

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 14 日現在

機関番号：14701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04888

研究課題名(和文) ナノ粒子における銀の自己拡散と粒子構造変化

研究課題名(英文) Silver self-diffusion in nanoparticle and nanostructure transformation

研究代表者

門 晋平 (Kado, Shinpei)

和歌山大学・システム工学部・助教

研究者番号：10423253

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：水素化ホウ素ナトリウムを用いるチオシアン酸銀ナノ粒子の還元による中空銀ナノシェル生成とその後の粒子構造変化の過程を、in situ時間分解消光スペクトル測定により調べた。スペクトルの時間変化の速度論的解析を行って生成と粒子構造変化の速度論を明らかにした。そして、速度論的パラメータに及ぼす要因を明らかにし、離散双極子近似計算によって実験で観測されたスペクトル変化のシミュレーションを行った。さらに、反応条件によって中空ポーラスナノシェルとデンドライト状銀ナノ粒子が合成されることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ナノ粒子は、さまざまな分野で利用され、ナノメートルスケールの粒子サイズに由来する特性に関する研究が活発である。粒子合成法の進歩によって、さまざまな形状・構造のナノ粒子が合成できるようになっており、応用分野によってはナノ粒子の形状・構造の安定性が問題となる。本研究では、中空銀ナノ粒子における自発的な構造変化過程を初めて観測・解析し、それに及ぼす因子を明らかにした。この知見は特殊なナノ粒子の安定性の向上に対する技術開発にも応用することが期待できる。

研究成果の概要(英文)：The hollow silver nanoshell formation based on reduction of silver thiocyanate nanoparticle with sodium borohydride and its transformation were investigated by in situ time-resolved extinction spectroscopy. On the basis of analyses of the observed time-course changes of the extinction spectra, the kinetic parameters of the reactions were determined. The reaction conditions that affect the kinetics of the nanoshell formation and transformation were examined. In order to simulate the observed spectral changes, discrete dipole approximation method was used to calculate the extinction spectra changes. Moreover, it was found that hollow porous silver nanoshell and dendrite-like silver nanoparticle were formed by controlling the reaction conditions.

研究分野：プラズモニクス

キーワード：銀ナノ粒子 中空銀ナノシェル 構造変化 曲率駆動表面拡散 局在表面プラズモン共鳴 速度論的解析 ポーラスナノシェル デンドライト状銀ナノ粒子

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) 金や銀のナノ粒子は、局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) を示すことから、物理・化学、バイオ、分析、センサー等の幅広い分野で注目される材料のひとつである。銀ナノ粒子は特に、その誘電関数の特徴により、可視から近赤外までの幅広い波長領域にわたって強い LSPR を示すと期待されるため、有望なプラズモニックナノ粒子のひとつとされる。一方で、銀は酸化や腐食が起こりやすいことから、応用分野によっては安定性が大きな問題となる。

(2) 銀の化学的不安定性やそれに由来する形状・構造的不安定性の問題を解決するために、銀ナノ粒子を安定化する方法が研究されてきた。それらの例としては、銀ナノプリズム (正三角形の板状ナノ粒子) を別の金属 (金や白金等) で被覆するといったものがあるが、銀ナノ粒子の不安定性の原因やそれに関連づけた安定性向上の手法はほとんど研究されていない。

(3) 研究代表者らが以前にその簡便合成法を見出した中空銀ナノシェルの研究において、ナノシェル構造に由来する特徴的な LSPR 由来の消光スペクトルの時間変化が観測された。このスペクトル変化は、中空ナノシェルの自発的なナノ構造変化に由来すると考えられ、ナノスケールの寸法の銀の構造変化が分光的に捉えられたことを示唆する。この現象の観測に基づいて、粒子構造変化の過程を詳細に調べることができれば、銀ナノ粒子における構造変化とその駆動力を明らかにできると考えられた。そして、その知見は銀ナノ粒子の不安定性の理解や安定化の開発研究に寄与すると予想された。

