

カルボキシメチルセルロースナトリウム (CMC-Na) 溶液中での光による 銀コロイドの生成

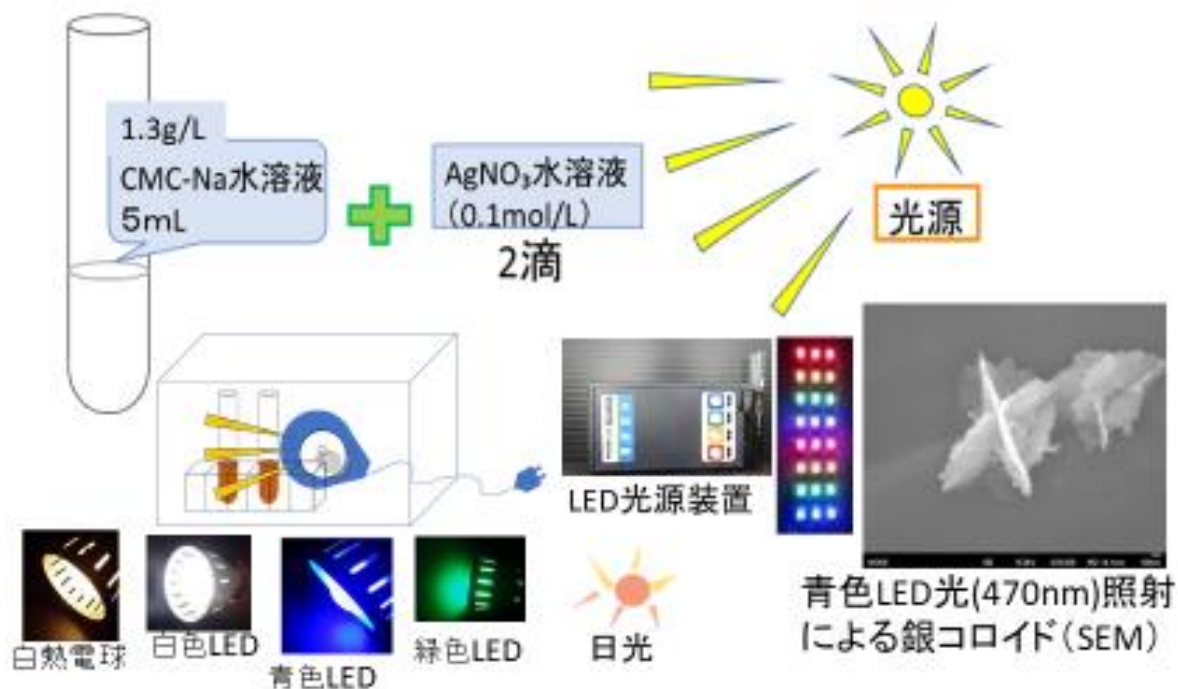
富山県立富山中部高等学校 (スーパーサイエンス部)

横山愛子・森山和・藤田陽大・本郷巧望

指導教員：浮田直美

研究概要

Ag^+ を含むカルボキシメチルセルロースナトリウム (CMC-Na) 水溶液が蛍光灯や日光の下で褐色に呈色したことから、光照射により銀コロイドが生成したと考え、この反応を引き起こす光の波長について調べた。銀コロイドが安定して生成する濃度 (1.3g/L CMC-Na, 0.002mol/L AgNO_3) の混合溶液に白熱電球, 白・赤・橙・緑・青色 LED, UV-A, UV-B, UV-C の光を照射した。その結果, 波長 460nm 前後の青色光の短時間照射で赤褐色の銀コロイドが生成したことがわかった。溶液の吸光度スペクトルは, 銀ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴に起因する吸収波長 420nm 付近にピークがあり, 赤色波長領域にかけてなだらかな吸収があった。SEM (走査電子顕微鏡) と TEM (透過電子顕微鏡) による銀コロイド粒子の観察から, 大きな粒子の粒径は数 μm で板状, 厚さは 100nm 以下で, 板状粒子が合体した形も散在していた。波長 420nm の光照射では 420nm にシャープな吸収ピークをもつ透明度の高い黄色溶液になった。



1. 背景と目的

教会などのステンドグラスの赤や黄色の色は、混ざっている数十 nm の大きさの金や銀のナノ粒子が緑や青の光を吸収して、ナノ粒子表面の電子が集団運動を引き起こす表面プラズモン共鳴 (LSPR) が起きることに起因することが知られている⁽¹⁾。ある日、実験室内でカルボキシメチルセルロースナトリウム (CMC-Na) (図 1) の水溶液に少量の AgNO_3 水溶液を加えると、溶液の色が徐々に赤褐色に変化した。太陽光の射す場所でこの変化は短時間で生じたので、光による銀ナノコロイド生成が起きたと考えた。どの波長の光を照射すると銀イオンの還元による安定な銀ナノコロイド粒子の生成が起きるのか調べた。

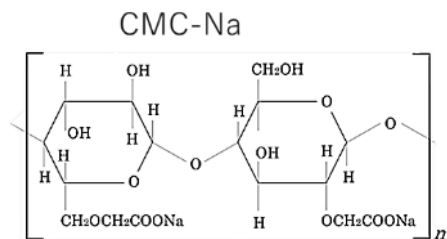


図 1 CMC-Na の構造

2. 実験方法・結果・考察

(方法)

- ① 試験管に濃度 1.3g/L の CMC-Na 水溶液を 5mL 入れ、0.1mol/L の硝酸銀水溶液を 2 滴加える。 Ag^+ は約 0.002mol/L になっている。
- ② 各光源の光を、暗い部屋に置いた暗箱内に入れた①の試験管に照射する。光照射後、ただちにアルミホイルで試験管を覆う。

