

大気中の貴金属ナノ粒子の電子構造と安定性へのゼラチン被膜の効果

Effect of Gelatin Membrane on Electronic Structure and Stability of Noble Metal

Nanoparticles in Ambient Atmosphere

日本写真学会フェロー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 Tani¹, Takayuki Uchida²

E-mail: tadaakitani@mbr.nifty.com

1. Ag ナノ粒子は写真感光材料ではゼラチンを媒体とし大気中で極めて長期間安定に使用できるが、プラズモニクスなどでは酸化に起因する劣化が起りやすいとして敬遠されがちである。両者の差を把握するため大気中の貴金属表面の電子構造を基に Ag 表面の電子構造に対するゼラチン被膜の影響を大気中光電子収量分光 (PESA) とケルビン・プローブ (KP) 法を用いて調べてきた[1]。

超高真空中の高純度 Ag、Au および Pt の仕事関数はそれぞれ 4.26, 5.10 および 5.65eV であるが、大気中では 4.71, 4.73 および 4.76eV であった。すなわち大気成分を含む汚染ハイドロカーボン (HC) 層に被覆され、Au と Pt の表面は電子過剰であるが Ag 表面は電子不足であって劣化しやすい状態であることが分かった。

写真感光材料の Ag ナノ粒子の酸化還元はゼラチン水溶液の酸化還元電位 (pH 毎に 59mV 減少) と銀電位 (pAg 毎に 59mV 減少) に依存し、pH と pAg を基に広い範囲で調整できる。ゼラチンを塗布した Ag 薄膜の電子構造も、pH 毎に 59meV づつフェルミ準位 (KP 法) が浅くなりイオン化エネルギー (PESA 法) が減少した。これらの物性の pH 依存性から、ゼラチン薄膜の特徴が水溶液の特性を維持して pH など を基に銀ナノ粒子の酸化還元を広い範囲で制御できることであることが分かった。

2. 今回は銀ナノ粒子を安定化する効果が弱い

PVA で同様の実験を行ったところ、PVA を被覆した Ag のフェルミ準位とイオン化エネルギーはばらつきが大きく pH 依存性は見られなかった。PVA は酸化還元的には緩衝能が欠如し Ag を安定化できないことを示していた。

ゼラチン被覆 Ag 薄膜のフェルミ準位とイオン化エネルギーは pAg に依存しなかった。銀イオンの吸着は Ag 薄膜のフェルミ準位を低くするが、ゼラチン被膜のフェルミ準位にピン止めされることにより Ag 表面は電子過剰となり酸化されにくくなることが分かった。

3. 総じて、種々の貴金属のフェルミ準位は Fig.1 に図解するように大気成分を含む被膜にピン止めされた状態にあるものと考えられる。

【参考文献】 [1] T. Tani, J. Soc. Photogr. Imag. Jpn., 76, 453 (2013)

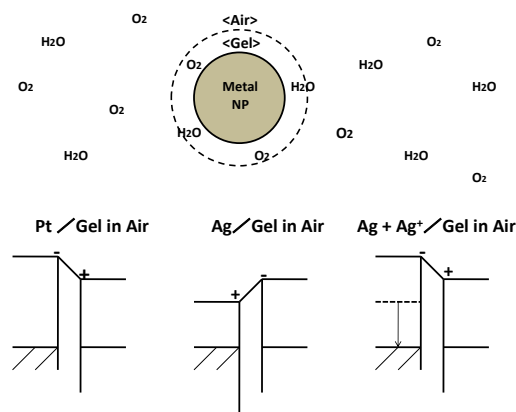


Figure 1. Illustration showing the proposed model for the electronic structures of the noble metal nanoparticles with gelatin membrane in air.