

## クエン酸銀水溶液への可視光照射による六角板銀ナノ粒子形成における前駆状態

## Precursor state of silver hexagonal nanoplates formed in silver citrate solution by visible light irradiation

谷本久典<sup>1,\*</sup>, 橋口和弘<sup>1</sup>, 鈴木孝侑<sup>1</sup>, 高木秀彰<sup>2</sup>, 清水伸隆<sup>2</sup><sup>1</sup>筑波大数理物質物性分子, 〒305-8573 つくば市天王台 1-1-1<sup>2</sup>高エネ機構物構研, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1Hisanori Tanimoto<sup>1,\*</sup>, Kazuhiro Hashiguchi<sup>1</sup>, Kosuke Suzuki<sup>1</sup>, Hideaki Takagi<sup>2</sup> and Nobutaka Shimizu<sup>2</sup><sup>1</sup>Inst. Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, 1-1-1 Tennoudai, Tsukuba, 305-8573, Japan<sup>2</sup>Inst. Materials Structure Science, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

## 1 はじめに

バルク状態の金属では、可視光は自由電子により反射され、特有の金属光沢を示す。しかし、大きさが光の波長よりも小さくなった金属ナノ粒子では、局在プラズモン共鳴(LSPR)吸収により特定エネルギーの光に対して強い吸収を示すようになる。球形金属ナノ粒子の場合、LSPR が励起される光エネルギー $E_{LSPR}$ は自由電子密度で決まるため金属種に特有であり、金では約 2.4eV (波長約 520nm)、銀では約 3.0eV (420nm) となる。ここで、Jin ら[1]は、表面保護剤としてクエン酸を加えた球形銀ナノ粒子のコロイド水溶液に可視光を照射することで、三角や六角板状の銀ナノ粒子が形成できることを報告している (seed-mediated-photoconversion(SMPC)法と呼ぶ)。金属ナノ粒子の形状が板やロッド状となることで、球形の場合から  $E_{LSPR}$  が大きく異なってくる[2,3]ため、Jin らの研究が発端となり、大きさだけでなく形状を制御した金属ナノ粒子の作製に関する研究が盛んとなっている。

SMPC 法において球形から板状への形態変化の詳細については未だ明らかになっていない。ここで、クエン酸は表面保護剤だけでなく還元剤としても働くが、還元力が弱い通常は紫外線照射や加熱などが併用される。ところが、我々は銀がイオン状態で存在するクエン酸銀水溶液においても、室内蛍光灯照明の下で無色透明からごく薄黄色に変化していくことを発見した。さらに単色発光ダイオードを用いた光照射をクエン酸銀水溶液に行ったところ、照射光エネルギーに依存した辺長の六角板銀ナノ粒子が形成されることを見出した[4]。ここで、六角板銀ナノ粒子はしきい値の照射量以上で形成され始めることから、何らかの前駆状態が存在することが示唆される。さらには、この前駆状態で形成される六角板状ナノ粒子の核が照射光エネルギーに依存した辺長サイズまで成長し、照射光エネルギーでサイズ

がそろった六角板銀ナノ粒子が形成されていると推定される。

X 線小角散乱吸測定では、水溶液中の大きさ数 10nm のナノ粒子の検出や形態の評価、さらには光照射中での“その場”測定が行える可能性がある。SMPC 法での球形から三角板/六角板状への形態変化を踏まえると、クエン酸銀水溶液の可視光照射における前駆状態で球形粒子の形成も考えられる。そこで、前駆状態前後でのクエン酸銀水溶液の状態変化について調べるべく、この P 型実験課題では単色光照射したクエン酸銀水溶液に対して X 線小角散乱吸測定を試みた。

## 2 実験

筑波大学にてクエン酸銀水溶液を調整し、単色発光ダイオードを用いて照射強度 1.5 ~ 2 mW/cm<sup>2</sup>にてクエン酸銀水溶液を光照射した[4]。光照射に用いた発光ダイオードの光エネルギーなどを表 1 に示す。これら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。なお、その際には石英窓の溶液試料用標準セルホルダーを用い、カメラ長を 2.5m 及び 1.5m の異なる条件で測定を行った。

表 1 光照射に用いた発光ダイオードの代表特性。 $\lambda_{LED}$ : 中心波長、 $E_{LED}$ : 中心エネルギー、 $\Delta\lambda_{1/2}$ : 半値幅。

Color	UV	Royal blue	Blue	Cyan	Green	Amber	Red
$\lambda_{LED}$ (nm)	365	448	470	505	530	590	627
$E_{LED}$ (eV)	3.40	2.77	2.64	2.46	2.40	2.10	1.98
$\Delta\lambda_{1/2}$ (nm)	8	20	20	20	30	30	20

## 3 結果および考察

図 1 に Cyan 光照射したクエン酸銀水溶液の光吸収スペクトルを示す。図 1 から、照射量  $\Phi$  が

13J/cm<sup>2</sup>を超えると約 2.2eV 付近に六角板 Ag ナノ粒子による LSPR の吸収ピークが見られ始めることが分かる。この吸収ピーク強度のΦから求めた、六角板形成のためのしきい値は約10J/cm<sup>2</sup>である。

