

## 銀ナノ粒子の安定性：銀塩写真の視点からの検討

### Study on Stability of Ag Nanoparticles in Light of Silver Halide Photography

日本写真学会<sup>1</sup>, 東京工芸大<sup>2</sup> ○谷 忠昭<sup>1</sup>, (M1)菅 亮太<sup>2</sup>, (M1)山野侑香<sup>2</sup>, 内田孝幸<sup>2</sup>

Soc. Photogr. Imaging Jpn.<sup>1</sup>, Tokyo Polytech. Univ.<sup>2</sup>, °Tadaaki Tani<sup>1</sup>, Ryota Kan<sup>2</sup>, Yuka Yamano<sup>2</sup>,

Takayuki Uchida<sup>2</sup>

E-mail: [tadaakitani@mbr.nifty.com](mailto:tadaakitani@mbr.nifty.com)

#### 1. はじめに

銀ナノ粒子はプラズモニック効果が大きいにもかかわらず安定性への懸念から敬遠されている。銀塩写真では銀ナノ粒子が大気中で長期間安定に使用されているので、両者の差異の原因を調べることにした。

銀塩写真には、ハロゲン化銀 (AgX) ナノ粒子の光分解で粒子表面に銀クラスター (最小 4 原子、潜像中心と呼ばれる) が形成され、潜像中心の触媒作用で AgX 粒子が還元されて現像銀が形成される[1]。潜像中心は寿命が~10 年であり、酸化により劣化する (機構 A)。現像銀は寿命が~500 年であり、酸化で生成した銀イオンが拡散し別の場所で再び銀ナノ粒子を形成することにより劣化する (機構 B)。

#### 2. 試料と実験

実験には銀薄膜 (平均 30nm 厚で銀ナノ粒子の集合状態) を用いた。状態分析には XPS に Ar エッチングを併用した。電子構造は大気中光電子収量分光 (PYSA) を用いて測定した。

#### 3. 劣化機構 A に関する結果と考察

Ag の本来の仕事関数は~4.3eV であるが、大気中では~4.8eV となる。Ag<sub>2</sub>O は生成しないが、電子移動が Ag から被膜 (コンタミ炭化水素、ゼラチンなど) へと起こり、前者のフェルミ準位が後者にピン止めされた状態で止まっていた。劣化を抑制するには、pH を上げることに

よりゼラチンのフェルミ準位を高め[2]、あるいは、Ag 原子の一つを Au 原子に置換してクラスターのフェルミ準位を下げるのが有効であった。TAI (PMT) は SAM を形成して潜像中心を安定化 (劣化) させるが、PYSA の測定により Ag の仕事関数を大きく (小さく) することを見出し、SAM の永久双極子の外側を負にすることにより劣化を防止する指針を得た。

#### 4. 劣化機構 B に関する結果と考察

ガラス基板上に Ag (30nm) を蒸着しゼラチン (100nm) を塗布したところ、ゼラチン表面に Ag 原子 (バルク & ナノ粒子) を観測した。ゼラチンを一皮剥ぐとバルク Ag は消失し、対応してナノ粒子が増加したことからゼラチンの保護コロイド性を確認した。ゼラチン/銀界面で生成した銀イオンが拡散し再び Ag ナノ粒子を形成するのはゼラチン表面近傍であることが分かった。これは、ゼラチンの分極による生成初期のナノ粒子のイオン化 (すなわち劣化) の促進が表面近傍で弱くなったためと考えられる。機構 B へはゼラチン中の銀イオンの拡散の寄与が大きい。銀塩写真では銀イオンと超難溶性銀塩を形成するメルカプト化合物 (PMT は一例) の添加が機構 B を抑制した。  
<参考文献> [1] T. Tani, "Silver Nanoparticles: from Silver Halide Photography to Plasmonics", Oxford Univ. Press, 2015. [2] T. Tani, T. Uchida, JJAP, 54, 065001 (2015).