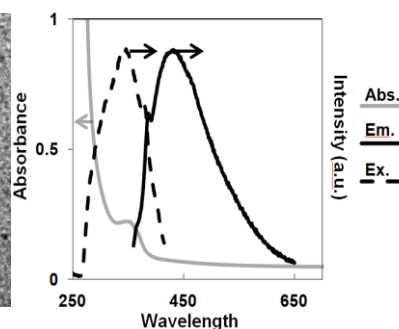


Fig.2. Optical species of AgNCs.

1) J. Zheng, P. R. Nocovich, and R. M. Dickson, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **58**, 409-431 (2007).

2) H. Kawasaki, H. Yamamoto, H. Fujimori, R. Arakawa, Y. Iwasaki, and M. Inada, *Langmuir*, **26**(8), 5926-5933 (2010).

Preparation of Ag Nanoclusters with DMF as the Reductant

Y. SHISHINAI¹, N. SHIRAHATA², and T. YONEZAWA¹ (Hokkaido Univ.¹, NIMS², momonga-47@ec.hokudai.ac.jp)

By using N,N-dimethylformamide (DMF) as a solvent, a protective agent as well as a reducing agent, fluorescent Ag nanoclusters (NCs, $d < 2$ nm) could be obtained from AgNO₃ as the metal source. An aliquot of 0.1 mol/L AgNO₃ DMF solution (150 μL) was added to 15 mL of DMF preheated at 140 °C, and this solution kept heated under vigorous stirring for 12 h. For comparison, we also tried to synthesize AgNCs containing chloride ions in DMF. SAED and XPS analyses show that Ag ions were not completely reduced to metallic AgNCs in the presence of chloride ion. DMF-protected AgNCs (average diameter is 2 nm) from AgNO₃ were examined by TEM and FT-IR. Fluorescence measurement of these AgNCs revealed that they show blue fluorescence emission (excitation peak 340 nm, emission peak 430 nm).