

単色可視光照射クエン酸銀水溶液の X 線吸収分光 X-ray Absorption Spectroscopy of Silver Citrate Solution Irradiated by Monochromatic Visible Light

谷本久典^{1,*}, 市川大晶¹, 滝本健太¹, 仁谷浩明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高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 放射光実験施設
〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Hisanori TANIMOTO^{1,*}, Hiroaki ICHIKAWA¹, Kenta TAKIMOTO¹ and Hiroaki NITANI²

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

²Photon Factory, Institute of Materials Structure Science,
High Energy Accelerator Research Organization,
1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

1 はじめに

金属ナノ粒子では自由電子の集団運動の励起エネルギーが可視光域となるため、特定の可視光を強く吸収（局在表面プラズモン共鳴吸収、LSPR）し、特徴的な鮮やかな呈色現象が見られる。LSPR 励起に伴ってナノ粒子周辺での著しい電場増強も発生するため、色材だけでなくナノ光学素子への応用も期待されている。このように金属ナノ粒子は可視光に対して特徴的な応答を示すが、一部の金属錯体を除いてイオン状態では可視光と相互作用せず、還元反応などには紫外域の光が通常必要である。ところが我々は、クエン酸銀水溶液に可視光を照射することで銀イオン還元が進展し、さらに六角板銀ナノ粒子が形成されることを世界に先駆けて見出した[1,2]。残念ながら可視光によるイオン還元機構などは明らかに出来ていない。そこで、溶液中のイオン状態においても価数状態や化学結合状態の把握が可能な X 線吸収分光から、クエン酸銀水溶液中の銀イオンの状態について検証した。

2 実験

水溶液中の銀イオン状態に対する X 線吸収分光を測定するため、カプトンフィルムを入射窓として貼り付けた、長さ 7.5cm、直径 3mm の筒状の穴を有する Al 管を流路とする専用フロー装置を作製した。KEK-PF のビームライン AR-10NWA にて銀の K 端に対して X 線吸収分光測定を行った。水溶液中の銀イオンは X 線照射により還元反応が進むことが分かっており、その抑制には液温を低下させた状態で溶液フローさせることが有効である。そこで測定中はペルチエ素子を用いて Al 管を約 4°C に保ち、流速約 5 μ l/s のフロー状態で測定を行った。光照射六角板銀ナノ粒子形成に用いるクエン酸銀 6.6mM + アンモニア 0.13M 以外に、比較のために硝酸銀水溶液や酸化銀及びクエン酸銀粉末についても測定を行った。

3 結果および考察

Fig.1 に、クエン酸銀 6.6mM/l + アンモニア 0.13M/l 水溶液と銀イオン濃度が同じとなる硝酸銀 19.8mM/l 水溶液、さらには金属銀膜に対する XANES プロファイルを示す。この結果からも明らかのように、クエン酸銀水溶液中の銀イオンは硝酸銀水溶液中の場合と異なった電子状態にあることが分かる。水に難溶性酸化銀は、過剰アンモニア添加でジアンミン銀錯体の形成により溶解することが知られている。また、クエン酸銀自身も水に難溶であるが過剰クエン酸添加で溶解する。これらの水溶液中での銀イオン状態や他の実験結果[3]と比較すると、クエン酸銀水溶液中の銀イオンに対する XANES プロファイルは硝酸銀水溶液中のものや、クエン酸銀や酸化銀の粉末中の状態とも異なっていた。アンモニアを含まない、クエン酸過剰添加で溶解したクエン酸銀水溶液では光照射でナノ粒子は形成されない

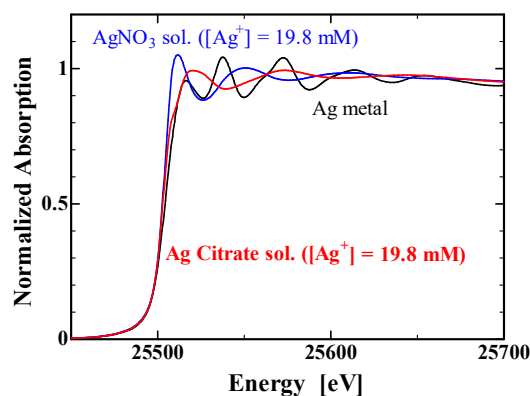


Fig.1 クエン酸銀水溶液中の銀イオン状態と硝酸銀水溶液中の銀イオン及び金属銀状態との XANES プロファイル比較。

ことから、アンモニアとクエン酸が同時に存在することが可視光での銀イオン還元・ナノ粒子形成に必要であると言える。アンモニア過剰添加でジアンミン銀錯体が形成されることも考え合わせると、可視光照射による銀イオン還元にはジアンミン銀錯体の形成が重要であることが示唆された。

4 まとめ

水溶液中に含まれる金属イオンの光還元には通常紫外線照射が必要であるが、アンモニア添加クエン酸銀水溶液では可視光照射においても銀ナノ粒子形成が可能である。本実験で行った銀 K 端に対する X 線吸収分光から、クエン酸銀水溶液中の銀イオンは硝酸銀水溶液中やクエン酸銀あるいは酸化銀の粉末中とは異なる化学状態となっていることが示された。アンモニア過剰添加で可溶性ジアンミン銀錯体が形成されることを踏まえると、可視光照射による銀イオン還元にはジアンミン銀錯体の形成が重要な役割を担っていると言える。

謝辞

専用フロー装置は、筑波大学オープンファシリティ、研究基盤総合センター工作部門にて作製されたものです。ここに感謝致します。

参考文献

- [1] Tanimoto *et al.*, “Growth Inhibition of Hexagonal Silver Nanoplates by Localized Surface Plasmon Resonance”, *J. Phys. Chem. C* 119, 19318–19325 (2015).
- [2] Hashiguchi *et al.*, Visible-Light-Assisted Silver Ion Reduction through Silver Diammine and Citrate Aggregation, and Silver Nanoparticle Formation”, *Mater. Trans.* 59, 648-655 (2018).
- [3] Seino *et al.*, “Radiochemical synthesis of silver nanoparticles onto textile fabrics and their antibacterial activity”, *J. Nuclear Sci. Tech.* 53, 1021-1027 (2016).

成果

1. 市川 大晶、滝本 健太、谷本 久典、“XAFS による可視光照射後クエン酸銀水溶液中における銀化学状態の評価”、2019 年日本金属学会秋期講演会（岡山大学津島キャンパス、2019.9.12）

* tanimoto@ims.tsukuba.ac.jp