

光照射による PVP 保護 Ag 三角形プレートの生成と結晶成長

(中大理工) ○村山美乃, 内田祐貴, 田中秀樹

【序】 ナノスケールの物質は、大きさや形状に依存した物性を示すことが知られている。特に、数十から数百ナノメートルの金属ナノ結晶では、露出表面の特異性や特定の結晶方位に由来する光学特性を示す多角形プレートやロッド、ワイヤーなどの異方性構造体が盛んに研究されている。これらの異方性構造体ではその形状だけでなく、結晶の成長面や局所構造などを明らかにすることが重要である。本研究では脱気雰囲気下、硝酸銀とポリビニルピロリドン(PVP)のエタノール溶液へ光照射することによって PVP 保護 Ag 三角形プレートの生成を試みた。得られた Ag ナノ結晶の形状および結晶構造を電子顕微鏡観察した。また、Ag K-edge X 線吸収微細構造 (XAFS)により Ag の局所構造を評価した。さらに、紫外可視吸収分光法により光学特性を評価し、Ag 局所構造と光学特性の時間変化から結晶成長過程についても検討した。

【実験】 AgNO₃ エタノール溶液に PVP を加えてよく混合した後、凍結脱気し、500 W 超高压水銀ランプを用いて室温で光照射した。光照射開始から一定時間経過毎のコロイド溶液をコロジオン膜付 Cu グリッド上に乾燥させ、電界放出型 SEM と TEM により観察した。また、同様のコロイド溶液をセル長が 400 mm の光学セルへ入れ、KEK PF-AR のビームライン NW-10A にて透過法により Ag K-edge XAFS を測定した (課題番号 ; 2007G700)。解析には REX2000 (リガク)を用いた。

【結果と考察】 図 1(a)に 42 時間光照射後に得られたコロイド溶液中のナノ結晶の STEM 観察明視野透過像を示す。主に形状がほぼ正三角形で一辺の長さが 100 nm 程度の三角形ナノ結晶が見られた。また、図 1 (b)に 28° 傾斜させて観察した SEM 像を示す。平滑な表面と結晶の厚みに相当する段差が見てとれる。このことから、得られた三角形ナノ結晶はプレート状であることが分かった。また、観察の傾斜角度を考慮すると、三角形ナノプレートの厚みは約 9 nm と見積もられた。図 1 (c)に三角形プレート面に垂直方向から観察した高分解能 TEM 像を示す。結晶格子縞が観察され、格子面間隔は 0.25 nm であった。さらに、

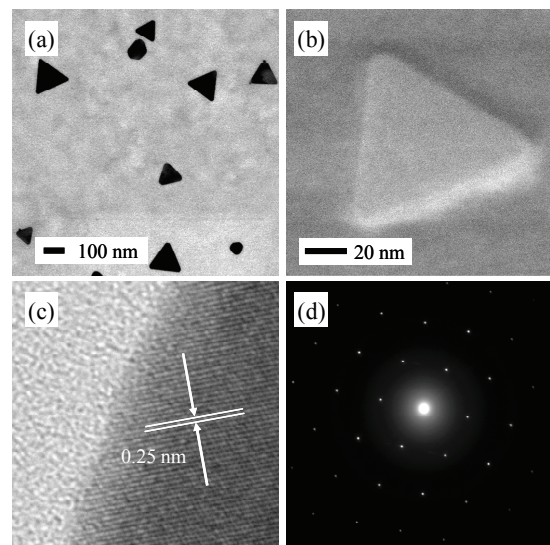


図 1. PVP 保護 Ag ナノ結晶の電子顕微鏡像 ; (a) STEM 明視野透過像、(b) SEM 像、(c) HRTEM 像、(d) 電子線回折像

図 1 (d)に電子線回折像を示す。6 回対称の回折スポットが観測されている。これらの結果から、三角形ナノプレートは fcc 構造の金属 Ag が{111}面方向に結晶成長しているものと考えられる。

