

可視光照射クエン酸銀水溶液中に形成される銀ナノ粒子の形態 Morphology of Silver Nanoparticles in Silver Citrate Solution Irradiated by Visible Lights

谷本久典^{1,*}, 橋口和弘¹, 神谷真史¹, 高木秀彰², 清水伸隆²

¹筑波大学数理物質科学研究科, 〒305-8573 つくば市天王台 1-1-1

²物質構造科学研究所, 放射光科学研究施設 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Hisanori TANIMOTO^{1,*} Kazuhiro HASHIGUCHI¹, Masashi KAMIYA¹, Hideaki TAKAGI² and Nobutaka SHIMIZU²

¹ University of Tsukuba, 1-1-1 Tennoudai, Tsukuba, 305-8573, Japan

² Institute of Materials Structure Science, Photon Factory,
1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

1 はじめに

大きさが数 10nm の金属ナノ粒子では自由電子の集団運動 (局在表面プラズモン共鳴(LSPR)) が可視光で励起され、特徴的な強い光吸収・周辺電場の増強が生じるため、光学素子への応用が期待されている。LSPR が生じる可視光エネルギーは金属種以外にその形状やサイズにも大きく依存するため、その応用に向けて形状・サイズ制御した金属ナノ粒子の作製技術確立が望まれる。

我々はクエン酸銀水溶液に単色可視光照射することで六角板銀ナノ粒子が形成されること、さらにはその辺長サイズが照射可視光エネルギーによって制御できることを透過電子顕微鏡観察や紫外可視吸光測定から見出した[1,2]。さらに六角板辺長が照射光エネルギーで LSPR 励起されるまでに大きくなると、成長が阻害され始め辺長サイズが照射光エネルギーに依存することも明らかにした[2]。その一方で、六角板はある照射量しきい値を超えた光照射で形成され始めることから、前駆状態の存在が示唆されている。さらに現時点では六角板の成長核や可視光による銀イオン還元機構はよく分かっていない。

そこで研究では、単色可視光照射クエン酸水溶液に対して、水溶液中に含まれる銀ナノ粒子の状態を確認するとともに、前駆状態やしきい値付近での核形成について情報を得るために、物質構造科学研究所・放射光科学研究施設 (Photon Factory) にて X 線小角散乱測定を行い、水溶液中のナノ粒子の形態・形成量とその照射量変化について調べ、透過電子顕微鏡観察や紫外可視吸光度測定の結果と比較検討し、六角板銀ナノ粒子の形成過程について検討した。

2 実験

筑波大学にて、アンモニア添加により溶解したクエン酸銀水溶液 (クエン酸銀濃度 6.6mM/L) を調整し、単色発光ダイオードを用いて照射強度 1.5 ~ 2

mW/cm² にて光照射を行った[1,2]。光照射したクエン酸銀水溶液に対して、KEK PF BL-10C 及び 15A2 にて X 線小角散乱測定を行った。石英窓を持つ溶液試料用セルホルダーを用い、溶液フロー状態にて行った。

3 結果および考察

Fig.1 に、公称中心エネルギー2.46eV のシアン光を 36°Cにて 4.2~42J/cm² 照射したクエン酸銀水溶液に対して、BL-15A2 にて波長 0.12nm、カメラ長 3.5m の条件にて測定された小角散乱プロファイルを示す。なお、X 線照射による溶液状態の変化を極力抑制するべく、液温を 8°Cとして約 5μL/s にて溶液フローさせ、さらにアンジュレータギャップ調整により X 線強度を約 1/50 まで弱めた状態にて 12 秒露光を繰り返し行った。比較のために、Fig.1 には可視光照射していないクエン酸銀水溶液に対する測定結果も破線で示している。光未照射水溶液の測定でも散乱成分が観測されたため、測定データからこのプロファイルをバックグラウンドとして差し引いた差分プロファイル $\Delta I(q)$ を求め、銀ナノ粒子の形態を評価した。例として、紫外可視吸光度測定や電子顕微鏡観察で銀ナノ粒子の形成が明瞭に見られた、42J/cm² 光照射した水溶液に対する差分プロファイル解析結果を Fig.2 に示す。ここで粒子形状として、電子顕微鏡から六角板形状であること、さらには溶液中で X 線ビーム方向に対して六角板はランダムに配向していることを踏まえ、プロファイル解析ソフト “scatter ver.2.5”[3]を用い、円板を仮定して解析した。図中の赤実線は、半径 24nm、厚さ 7.8nm の円板に対する計算プロファイルであり、実験結果を良く再現している。また電子顕微鏡観察からは、六角板の平均辺長 28nm、厚さ 8nm と求まっており、Fig.2 のプロファイル解析の結果は良い一致を示す。

