

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,*}, 市川大晶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,*} Hiroaki ICHIKAWA¹, 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

バルクサイズでは可視光を反射する金属でも、そのサイズが 10nm オーダーのナノ粒子になると可視光で自由電子の集団運動（局在表面プラズモン共鳴 (LSPR)）が励起されるようになり、特定波長の可視光を強く吸収するようになる。色材としてだけではなく、共鳴効果で粒子周辺の電場に増強効果が生じるために光アンテナなどの光学素子への応用も期待されている。ここで、楽器のドラムの音色が大きさや形状で変わるように、自由電子の集団運動もナノ粒子の形状の影響を強く受ける。LSPR が生じる光波長のチューニングには金属ナノ粒子のサイズ・形態制御技術の確立が望まれる。

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波長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、六角板は照射量があるしきい値を超えて形成され始め、照射光で LSPR が励起されるまでに六角板辺長が大きくなると成長が抑制される、すなわち辺長サイズが照射光波長で制御できることを報告している。しかしながら、この形成過程では成長が抑制されはじめる辺長以下の六角板が液中に混在することになり、サイズ単分散的には好ましくない。そこで本研究では、照射量しきい値付近で形成される六角板サイズの見積もりを試みるとともに、六角板ナノ粒子のサイズ単分散化を図る目的で遠沈処理の有効性について検証した。

2 実験

アンモニア 0.13M/l 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 mW/cm²にて光照射を行った[3]。光照射したクエン酸銀水溶液に対して、KEK PF BL-6A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。なお、六角板

辺長サイズの単分散化について検証するため、遠沈処理前後で水溶液中に含まれる六角板ナノ粒子の辺長サイズ分布を比較した。

3 結果および考察

図 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ついて、BL-6Aにて波長 0.15nm、カメラ長 2.5m の条件にて測定された小角散乱プロファイルを示す。下側は各照射量における測定プロファイル、上側は未照射水溶液に対する測定結果を溶液フローセルや水溶液自身からの散乱バックグラウンド成分として求めた差分プロファイルである。下側の結果から、未照射水溶液に比べてしきい値に相当する 4.2J/cm² の照射後のものでは散乱成分の増大が見られるが、差分を取ると S/N が悪くなってしまうため、Scatter[4]によるフィッティング解析で辺長などのサイズ評価が困難であった。13 及び 42 J/cm² 照射後の差分プロファイルに対して Scatterによりサイズ評価すると、13 J/cm² 照射後では平均半径 26nm、厚さ 4.9nm、42 J/cm² 照射後では 31nm 及び 9.0nm の円板で測定結果を再現可能である。先にも述べたが、しきい値照射量では板状のナノ粒子が成長核として形成されていると思われるが、差分プロファイルを得る時点でどうしても S/N 低下を招いてしまうため、解析が困難である。X線吸収分光や形成された銀ナノ粒子の遠沈による分離・重量計測から求めた銀ナノ粒子の水溶液中密度は、ナノ粒子が十分に形成されている 42 J/cm² 照射後でも 1.6×10¹⁴個/cm³と見積もられ、吸光度測定で六角板銀ナノ粒子に起因するピーク強度から予想されるしきい値照射量での数密度は 3×10¹²個/cm³と極めて小さい。現状の差分を求める方法では、しきい値照射量での粒子形態を小角散乱から評価するのはかなり困難であると言える。

次に、よりサイズ単分散な六角板銀ナノ粒子状態とするために、十分な量の六角板銀ナノ粒子が形成されている 42 J/cm² 照射後の水溶液に対して遠沈処

理を行い、粒子分別を試みた。ここで、図2は散乱プロファイルから半径のヒストグラム分布として解析した結果である。遠沈処理前は15nm、30nm、45nm付近にピークを持つ多峰的な分布であったのに対して、遠沈処理後には45nmでピークとなる単峰的な分布となっている。当初の狙い通りに、サイズ単分散化が遠沈処理によって達成できていることを示している。

