

単色可視光照射によるサイズ選択的六角板銀ナノ粒子の創成

—光励起場を利用した金属ナノ粒子の形態制御に向けて—

谷本久典*

1. はじめに

金属の代表的な特徴の一つである金属光沢は、自由電子の集団運動(プラズマ振動)で可視域の電磁波がほぼ完全に反射されることに由来する。金や銅など一部の金属で特有の色が現れるのは、内殻電子と自由電子の相互作用に起因する⁽¹⁾。ところが、金属でもそのサイズが光波長よりも小さいナノ粒子になると、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(局在プラズモン共鳴(LSPR)吸収)。その最も身近な例が鮮明な赤色を呈するステンドグラスやガラス容器であり、これらの中には直径10 nm程度の球形金ナノ粒子が分散して含まれている。直径数10 nm以下と波長に比べて小さい球形金属ナノ粒子の場合、LSPRの光エネルギー E_{LSPR} は主に自由電子密度で決まり、金では約2.4 eV(波長約520 nm)、銀では約3.0 eV(420 nm)となる。

金属ナノ粒子の形状を球形から板やロッド状にするとエッジ効果のために粒子内での自由電子分布が一様でなくなり、光学的な応答は球形の場合と大きく異なってくる。すなわち、その形状およびサイズにより E_{LSPR} を可視光域でチューンすることが可能となるため⁽²⁾⁽³⁾、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注目が集まっている。

還元剤や紫外線照射、高エネルギー粒子線や超音波照射などの還元作用を用いた水溶液中での金属ナノ粒子形成は古くから行われているが、その多くの場合で形成されるナノ粒子は球形である。2001年にJinら⁽⁴⁾は、予め還元剤を用いて作製した球形銀ナノ粒子に、表面保護剤としてクエン酸を加えてコロイド水溶液としたもの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されることを報告した(図1(b))、本稿では以降Seed Mediated Photoconversion (SMPC)法と呼ぶ。球形から板状への形態変化の詳細については未だ解明されていないが、光が重要な役割を担っていることは確かである。

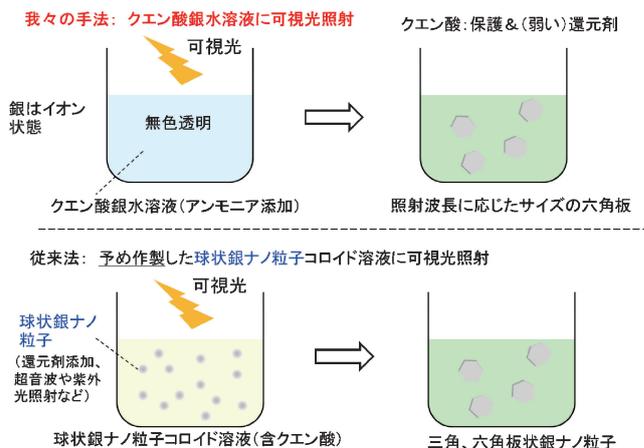


図1 (a) 本研究におけるクエン酸銀水溶液の単色可視光照射による六角板銀ナノ粒子作製。(b) Jinら⁽⁴⁾により報告されている、予め作製した球形銀ナノ粒子を種としてそのコロイド水溶液への可視光照射により板状銀ナノ粒子の作製(Seed mediated photoconversion(SMPC)法)。

クエン酸は表面保護剤だけでなく還元剤としても働き、クエン酸を用いた銀ナノ粒子形成も報告されている⁽⁵⁾。あるとき、我々はクエン酸銀水溶液が室内蛍光灯照明の下でも無色透明からごく薄黄色に変化していくことに気付いた。蛍光灯からの光には紫外光も含まれていることを踏まえ、単色可視光照射実験を行ったところ、照射光エネルギーによりクエン酸銀水溶液は異なる液色に変化した(図2)。さらに実験を進めることで、球形銀ナノ粒子を予め準備しなくとも、クエン酸銀水溶液に可視光照射を行うだけで銀イオン状態から六角板銀ナノ粒子を直接作製できる(図1(a))ことを発見した⁽⁶⁾。加えて、照射光エネルギーに依存して異なる辺長の六角板銀ナノ粒子が形成されることも見出し⁽⁶⁾、そのために照射光エネルギー(波長)に特有の液色となることが明らかになった。本稿では光が六角板ナノ粒子形成にどのように関与し