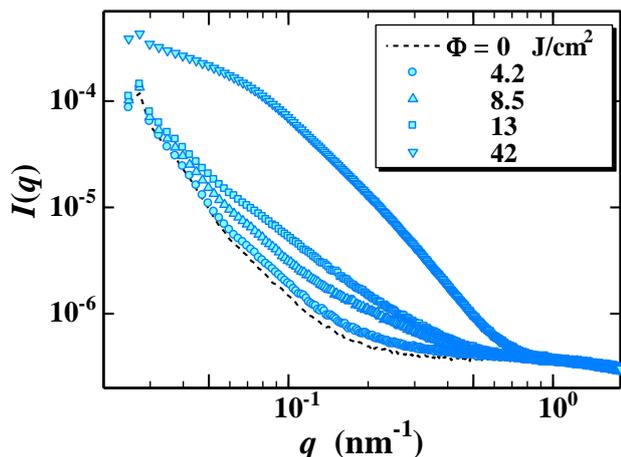


Fig.1 シアン光 (エネルギー2.46eV) を 4.2~42J/cm² 照射した 6.6mM/L クエン酸銀水溶液の X 線小角散乱プロファイル。BL-15A2 にて、アンジュレータギャップ 7.1mm、波長 0.12nm、カメラ長 3.5m、液温 8°C で約 5μL/s にて溶液フローの条件で測定。光未照射のクエン酸銀水溶液に対するプロファイルを黒破線で示す。

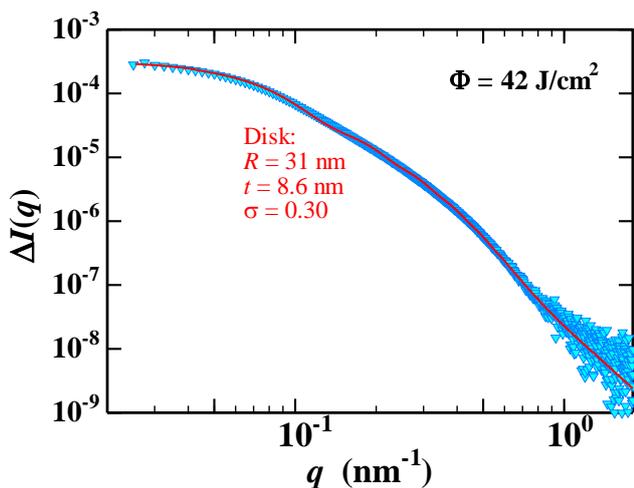


Fig.2 シアン光 (エネルギー 2.46eV) を 42J/cm² 照射した 6.6mM/L クエン酸銀水溶液の X 線小角散乱差分プロファイル (Fig.1 における光未照射データ (黒破線) からの増分)。赤線はソフトウエア”scatter”を用いて、ナノ粒子の形状を円板 (半径 R、厚さ t 及びそれら標準偏差σ) として測定プロファイルを再現するように求めたフィッティング曲線。

Fig.3 は差分小角散乱プロファイルから推定した円板半径及び厚さ、外挿で求めた散乱ベクトル値 $q=0$ での散乱強度の照射量依存性である。しきい値照射量付近から半径 25nm、厚さ 8nm 程度の円板が照射量増大とともに線形的に形成されていることを示している[3]。一方、しきい値未満では明確なナノ粒子による散乱成分は観測できておらず、金属状態の

