

カーボンナノチューブ添加クエン酸銀水溶液への可視光照射により形成される銀ナノ粒子/カーボンナノチューブ複合体の形態
Morphology of Complex in Carbon-Nanotube-Added Silver Citrate Solution Irradiated by Visible Light

谷本久典^{1,*}, Tan Anfu¹, 堀史説², 清水伸隆³

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

³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,*}, Tan Anfu¹, Nobuhiro HORI² and Nobutaka SHIMIZU³

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

¹ Osaka Metropolitan University, 1-1 Gakuencho, Sakai, 599-8531, Japan

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

1 はじめに

バルクサイズの金属では可視光は個々の自由電子によりほぼ反射され、特徴的な金属光沢を示す。ところが、そのサイズが可視光波長よりも十分小さい10nm オーダーのナノ粒子になると自由電子は集団運動を起こすようになり、局在表面プラズモン共鳴(LSPR)が励起される。LSPRにより、励起波長となる可視光の強い吸収や共鳴効果に伴う粒子周辺での著しい電場増強効果が生じ、鮮明な色材や光アンテナなどのプラズモニクス分野への応用が期待されている。これまでに我々はクエン酸銀水溶液への単色可視光照射により、照射可視光波長によって辺長を制御して六角板状の銀ナノ粒子が形成され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てきた[1,2]。また、可視光照射したクエン酸銀水溶液のX線小角散乱測定からも、ある光照射しきい値以上で六角板銀ナノ粒子が形成し始めることが明らかになった[3]。

溶液中で作製された金属ナノ粒子の利用には、その取り出し及び保持操作が必要である。これまでに環境負荷性に優れたセルロースナノファイバー(CNF)に予め作製した金属ナノ粒子を担持、あるいは表面処理したCNFでの金属イオンの還元を通じた金属ナノ粒子/CNF複合体の形成が報告[4]されているが、これらは球形金属ナノ粒子が用いられている。そこで本研究では、CNF添加したクエン酸銀水溶液への可視光照射により形成されるCNF銀ナノ粒子/CNF複合体の形態をX線小角散乱法で評価した。

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)を調整した。銀ナノ粒子の担体複合化には種々の官能基を表面に有するCNFに加えて、カーボンナノチューブ(CNT)も

用いた。これらの水溶液を別途準備し、光照射前のクエン酸銀水溶液に添加後、単色発光ダイオードを用いて照射強度 1.5 mW/cm^2 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、X線照射による形態変化の影響を避けるべく液温を 2°C まで冷却し溶液フロー状態にて行った。

3 結果および考察

図1に、CNFやCNTを未添加及び未光照射クエン酸銀水溶液を基準にして得られた、シアン光(2.46eV)を 32.4J/cm^2 照射した後のクエン酸銀水溶液(黒)、0.05wt%CNF添加クエン酸銀水溶液(赤)、0.0025wt%CNT添加クエン酸銀水溶液(青)の一次

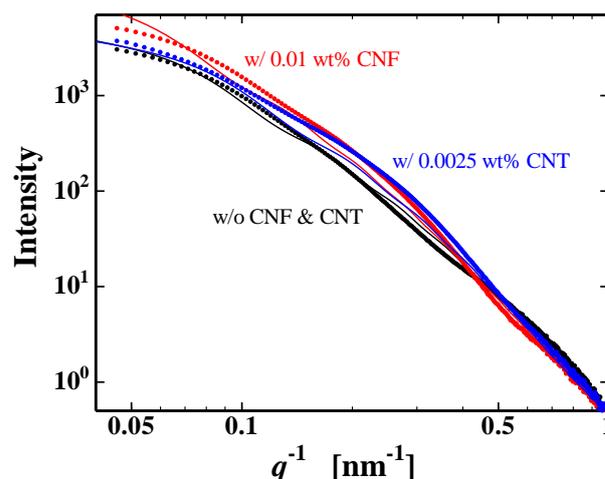


図1 シアン光(2.46eV)を 32.4J/cm^2 照射した後のクエン酸銀水溶液(黒)、CNF添加(赤)及びCNT添加クエン酸銀水溶液(青)の一次元化差分散乱プロファイル。

元化した差分散乱プロファイルである。Scatter により CNF や CNT 未添加である黒のプロファイルについて円板を仮定してフィッティングしたところ、半径 34nm 厚さ 5.3nm の値が得られた。CNF や CNT 添加で未添加のものから大きな差は見られないが、 $q^{-1} < 0.5 \text{ nm}^{-1}$ でわずかに散乱が大きくなっている。ちなみに CNF (赤) 及び CNT (青) 添加のプロファイルに対するフィッティングでは、半径 43nm と厚さ 7.1nm 及び 31nm と 5.1nm が得られており、特に CNF 添加で六角板ナノ粒子のサイズが大きくなっていることを示す。また、CNF や CNT の添加量を増やすと沈殿を生じることから、CNF や CNT 添加クエン酸銀水溶液の可視光照射により、辺長 30~40nm で厚さ 5~7nm 程度の六角板銀ナノ粒子を吸着した CNF あるいは CNT 複合体が形成されたと考えられる。

4 まとめ

種々の特徴的な特性を示す金属ナノ粒子の操作性や安定性向上に向けて、我々独自の可視光を用いた水溶液中での金属ナノ粒子形成をセルロースナノファイバーやカーボンナノチューブを水溶液に添加した状態で行うことで、六角板銀ナノ粒子/CNF あるいは CNT 複合体その場形成を試みた。可視光照射後の水溶液に対する X 線小角散乱から複合体形成が示唆された。その形態把握に向けて電子顕微鏡観察などの実験を進めるとともに、特異物性発現や応用についても研究を進めている。

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] M. Gopiraman *et al.*, RSC Adv., 8, 3014–3023, (2018).

* tanimoto@ims.tsukuba.ac.jp