* 筑波大学准教授；数理工学系物質工学域(〒305-8573 つくば市天王台1-1-1)
Size Selective Formation of Hexagonal Silver Nanoplates by Monochromatic Visible Light Irradiation; Hisanori Tanimoto (Division of Materials Science, Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, Tsukuba)
Keywords: non-spherical metallic nanoparticle, localized surface plasmon resonance, silver citrate, photoreduction, precursor state
2014年6月10日受理[doi:10.2320/materia.53.537]

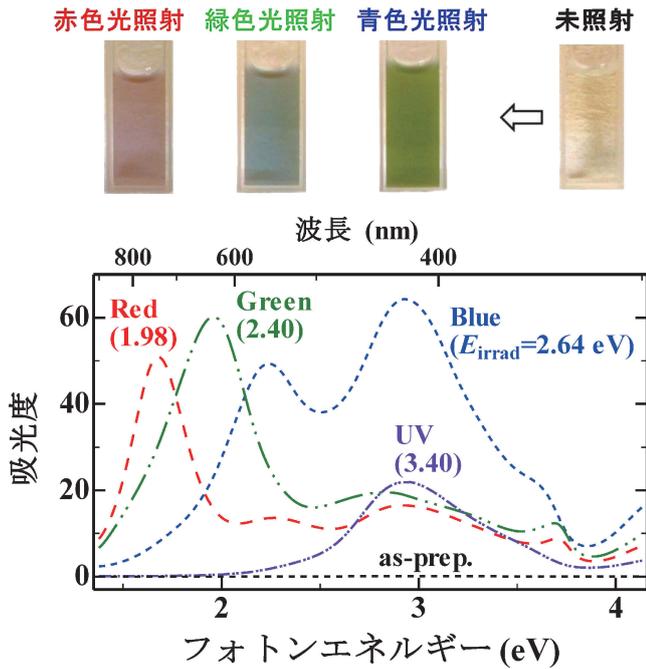


図2 紫外、青色、緑色、赤色の単色光照射したクエン酸銀水溶液の吸光度スペクトル。上部の写真は調整直後のクエン酸銀水溶液(無色透明)からの青色、緑色、赤色照射による液色変化(青色および緑色照射後のものは10倍希釈)⁽⁶⁾。

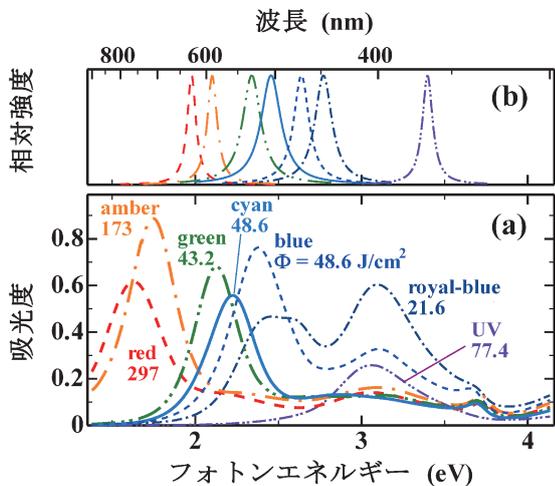


図3 (a)単色発光ダイオードを用いて光照射した後のクエン酸銀水溶液の吸光度スペクトル。(b)用いた単色発光ダイオードの公称スペクトル分布⁽⁶⁾。

ているのか現時点での理解について述べ、光励起場を利用した金属ナノ粒子の形態制御の可能性について議論したい。

2. 単色可視光照射したクエン酸銀水溶液中に形成される銀ナノ粒子の形態および形成量の光照射量依存性⁽⁶⁾

硝酸銀およびクエン酸ナトリウムを出発原料として作製し

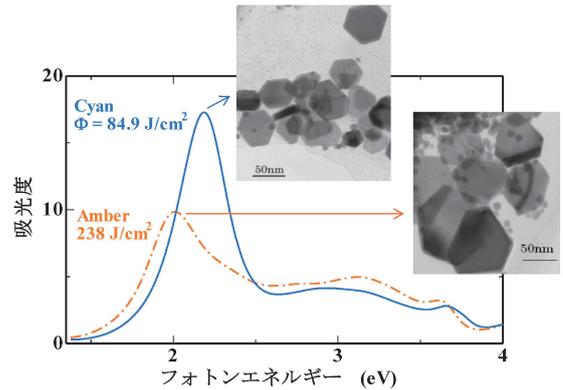


図4 シアン($E_{\text{irrad}}=2.46$ eV)およびアンバー(2.10 eV)光照射したクエン酸銀水溶液の吸光度スペクトルとその水溶液中に含まれる銀ナノ粒子のTEM観察像。