2. 研究の目的

(1) 難溶性銀塩であるチオシアン酸銀のナノ粒子を還元することで生成する中空銀ナノシェルの構造変化の過程について速度論的解析を行う。反応過程の追跡は、*in situ* 時間分解スペクトル測定により行う。そして、中空銀ナノシェルが示す LSPR 由来の特徴的な消光スペクトルの時間変化を解析する。ナノ粒子の構造や形状の観察を行って、スペクトル変化との対応を調べ、スペクトル変化の原因とその過程で何が起きているかを明らかにする。中空銀ナノシェルの合成条件を変えることで、それらが構造変化の過程に及ぼす影響を調べる。このため、構造変化の過程に加えて、中空銀ナノシェルの生成過程についても速度論的解析を行う。実験で確認されたナノ構造の生成と変形の過程をもとに数値計算シミュレーションを検討する。これらの知見を総合することによって、ナノスケールにおける銀の構造変化をモデル化し、自己拡散係数の算出の可能性を検討する。

3. 研究の方法

(1) 中空銀ナノシェルの合成反応を石英セル中で行い、時間分解スペクトル測定を行った (図 1)。基本的な反応条件は先行研究[1]を参考に設定し、試薬水溶液の添加はマイクロピペットにより行った。重水素ハロゲンランプからの光をファイバで石英セルへ導き、ファイバを介して透過光を分光器に入れた。セルホルダーを恒温槽と接続して温度を制御し、セルの温度を熱電対で確認した。観測された一連の消光スペクトルを、ナノシェルの生成過程と構造変化過程の 2 つに分け、それぞれの速度論的解析を行った。中空銀ナノシェルの対称双極子モード LSPR 由来のピーク波長における消光度の時間変化を解析した。ナノ粒子の生成・成長のモデル[2]と解析に用いる反応速度式を種々検討した結果、実験結果を最もうまく説明できたのは、生成過程は Finke-Watzky モデル[3]であり、構造変化過程は 2 段階逐次反応速度式であった。速度定数の温度依存性から各過程の活性化エネルギーの見積を試みた。

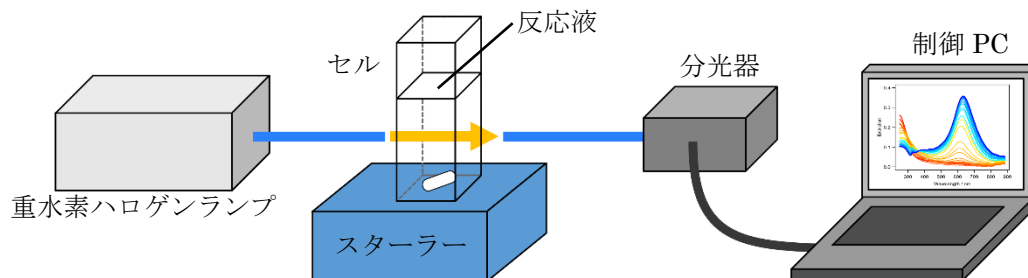


図 1 時間分解消光スペクトルの測定系の模式図

(2) デンドライト状銀ナノ粒子の合成反応の時間分解スペクトル測定は、前述の中空銀ナノシェルと同じ測定系を用いた。反応の開始は、シリンジポンプを用いて試薬水溶液を添加することにより行った。添加する溶液の量と添加速度をシリンジポンプで厳密に制御した。

(3) 生成したナノ粒子のサイズや形状・構造を確認するために、透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察を行った。ナノ粒子の構造を維持させるために、粒子の分散液に水溶性チオール (L-シス

テイン) を粒子表面保護剤として添加した。TEM 像の解析に ImageJ を用いた。

(4) 銀ナノ粒子の消光スペクトルを計算するために、離散双極子近似 (DDA) に基づくシミュレーションを行った。計算ソフトウェアとして DDSCAT (ver. 7.3) [4,5] を用い、銀の誘電関数は文献値[6,7]を用いた。離散双極子のサイズを 0.5 または 1 nm として計算モデルを作成した。媒体屈折率は 1.335 に設定した。球対称の粒子の場合は 1 つの偏光方向で計算し、そうでない場合は互いに垂直の 2 つの偏光方向でも計算した。粒子の分極や電場分布を確認するために、近接場の計算を行った。

