16p-C5-8

銀ナノ粒子の安定性—銀塩写真からプラズモニクスへ

Stability of Ag Nanoparticles – from AgX Photography to Plasmonics

日本写真学会[1]，東京工芸大工[2]　○谷　忠昭[1]，内田　孝幸[2]

Soc. Photogr. Imag. Jpn.[1], Tokyo Polytech. Univ.[2],　°Tadaaki Tani[1], Takayuki Uchida[2]

E-mail: tadaakitani@mbr.nifty.com

１．　緒言

有機エレクトロニクスで興味ある現象を引き起こす銀ナノ粒子は金ナノ粒子に比べて効果が強いが、安定性が低い。一方銀塩写真では銀ナノ粒子を大気中で長期間安定に使用している[1]。本研究では銀ナノ粒子の安定性を支配する因子を種々の角度から分析した。

２．　試料と実験

金属の表面分析と仕事関数の測定には XPS と UPS および大気中光電子収量分光（PYSA）を用いた。銀ナノ粒子と媒体の酸化還元電位（Fermi 準位に相当）を電気化学的に測定した。

３．　銀塩写真での銀ナノ粒子の安定性

酸化還元電位の測定値は銀ナノ粒子がサイズ減少とともに酸化されやすくなることを示した。それにも拘らず銀数原子からなる潜像中心が安定である理由は、電子構造の離散性や久保効果に由来し、正のキンク位に形成されて一層酸化され難くなるためと分析した。

銀塩写真では銀ナノ粒子はゼラチンに囲まれている[1]。ゼラチンは銀ナノ粒子の表面エネルギーを減少させてサイズの減少に伴う酸化されやすさを軽減した。ゼラチンは水溶液での酸化還元電位が pH によって銀の酸化領域 (>400mV vs. SCE) から還元領域 (< - 100 mV vs. SCE) まで変化し、ゼラチン膜の Fermi 準位を広い範囲で変えられることを示した。

４．銀ナノ粒子の電子構造と安定性

大気暴露で速やかに酸化被膜を形成する Al と安定な Au および Pt と対比して Ag の表面状態の経時変化を XPS で調べ、コンタミ炭素被膜形成は進行するが酸化被膜は形成されないことを確認した。UPS および PYSA による Ag、Au および Pt 表面の電子構造を Fig.1 に示す。三者の仕事関数は超高真空中では大きく異なるが大気中での差は小さく、これらの Fermi 準位は吸着した大気成分にピン止めされていた。その結果 Au と Pt の表面では電子過剰だが、Ag の表面では電子不足で一部が銀イオンとなり、劣化の切っ掛けとなる状態が形成されていることが分かった。当日は銀の電子状態に対するゼラチンの効果などを紹介し、銀塩写真での銀ナノ粒子の安定性の由来を考察する。

【参考文献】1. T. Tani, “Photographic Science: Advances in Nanoparticles, J-Aggregates, Dye sensitization and Organic Devices”, Oxford Univ. Press, 2011.

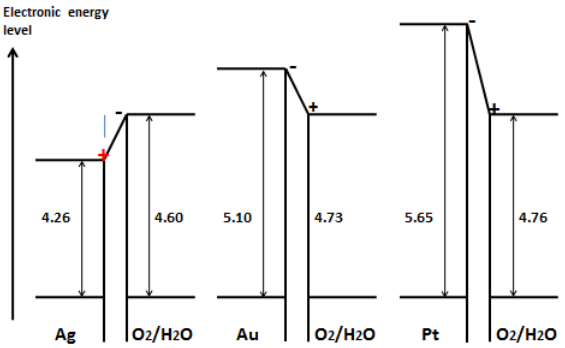

Figure 1. Electronic structures of the surfaces of Ag, Au, and Pt in contact with atmosphere and dipoles formed on the surfaces.

© 2013 年　応用物理学会