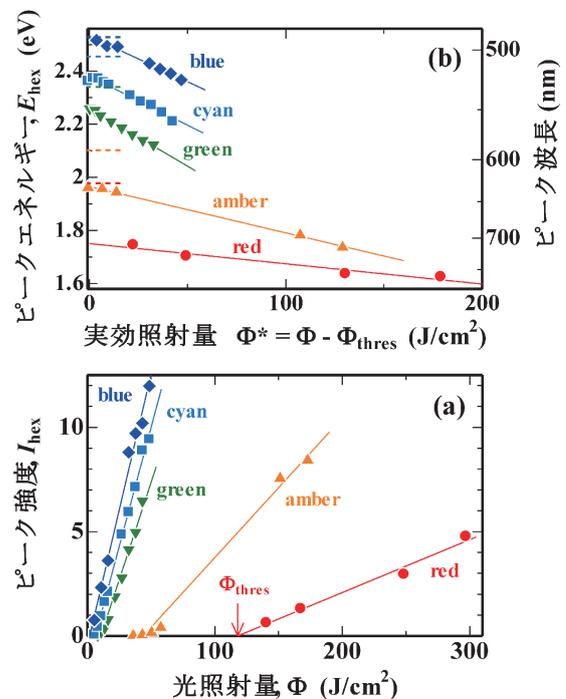


図5 (a)六角板銀ナノ粒子の局在プラズモン共鳴(LSPR)による吸光ピーク強度 I_{hex} の光照射量 Φ 依存性。(b)六角板銀ナノ粒子のLSPRによる吸光ピークのピークエネルギー E_{hex} の光照射量依存性。ここで、六角板銀ナノ粒子形成にはしきい値 Φ_{thres} が存在するので実効的照射量 $\Phi^* = \Phi - \Phi_{\text{thres}}$ に対する依存性として示す。左側縦軸付近の破線の位置は照射光エネルギー E_{irrad} の値を表す⁽⁶⁾。

たクエン酸銀を、超純水(比抵抗 18 M Ω cm 以上)にアンモニア水を添加することで溶解し、クエン酸銀水溶液(6.6 mM, このときのアンモニア濃度は0.13 M)を調整した。この水溶液に対して暗室中で高輝度単色発光ダイオード(公称スペクトル分布を図3(b)に示す)を用い、異なる光エネルギー E_{irrad} にて単色光照射を行った。なお、実験の詳細について

は参考文献(6)を参照されたし。

図3(a)に異なる E_{irrad} の単色光を照射したクエン酸銀水溶液の吸光度スペクトルを示す。紫外光照射 ($E_{\text{irrad}}=3.4 \text{ eV}$) 後において 3.05 eV に見られる吸光ピークは球形銀ナノ粒子によるものであり、TEM 観察からは約 8 nm 径の球形銀ナノ粒子の形成を確認している。

青色 ($E_{\text{irrad}}=2.64 \text{ eV}$)～赤色 ($E_{\text{irrad}}=1.98 \text{ eV}$) 光照射したクエン酸銀水溶液において、最も強い吸光は $2.4\sim 1.6 \text{ eV}$ に現れており、また E_{irrad} の低下に伴って吸光ピークは低エネルギーシフトしていることが分かる。可視光照射したクエン酸銀水溶液中の銀ナノ粒子の形態を確認するために TEM 観察した例を図4に示す。主たる生成物は六角板状のナノ粒子であり、また E_{irrad} が低い場合ほど辺長は大きくなっている。 E_{irrad} の低下に伴って辺長が減少する傾向は SMPC 法での六角(あるいは三角)板銀ナノ粒子形成の場合でも同様に観察されており⁽⁷⁾、また $1.68\sim 2.80 \text{ eV}$ のエネルギー範囲の可視光照射で三角(六角)板銀ナノ粒子が形成されると報告されている⁽⁸⁾。ちなみに、銀イオンの還元速度が速くなると六角よりも三角板粒子が形成されやすいとの報告もある⁽⁹⁾。一方、TEM 観察結果から六角板ナノ粒子の厚さを見積もってみると、辺長によらず約 8 nm とほぼ同じ値であった。クエン酸を用いた SMPC 法で作製された三角(六角)板銀ナノ粒子に対しても、 10 nm 程度と同様な板厚が報告されている⁽³⁾⁽¹⁰⁾。