図 2 に照射 12 時間後のコロイド溶液と金属 Ag 箔の Ag K-edge EXAFS 振動をフーリエ変換したスペクトルを示す。0.23 nm から 0.31 nm にみられるコロイド溶液のピークは、金属 Ag 箔の第一近接 Ag-Ag 結合に由来するピークとよく一致している。このことから、コロイド溶液中の Ag ナノ結晶は、fcc 構造の金属 Ag と同じ局所構造であるといえる。この結果は、fcc 構造の金属 Ag に帰属した高分解能 TEM 観察の結果とも一致している。

表 1 に、金属 Ag 箔を参照試料として Ag-Ag 結合をカーブフィッティングした結果の照射時間依存性を示す。照射時間が長くなるにしたがって Ag-Ag 結合配位数が増加している。照射時間が 4 時間のときの 9 配位からは、主に約 2 nm の小さい Ag 金属ナノ粒子が生成したと見積もられた。一方、12 時間後には金属 Ag 箔と同じ 12 配位であり、数十 nm の金属 Ag 結晶へ成長したと考えられる。照射 3 時間後の試料の STEM 像では、主に 2-3 nm 程度の粒子が生成していることが確認された。また、照射 7 時間後には小さい Ag 金属ナノ粒子のほかに、数十 nm の球形、および三角形結晶が観察され、さらに 12 時間後では 60 nm 程度の三角形ナノプレートが観察された。

コロイド溶液の色は、照射直後に無色透明から黄色へと変化を始め、紫外可視吸収スペクトルで 410 nm に吸収が現れた。約 6 時間経過後からは徐々に青色へと変化し、600 nm から 800 nm にブロードな吸収が現れるのに伴って、410 nm の吸収が減少した。410 nm の吸収は球形 Ag ナノ粒子、600 nm から 800 nm の吸収はプレート状 Ag ナノ結晶の表面プラズモン共鳴に由来する。また、溶液中の Ag⁺イオンを NaCl 水溶液と K₂CrO₄ 水溶液を用いた比色分析（モール法）により検出したところ、照射開始から 4 時間後にはクロム酸銀の赤褐色沈殿がみられなくなり、Ag⁺イオンが還元されていることが確認された。また、照射後の溶液をガスクロマトグラフにより分析したところ、CH₃CHO の生成がみられた。

以上のことから、照射開始から 4 時間で Ag⁺イオンがエタノール中の光誘起還元によって直径が 2-3 nm の球形金属 Ag ナノ粒子となり、その後はこれらの初期生成粒子同士が融合することで、三角形ナノプレートを形成することが明らかとなった。また、三角形ナノプレートの形成途中で照射を中断すると、結晶成長は進行しなくなることから、還元、結晶成長どちらの過程のも照射が必要であると考えられる。

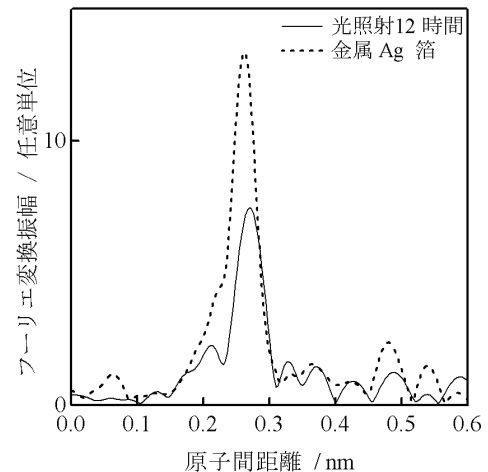


図 2. フーリエ変換した PVP 保護 Ag ナノ結晶と金属 Ag 箔の Ag K-edge EXAFS 振動

表 1 PVP 保護 Ag ナノ結晶の Ag-Ag 結合カーブフィッティング結果の照射時間依存性と参照試料のパラメーター

照射時間 / 時間	N^1	r^2 / nm	dE^3 / eV	σ^4 / nm
4	9	0.292	4.7	0.0095
8	11	0.292	6.8	0.0082
12	12	0.292	5.2	0.0083
Ag 箔	12	0.292	0	0.0060

¹結合配位数、²結合距離、³参照試料と解析試料の吸収端エネルギー差、⁴Debye-Waller 因子