4. 研究成果

(1) *in situ* 時間分解消光スペクトルの測定と速度論的解析を行った。生成の速度論が Finke-Watzky モデルで説明できることを明らかにし、速度定数を決定できた。一方、粒子構造変化の速度論は 2 段階の一次反応速度式でうまくフィットできることを明らかにし、各段階の速度定数を決定することができた。反応条件が及ぼす影響を調べた結果、前駆体合成時のチオシアン酸イオンおよび還元剤とともに添加するチオシアン酸イオンの濃度に速度論的パラメータが依存することがわかった。チオシアン酸イオン濃度が高いほど、ナノシェル生成の反応速度が低下し、そして、一定以上の濃度ではナノシェルが生成しないことが明らかになった。チオシアン酸銀の酸化還元電位がチオシアン酸イオン濃度に依存することとチオシアン酸銀の錯イオン化で説明できると思われた。また、チオシアン酸イオン濃度が高いほど、生成する粒子の対称双極子モード LSPR ピークがレッドシフトすることが明らかになった。そして、この LSPR シフトは粒子サイズが大きくシェル厚が薄いナノシェルに由来することが TEM 観察から示唆された。

(2) ナノシェルの生成過程は、Finke-Watzky モデルで説明できたことから、前駆体のチオシアン酸銀ナノ粒子の還元ともなう銀クラスターの形成と、クラスターを触媒とする自己触媒的成長反応であると解釈された。このことを確かめるために、消光スペクトルの時間変化を詳しく調べたところ、初期段階では、前駆体の還元反応ともなう、チオシアン酸銀由来の紫外領域の吸収の低下が確認され、それと同時に銀クラスター由来と考えられる紫外領域の消光度の増加が認められた。さらに次の段階では、クラスター由来の消光度の減少と同時にナノシェルの消光度の増大が起こっていることがわかった。この一連の過程は、消光スペクトルの時間微分の 2 次元等高線プロットからも明確化できた。以上より、ナノシェル生成過程は図 2 のように模式的に示すことができる。銀クラスター形成を介した生成メカニズムに基づけば、中空銀ナノシェルのシェル壁は多結晶であって結晶粒界や欠陥等が存在する可能性があると思われ、粒子の TEM 観察の結果はそれと矛盾しないものであった。

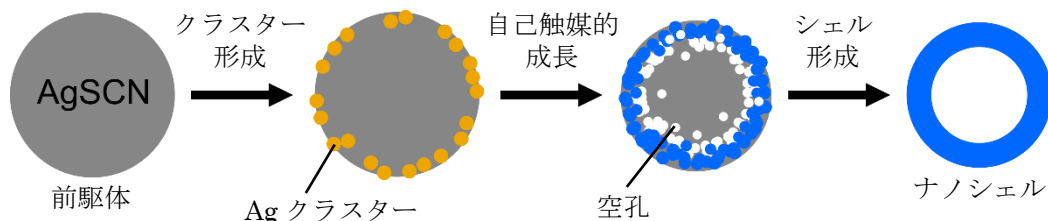


図 2 中空銀ナノシェルの生成機構の模式図

(3) 中空銀ナノシェルの構造変化は、速度論的解析により 2 段階の逐次反応と考えられた。構造変化の最終生成物が中実の銀ナノ粒子であることが、消光スペクトル測定と粒子の TEM 観察からわかった。中空粒子が中実化するのには、表面積を最小にする過程 (粒子の体積が一定のもとで内表面が失われる過程) として説明できる。中空銀ナノシェルが中実化するには、空洞が粒子の外へ出ていく必要がある。速度論的解析で明らかになった 2 段階逐次反応から、中空ナノシェルが何らかの中間体ナノ構造を経て、中実ナノ粒子に変化していると予想された。そこで、2 つの段階がどのような過程であるのかを明らかにするために、各段階の完結する時点 (速度論的解析の結果に基づいて推定した時間) において、粒子表面保護剤を添加して粒子構造の変化を停止させ、得られた粒子を TEM で観察した。その結果、途中段階ではトーラス状のナノ構造体が確認された。このことから、ナノシェルの内表面が外表面とつながった構造体を介して粒子の中実化が進行することが強く示唆され、図 3 に示すような過程が浮かび上がった。