図3(b)で $E_{\text{irrad}} < 2.64 \text{ eV}$ にて光照射後での吸光スペクトルを比較すると、光照射量当たりの吸光ピーク強度が E_{irrad} の低下とともに小さくなっている。そこで六角板銀ナノ粒子による吸光ピークをガウス関数でフィットし、そのピーク位置 E_{hex} および強度 I_{hex} を光照射量 Φ に対する依存性として示したのが図5(a)および(b)である。図5(b)から、六角板銀ナノ粒子の LSPR による吸光ピークが観測され始めるまでにはしきい値 Φ_{thres} が存在し、その値は E_{irrad} の低下とともに増大すること、また Φ_{thres} 以上で単位照射量当たりの I_{hex} 成長率は E_{irrad} の低下とともに減少することが分かる。一方、図5(a)からは、 Φ_{thres} に外掃した E_{hex} は E_{irrad} にほぼ等しい、すなわち照射光で LSPR が励起されるようなサイズの六角板銀ナノ粒子が Φ_{thres} で形成され始めると推測される。

3. 六角板銀ナノ粒子形成における光の役割

図5(b)に示されるように、あるしきい値 Φ_{thres} を超えてから六角板状銀ナノ粒子が形成さ始めることは、何らかの前駆状態(前駆体)が存在することを示唆する。 E_{irrad} の低下に伴い六角板辺長は増大するがその厚さは約 8 nm とほぼ一定であること、また形成直後での六角板銀ナノ粒子の LSPR エネルギーは E_{irrad} にほぼ等しいことから、 Φ_{thres} 未満で形成される前駆体が六角板面方向に沿って優先成長(あるいは合体)していることが予想される。ここで、SMPC 法で作製された三角(あるいは六角)板銀ナノ粒子の詳しい TEM 観察からは FCC 構造の(111)面が板面に平行となっていること

が報告されており、クエン酸の(111)面に対する強い保護作用の重要性が指摘されている⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。

Φ_{thres} 未満での光照射では吸光はほとんど見られないので、その領域でのクエン酸銀水溶液の状態変化について調べるために光照射中その場 X 線小角散乱の実験を進めている。予備的に行った光照射したクエン酸銀水溶液に対する X 線小角散乱実験では、 Φ_{thres} 以上照射した水溶液試料では六角板ナノ粒子の形成およびその数密度増大を示唆する散乱成分が小角領域に観測された。一方、 Φ_{thres} 以下では六角板や球形の銀ナノ粒子の形成を示す散乱成分は現時点で観測できていない。 Φ_{thres} 以下で銀イオンの還元は進んでいると思われるが、明確な金属ナノ粒子状態では存在していない可能性が考えられる。

4. 光励起場を使ったナノ粒子形成技術の応用・発展—形状と大きさの独立制御によるナノ粒子の形態制御

以上に述べたことを踏まえ、六角板銀ナノ粒子の形成機構のモデルを図6に示す。 Φ_{thres} 以下の状態では(111)面保護基として働くクエン酸により六角(あるいは三角)板状となる前駆体が形成される。 Φ_{thres} になると照射光による LSPR 励起が起こる大きさまで成長あるいは集積することでサイズ選択的な六角板銀ナノ粒子が形成される、すなわち照射光による LSPR 励起という“光励起場”効果がサイズ決定に重要な役割を担っていると考えられる。

図6のモデルにおいて、前駆体の形状(状態)や光励起場効果の詳細については具体的にはまだまだ不明な点が多い。多くの報告例がある SMPC 法による場合でも、その実験条件で異なる最終的なナノ粒子の形状が報告されており、例えば E_{irrad} によりロッド状あるいは十二面体の銀ナノ粒子が形成されている⁽¹³⁾。前駆体状態や光励起場効果の詳細がより明らかにできれば、光を使った金属ナノ粒子の形態制御の道がより大きく開けると期待される。