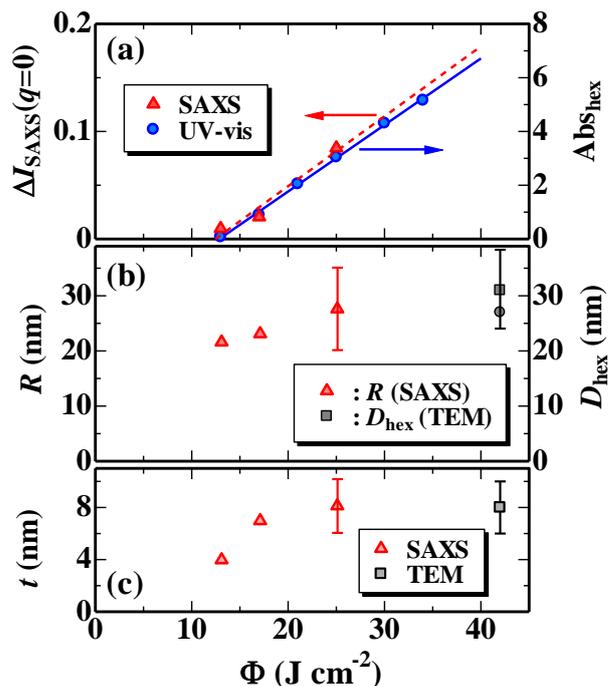


Fig.3 (a) 散乱ベクトル値 $q=0$ での散乱強度 (ΔI_{SAXS} 、外挿値)及び UV-vis 測定での六角板銀ナノ粒子による吸光ピーク強度(Abs_{hex})の照射量(Φ)依存性。(b)SAXS プロファイル解析で円板形状を仮定して求めた半径(R)と TEM から求めた六角板辺長(D_{hex})の Φ 依存性。(c) SAXS 及び TEM から求めた (円あるいは六角) 板厚さ(t)の Φ 依存性。

粒子形成は確認できなかった。板状金属粒子形成の研究が盛んになるきっかけとして、約 8nm 直径の球形銀ナノ粒子コロイド溶液への可視光照射により三角板状銀ナノ粒子へ形態変化する研究報告[5]がある。本小角散乱測定では、球形銀ナノ粒子形成を示す散乱成分は明確に観測されなかったが、紫外可視吸光スペクトルでは球状銀ナノ粒子形成を示唆する吸光成分がわずかで見られた。例えばしきい値付近で核規制が生じていても、現在の手法では測定・評価可能な十分な量にはなっていないと考えられる。

4 まとめ

単色可視光照射したクエン酸銀水溶液に形成される六角板銀ナノ粒子の形成過程、特に前駆状態や核形成過程に関する知見を得るため、水溶液中のナノ粒子の形態を評価可能な X 線小角散乱測定を行った。その結果、透過電子顕微鏡観察の結果と良い対応を示す形態の六角板銀ナノ粒子が水溶液中に形成されていること、さらには紫外可視吸光度測定の結果と同様にあるしきい値を超えた照射量以上で六角板銀ナノ粒子が形成され始めることが分かった。残念ながら、しきい値未満の前駆状態やしきい値付近ではナノ粒子の明瞭な散乱成分は観測できなかった。

現在、イオンや数原子程度のクラスターに対しても価数状態や最近接状態の情報を得ることが期待できる X 線吸収端振動吸収の測定も進めており、可視光による銀イオン還元や前駆状態での集合状態変化についての研究を進めている。

参考文献

- [1] H. Tanimoto *et.al.*, J. Phys. Chem. C, **116**, 15819–15825, (2012)
- [2] H. Tanimoto *et.al.*, J. Phys. Chem. C, **119**, 19318–19325, (2015).
- [3] S. Förster *et. al.*, Adv. Colloid Interface Sci. 163 (2011), 53-83.
- [4] 橋口和弘、博士論文（筑波大学）、(2018)；神谷真史、修士論文（筑波大学）、(2018).
- [5] R. Jin *et.al.*, Science, **294**, 1901–1903, (2001)

* tanimoto@ims.tsukuba.ac.jp