(4) 図 3 の過程について実験的に証拠を得ることは困難であると判断し、図に示したナノ粒子 (およびその関連のナノ構造) の計算モデルを構築して消光スペクトルのシミュレーションを行った。そして、計算のスペクトルと実験で観測されたスペクトルを比較した。その結果、計算と実験のスペクトルのおもな特徴が比較的よく対応することがわかった。このことから、中空から中実への構造変化が図 3 に示したような中間体を介して進行すると結論づけた。

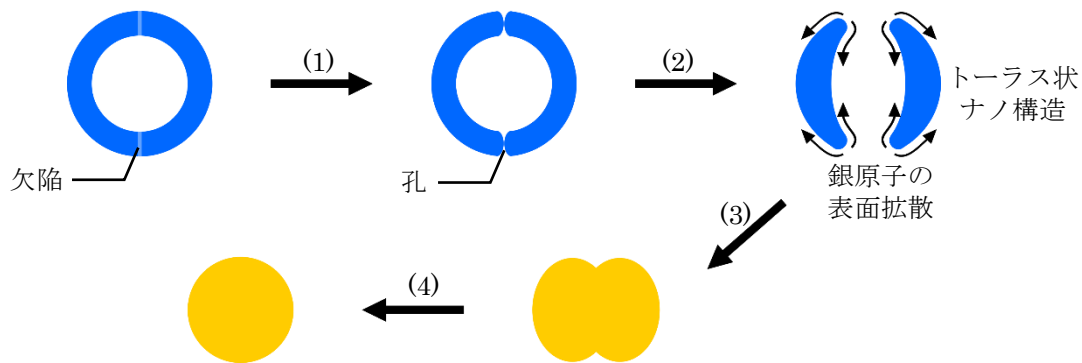


図3 曲率駆動表面拡散に基づく中空銀ナノシェル構造変化の模式図

- (1)シェル壁の欠陥を介して孔が形成。
- (2)曲率の違いにより銀原子が表面拡散し、粒子構造が変化。
- (3)原子の移動にともなって空洞が消失(構造変化により LSPR 波長がシフト)。
- (4)中実球状粒子への変形。

(5) 図3に示した一連の構造変化の過程は移動境界問題[8]とみなせ、ナノ粒子の曲率駆動表面拡散モデル[9]で説明できると考えた。その適用例として、金ナノロッドのレーザー誘起形状変化[9]が挙げられる。このモデルでは、粒子のもつ曲率の勾配が駆動力となって、粒子の構成原子(特に表面の原子)が移動することで、粒子構造(あるいは形状)が変化する。これを適用するとすれば、図3の過程を以下のように考察できる。すなわち、構造変化の始まりは、粒子の内表面と外表面に孔が形成することである(図3の(1))。孔の形成には、シェル壁に存在する欠陥(ピンホールや結晶粒界等)が関与していると考えられる。そして、内と外の表面がつながった構造ができると、孔の近傍において非常に大きな曲率勾配が生じる(図3の(2))。なぜなら、粒子の外表面は正の曲率であるのに対して、内表面は負の曲率[10]であるからである。この曲率の勾配が、構造変化の駆動力になっていると考えることができる。曲率勾配によって粒子表面の銀原子が空洞部分(内表面)を埋めるように移動していく(図3の(3))。実験で観測されたスペクトルでいえば、この過程は、対称双極子モード LSPR のピークが低下し、短波長側のピークが出現するところに対応する。粒子内での銀原子の移動によって、曲率勾配が徐々に緩和され、それともなると粒子の構造変化も緩やかになる。この過程で曲率勾配が完全に消失するのは、完全な中実球に変形する段階(図3の(4))であろうが、そこに至るには非常に長い時間を要すると予想される。以上の過程の原子レベルの描像として、銀の表面拡散過程をナノスケールでモデル化できれば、実験結果から自己拡散定数を見積もることも可能であると思われる。