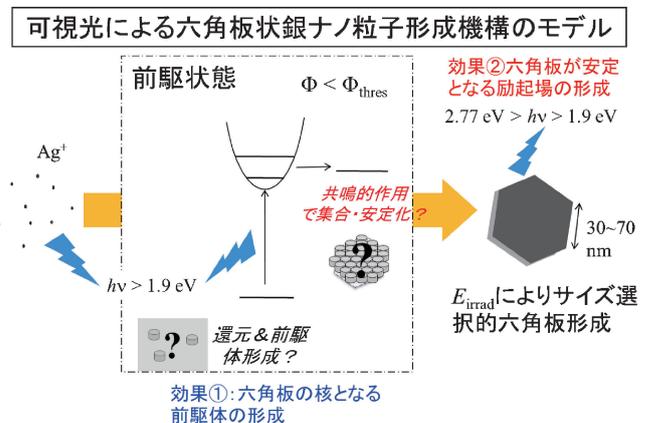


図6 クエン酸銀水溶液の単色可視光照射によりサイズ選択的に六角板銀ナノ粒子が形成される機構に対するモデル。

本研究を行うに当たり，佐藤恵理さん，千葉晋平君，東侑記君，丁玉鎮君，前田芳孝君，大村悟君，橋口和弘君らの研究室卒業生や在學生が実験に協力し推進してくれました。また，筑波大学名誉教授 水林博先生からは有益なご助言をいただきました。さらに，筑波大学数理物質系木塚徳志教授，物質・材料研究機構兼筑波大学大学院数理物質科学研究科宝野和博教授には電子顕微鏡観察，高エネルギー研究開発機構清水伸隆博士，高木秀彰博士にはX線小角散乱測定に関して多大なご協力をいただきました。ここに感謝いたします。

文 献

(1) 佐藤勝昭：金色の石に魅せられて，裳華房，(1990)。
 (2) K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao and G. C. Schatz: *J. Phys. Chem. B*, **107**(2003), 668.
 (3) A. Callegari, D. Tontì and M. Chergui: *NanoLett.*, **3**(2003), 1565.
 (4) R. Jin, Y. W. Cao, C. A. Mirkin, K. L. Kelly, G. C. Schatz and J. G. Zheng: *Science*, **294**(2001), 1901.
 (5) G. Frens: *Nature Phys. Sci.*, **241**(1973), 20.
 (6) H. Tanimoto, S. Omura and Y. Maeda: *J. Phys. Chem. C*, **116**

(2021), 15819.

(7) T. Huang and X.-H. N. Xu: *J. Mater. Chem.*, **20**(2010), 9867.
 (8) R. Jin, Y. C. Cao, E. Hao, G. S. Métraux, G. C. Schatz and C. A. Mirkin: *Nature*, **425**(2003), 487.
 (9) Y. Xiong and Y. Xia: *Adv. Mater.*, **19**(2007), 3385.
 (10) V. Bastys, I. Pastoriza-Santos, B. Rodríguez-González, R. Vaisnoras and L. M. Liz-Marzán: *Adv. Funct. Mater.*, **16**(2006), 766.
 (11) X. Wu, P. L. Redmond, H. Liu, Y. Chen, M. Steigerwald and L. J. Brus: *Am. Chem. Soc.*, **130**(2008), 9500.
 (12) C. Xue, G. S. Métraux, J. E. Millstone and C. A. Mirkin: *J. Am. Chem. Soc.*, **130**(2008), 8337.
 (13) K. G. Stamplecoskie and J. C. Scaiano: *J. Am. Chem. Soc.*, **132**(2010), 1825.



谷本久典

★★★★★★★★★★★★★★★★★★
 1990年3月 大阪大学大学院基礎工学研究科博士課程修了 工学博士
 1990年4月 筑波大学物質工学系 助手
 2004年1月 同 助教授
 2011年4月-現職
 専門分野：格子欠陥・ナノ構造材料
 ◎金属を中心としたナノ構造材料(薄膜・多層膜，ナノ結晶材料，非晶質合金など)の構造と物性に関する研究に従事。
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★