4 まとめ

クエン酸銀水溶液への可視光照射では、光照射量があるしきい値を超えて六角板銀ナノ粒子が形成され始める。これはしきい値照射で成長核が形成されていることを示唆し、その形態把握は形成過程の解明のために重要である。そこでX線小角散乱法を用いて成長核の形態について調べた。板状のものが形成されているようであるが、残念ながらその数密度が散乱プロファイルのS/Nが解析に十分耐えうるほど多くなく、詳細については迫れなかった。また、このような成長核形成及びその成長が重畳する過程では、サイズの異なるナノ粒子が混在することになる。そこで、十分な量の六角板銀ナノ粒子が形成された水溶液に対して遠心分離を施し、サイズの大きなものを遠沈分記すことを試みた。X線小角散乱の結果から、遠沈処理前には多峰的な分布だったものが遠沈処理後には最もサイズの大きなナノ粒子を選別できることが確認できた。

参考文献

- [1] H. Tanimoto *et al.*, J. Phys. Chem. C, **119**, 19318–19325, (2015).
- [2] K. Hashiguchi *et al.*, Mater. Trans. **59**, 648-655 (2018)
- [3] 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).
- [4] S. Förster *et al.*, Adv. Colloid Interface Sci. **163** (2011), 53-83.

成果

1. 神谷 真史、橋口 和弘、谷本 久典、水林 博、高木 秀彰、清水 伸隆、“光照射クエン酸銀水溶液中の銀ナノ粒子に形成される六角板銀ナノ粒子の前駆体の探索”、2017年日本金属学会秋期講演会(北海道大学札幌キャンパス、2017.9.7)
2. 市川 大晶、谷本 久典、橋口 和弘、“六角板銀ナノ粒子水分散媒への単色可視光照射による単分散化”、2018年日本金属学会秋期講演会(東北大学川内北キャンパス、2018.9.20)

* tanimoto@ims.tsukuba.ac.jp

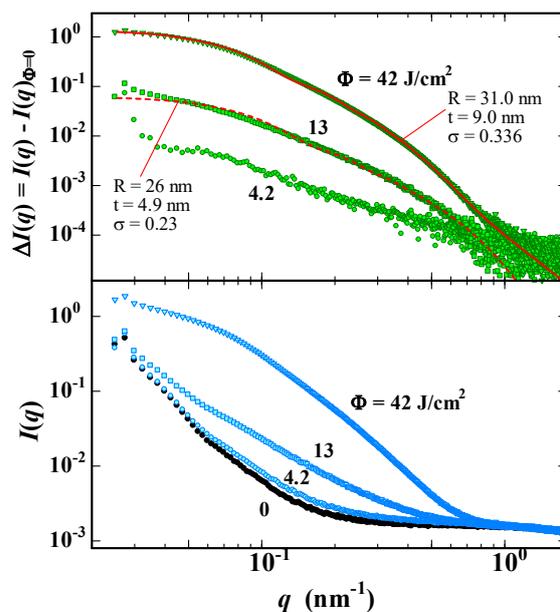


図1 可視光照射クエン酸銀水溶液に対して測定された散乱プロファイル(下段)及び未光照射に対する散乱プロファイルをバックグラウンドとして差し引くことで得られた銀ナノ粒子に起因する散乱プロファイル(上段、赤線は図中に示す半径R、厚さt、標準偏差σを用い、Scatterソフトウェアにて再現したもの)。

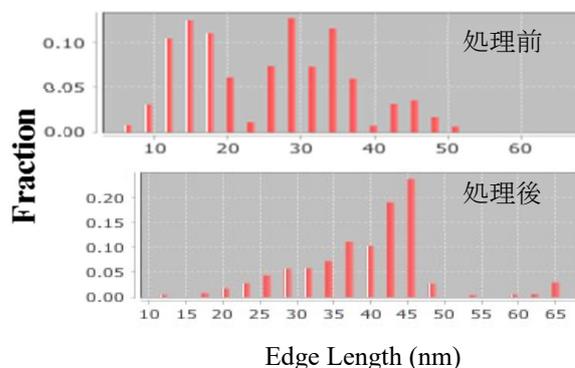


図2 光照射クエン酸銀水溶液中に形成される六角板銀ナノ粒子の単分散化処理前と処理後において、X線小角散乱プロファイルから求めた辺長サイズ分布ヒストグラム。処理前に15nmと32nm付近にピークを持つ分布(上段)が、処理後では辺長が小さな粒子が除去されるとともに成長抑制サイズまで十分に成長することで45nmに単一ピークを持つ分布(下段)となっている。