(6) 前述したチオシアン酸イオンの効果が銀イオンとの相互作用に由来すると仮説を立て、同様の相互作用を示すハロゲン化物イオンの添加効果を調べた。その結果、還元剤とともに添加するハロゲン化物イオンの濃度によってナノシェルの生成と構造変化の両方が影響を受けることがわかった。チオシアン酸イオンの場合と同様に、生成は Finke-Watzky モデルで、構造変化は2段階一次速度式でそれぞれ説明できた。速度定数に及ぼす影響と LSPR 波長のレッドシフトについてもチオシアン酸イオンの場合と同様の傾向を示した。これらの結果から、銀とハロゲン化物イオンの相互作用が反応に影響を及ぼすことが明らかとなり、前述の仮説の正しさが示された。ヨウ化物イオンを添加した場合は、低濃度の場合において、ナノシェルの LSPR ピークの消光度の上昇が観測された。その機構は明確にはならなかったが、微量のヨウ化物イオンがナノシェルを安定化し、その生成を促進したと考えられた。

(7) 当初予期していなかったこととして、前駆体のチオシアン酸銀の還元反応条件を変更することで、中空銀ナノシェルとは異なるナノ構造体が見出された。いずれも前駆体の還元条件の影響を検討する中で見出された。ひとつは、複数の突起を有する(デンドライト状)銀ナノ粒子であり、塩基性条件下でアスコルビン酸を用いることで合成された。もうひとつは、中空ポーラス銀ナノシェルであり、水素化ホウ素ナトリウムで還元する際に、表面保護剤の L-システインの添加のタイミングを変えることで得られた。デンドライト状銀ナノ粒子は、2つの LSPR ピークを示し、長波長側のピークのみ波長が合成時の塩基性度に依存して可視から近赤外までレッドシフトした。レッドシフトの原因を明らかにするために、粒子の TEM 観察を行ったところ、粒子のもつ突起が長い(つまり、粒子形状異方性が高い)ほど、LSPR 波長がレッドシフトしていることがわかった。粒子の形状異方性と LSPR ピーク波長の関係について、複数の突起を持つ銀ナノ粒子モデルを用いた DDA 計算によるシミュレーションで検証した結果、長波長側の LSPR が突起の先端間での分極に帰属され、突起の先端間距離が長いものほど、よりレッドシフトすることが確かめられた。また、デンドライト状銀ナノ粒子の生成に対する反応条件の影響を検討するとともに、生成時の時間分解消光スペクトル測定を試みた。

(8) 一方、中空ポーラス銀ナノシェルについては、TEM 観察によりシェル壁に多数の孔が存在することがシェルの像コントラストから確かめられ、消光スペクトル測定により非常にブロードなピークが観測された。ポーラスシェル構造と消光スペクトルの対応について、孔あきの中空銀ナノシェルのモデルを使った DDA 計算に基づいて検討した結果、孔が少ない場合は、中空銀ナノシェルと大差ないスペクトルであったが、孔が多数になると、ピークがブロードになることがわかった。実験で観測されたピークのブロードさは、粒子個々のナノポーラス構造にばらつきがあることも寄与していると考えられた。興味深いのは、同一の前駆体（チオシアン酸銀）から複数のユニークな銀ナノ構造が合成できたことである。これらの結果から、反応条件（用いる還元剤や試薬の添加のタイミング等）の制御によって生成する銀ナノ構造が比較的簡単に制御できる可能性が示唆された。これらのナノ粒子は、その特異なナノ構造を持っていることから、表面増強ラマン散乱等への応用が期待できる。

(9) 以上により、特殊な銀ナノ構造の生成過程と自発的変形過程について速度論的解析に基づいてメカニズムを明らかにすることができた。これにより、速度論的制御により形成された銀ナノ構造の変形過程における曲率勾配の重要性が明らかになった。この知見は、中空銀ナノシェルのような負の曲率をもつ粒子をはじめとする銀ナノ粒子・ナノ構造の安定化を考えるうえで新たな視座をもたらすと思われる。今後の展望としては、以下の点が挙げられる。当初目標の速度論的研究はできたが、粒子構造変化を原子レベルで理解するための分子動力学 (MD) シミュレーションとそれに基づく解析は、計算資源の制限で実施できなかった。多結晶中空ナノ粒子の MD 計算の報告[11]があるが、前述した過程を組み込んだ計算は研究代表者の知る限り報告がない。また、粒子構造変化を説明する曲率運動による数値モデルの構築も望まれる。これらは、本成果を発展させる上で重要な課題である。一方、既述のとおりユニークな銀ナノ構造が合成できた。想定外ゆえに、得られたナノ構造の精密な制御のための反応条件や方法を確立するには至らなかった。しかし、今後の研究でそれらが確立されれば、新規なプラズモニックナノ材料のひとつになると期待される。また、デンドライト状銀ナノ粒子の形成過程は、微妙な反応条件の違いが粒子構造の複雑さに著しい違いをもたらす傾向があることから、その生成メカニズムに興味もたれる。