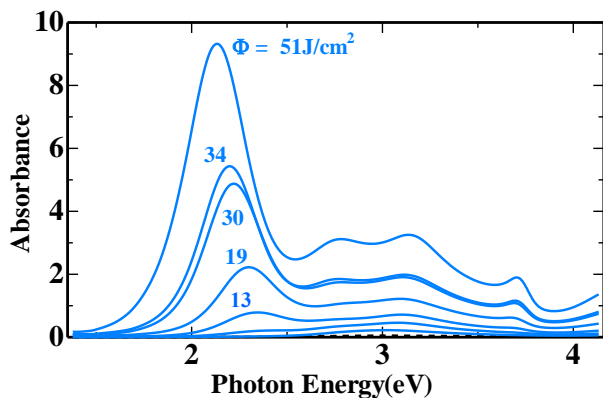


図1 Cyan 照射したクエン酸銀水溶液の光吸収スペクトル。照射量Φの増大とともに2.2eV 付近よりも低エネルギー側に現れてくる吸収ピークが六角板 Ag ナノ粒子の LSPR による吸収である。

これら照射後の水溶液に対して得られた X 線小角散乱スペクトルを図2に示す。なお、図2は、照射をしていないクエン酸銀水溶液に対するスペクトルをバックグラウンドとして、測定されたスペクトルからの差分を散乱ベクトルの2乗に対してプロットした結果である。図1の吸光スペクトルで六角板 Ag ナノ粒子による吸収ピークが明確に観測されるΦ=19J/cm<sup>2</sup>以上において、ギニエ領域から慣性半径 R<sub>g</sub>~16nm の粒子の形成が示唆される。粒子形状を円板と見なしたとき、R<sub>g</sub>~16nm から推定される半径は約 22nm である。比較として、透過電子顕微鏡観察からは厚さ約 8nm、辺長約 31nm の六角板 Ag ナノ粒子の形成が確認されており、小角散乱から推定される円板半径はこれより少し小さい。また、しきい値 Φ<sub>th</sub>=10J/cm<sup>2</sup> に近い Φ=13J/cm<sup>2</sup> の結果では R<sub>g</sub>~9.9nm、しきい値よりも小さいΦ=8.5J/cm<sup>2</sup> の結果ではナノ粒子による散乱がほとんど観測されず、六角板 Ag ナノ粒子は形成されていないと考えられる。

ちなみに紫外照射の場合、透過電子顕微鏡観察からは直径 8~10nm の球形 Ag ナノ粒子のみの形成が見られる。一方、X 線小角散乱測定からは、散乱スペクトルのギニエ領域から R<sub>g</sub>=5~7nm のナノ粒子の形成が示唆されており、透過電子顕微鏡から求めた球形粒子の半径より少し大きい値になっている。

これらの結果を踏まえると、吸光スペクトルで六角板 Ag ナノ粒子による吸収ピークが観測され始めるしきい値を超えた照射量で、やはり六角板 Ag ナノ粒子が形成され始めることを X 線小角散乱の結果は示している。前述したように、SMPC 法では球形 Ag ナノ粒子を出発原料としている。これに対し

て、クエン酸銀水溶液の単色可視光照射では、しきい値以下で紫外照射では形成される直径約 8nm の球形 Ag ナノ粒子による散乱は見られていない。このことは、球形 Ag ナノ粒子は六角板 Ag ナノ粒子の直接的な核となっていないことを示唆する。

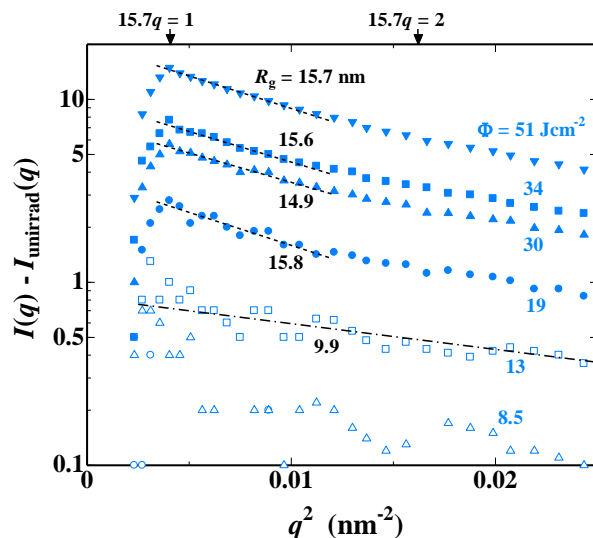


図2 Cyan 照射したクエン酸銀水溶液の X 線小角散乱スペクトル。なお散乱強度は照射していないクエン酸銀水溶液の場合の結果からの差分として、また散乱ベクトルの2乗に対してその対数変化をプロットした（ギニエプロット）ものを示す。

#### 4 まとめ

単色可視光照射によりクエン酸銀水溶液中に形成される六角板 Ag ナノ粒子の形成過程（特に前駆状態）について知見を得るために、照射したクエン酸銀水溶液の X 線小角散乱スペクトルの照射量変化について調べた。その結果、Ag イオン状態から球形 Ag ナノ粒子が一旦形成されてから六角板 Ag ナノ粒子に形態変化しているのではないことが示唆された。現在、クエン酸銀水溶液の状態の照射に伴う動的変化を調べるべく、照射中“その場” X 線小角散乱実験を計画中である。

#### 参考文献

- [1] R. Jin, Y. W. Cao, C. A. Mirkin, K. L. Kelly, G. C. Schatz, J. G. Zheng, *Science*, **294** 1901 (2001).
- [2] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao and G. C. Schatz, *J. Phys. Chem. B* **107** 668 (2003).
- [3] A. Callegari, D. Tonti, and M. Chergui, *Nano Lett.*, **3** 1565 (2003).
- [4] H. Tanimoto, S. Omura and Y. Maeda, *J. Phys. Chem. C* **116** 15819 (2012).

\* tanimoto@ims.tsukuba.ac.jp