<引用文献>

- [1] S. Kado, S. Yokomine, and K. Kimura, "Widely Tunable Plasmon Resonances from Visible to Near-Infrared of Hollow Silver Nanoshells," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **90**, 537–545, 2017.
- [2] N. T. K. Thanh, N. Maclean, and S. Mahiddine, "Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution," *Chem. Rev.*, **114**, 7610–7630, 2014.
- [3] M. A. Watzky and R. G. Finke, "Nanocluster Size-Control and 'Magic Number' Investigations. Experimental Tests of the 'Living-Metal Polymer' Concept and of Mechanism-Based Size-Control Predictions Leading to the Syntheses of Iridium(0) Nanoclusters Centering about Four Sequential Magic Numbers," *Chem. Mater.*, **9**, 3083–3095, 1997.
- [4] P. J. Flatau, G. L. Stephens, and B. T. Draine, "Light scattering by rectangular solids in the discrete-dipole approximation: a new algorithm exploiting the Block-Toeplitz structure," *J. Opt. Soc. Am. A*, **7**, 593–600, 1990.
- [5] B. T. Draine and P. J. Flatau, "Discrete-Dipole Approximation For Scattering Calculations," *J. Opt. Soc. Am. A*, **11**, 1491–1499, 1994.
- [6] P. B. Johnson and R. W. Christy, "Optical Constants of the Noble Metals," *Phys. Rev. B*, **6**, 4370–4379, 1972.
- [7] H. U. Yang, J. D'Archangel, M. L. Sundheimer, E. Tucker, G. D. Boreman, and M. B. Raschke, "Optical dielectric function of silver," *Phys. Rev. B*, **91**, 235137, 2015.
- [8] 矢崎成俊, 界面現象と曲線の微積分, 共立出版, 2016.
- [9] A. B. Taylor, A. M. Siddiquee, and J. W. M. Chon, "Below Melting Point Photothermal Reshaping of Single Gold Nanorods Driven by Surface Diffusion," *ACS Nano*, **8**, 12071–12079, 2014.
- [10] G. Ouyang, C. X. Wang, and G. W. Yang, "Surface Energy of Nanostructural Materials with Negative Curvature and Related Size Effects," *Chem. Rev.*, **109**, 4221–4247, 2009.
- [11] F. J. Valencia, M. Ramírez, A. Varas, and J. Rogan, "Understanding the Stability of Hollow Nanoparticles with Polycrystalline Shells," *J. Phys. Chem. C*, **124**, 10143–10149, 2020.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 門 晋平, 中野結子, 矢嶋祺子
2. 発表標題 dendritic silver nanoparticles with unique surface plasmon resonance and their scattering dipole approximation simulation
3. 学会等名 日本分析化学会第68年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 門 晋平, 西浦將司, 矢嶋祺子
2. 発表標題 中空ポーラス銀ナノシェル合成と評価
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 西浦將司, 門 晋平, 矢嶋祺子
2. 発表標題 チオシアン酸銀の還元による銀クラスター形成を介した中空銀ナノシェル生成の反応速度定数の温度依存性
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中野結子, 門 晋平, 矢嶋祺子
2. 発表標題 アスコルビン酸ナトリウムを用いたチオシアン酸銀の還元による dendritic silver nanoparticles の合成
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西浦將司, 門 晋平, 矢嶋禎子
2. 発表標題 中空銀ナノシエルの形状変化に影響を及ぼす速度論的因子
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西浦將司, 門 晋平, 矢嶋禎子
2. 発表標題 中空銀ナノシエル生成の自己触媒反応モデルに基づく速度論的解析と反応機構の提案
3. 学会等名 日本分析化学会第67年会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関