[実験 1] 発光波長の異なる 5 種類の電球の光照射

どの波長の光が銀コロイド生成に寄与したのか調べるために、LED 光源を用いて調べた。

(方法) 5 種類の電球※をクリップ式スタンドライトにそれぞれとりつけ、簡易暗箱内で①の試験管に光を照射した。紫外可視分光光度計ですべての溶液の吸収波長を調べた。

※白熱電球 (57W ホワイトシリカ; 旭光電機工業), 白色 LED 電球 (10W 昼光色タイプ; パナソニック), 赤・緑・青 LED 電球 (7W ビームテック)

(結果) 図 2 参照

- ・白色 LED 電球: 薄い赤褐色に変化し、 Ag が析出して少し濁った。
- ・赤色 LED 電球: ほぼ無色透明だった。
- ・緑色 LED 電球: 薄い赤褐色が認められた。
- ・青色 LED 電球: 赤褐色になり、少し濁った。
- ・白熱電球: 赤褐色になり、少し濁った。水温は 42.6°C に上昇した。



図 2 電球の光照射による実験結果

図 3 は各溶液の紫外可視領域の吸光度である。

(考察)

○銀ナノコロイドを生成する光の波長

赤色 LED 電球以外のすべての電球の光で、溶液が褐色に変化した。青色～緑色の波長の光によって銀コロイド生成反応が起きたと考えられる。白色 LED 電球の発光スペクトルは白熱電球や太陽光と同じように、可視光領域が連続光に近くっており、コロイド生成反応が進んだと考えられる。

○生成された銀ナノコロイド溶液の吸収波長

—溶液の褐色の色はどの波長の光の吸収により生じるのか—

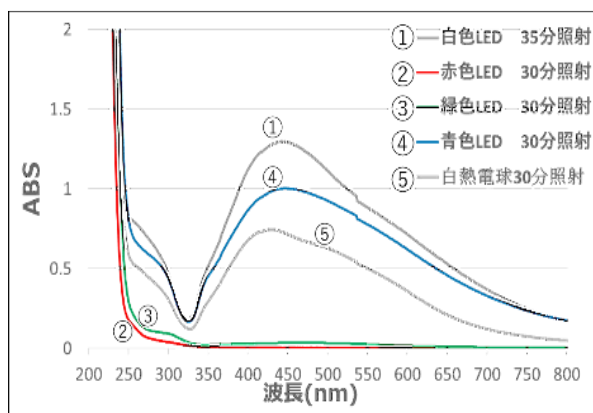


図 3 実験 1 の各水溶液の紫外可視領域の吸

白色 LED 電球, 青色 LED 電球, 白熱電球の照射光による銀コロイド溶液は 400~450nm 付近に吸収ピークがあった(図 3)。ピーク波長は, 銀ナノ粒子の局在プラズモン共鳴に起因する波長 420nm⁽²⁾に近かった。長波長側に吸収領域が広がっており, 大きな粒子径の銀コロイド生成が起きたと考えられる⁽³⁾。

【実験 2】LED 光源装置による局所的照射

4 波長 LED 光源装置(ケニス)は, 赤色(620nm), 橙色(590nm), 緑色(530nm), 青色(470nm)の LED 光源が交互に配置されている小型装置で, 図 4 のように試験管を光源装置に固定して暗箱に入れた。

〈方法〉赤色 90 分, 橙色 90 分, 緑色 121 分, 青色 82 分, 青色 10 分, それぞれの LED 光を単色で照射した。

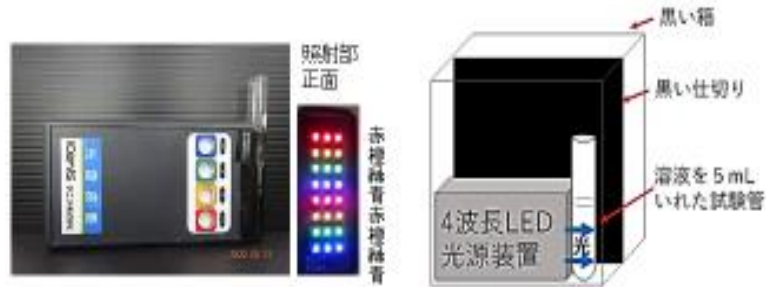


図 4 4 波長 LED スペクトル光源装置での実験方法

【実験 3】UV-A, UV-B, UV-C ランプの照射

大型暗箱上部に設置した UV-A, UV-B, UV-C の紫外線ランプ(三共電気)の光を 10 分間照射した。

〈実験 2, 3 の結果と考察〉

470nm LED 光の局所的照射や 254nm UV-C で銀コロイドが生成された(表 1)。LED 光源装置と試験管はテープで固定し, 接するように設置したので, 光源の当たる部分の照度は高く, 470nm 青色 LED ならば短い時間でも銀コロイドは生成できたと考えられる。一方, UV-A は青色光よりもエネルギーが高いが, 溶液は無色のままだった。UV-A よりもエネルギーが低い 470nm 青色光で銀コロイド生成が進行するのは, 銀の局在プラズモン共鳴波長 420nm に近い波長であることが起因しており, 還元された銀微粒子が銀の微結晶核に集まってコロイド粒子の大きさに成長できるのではないかと考えられる。

表 1 LED 光源装置と UV ランプの照射後の反応溶液

光照射後の溶液	光源の種類 ピーク波長	照射時間	照射後の溶液
	赤色LED 620nm	90分	無色溶液のまま
	橙色LED 590nm	90分	無色溶液のまま
	緑色LED 530nm	121分	ほぼ濁りなし, 全体的に赤褐色
	青色LED 470nm	82分	白い濁り, 薄く黄みがあった沈殿物
	青色LED 470nm	10分	薄く赤褐色, 底部から5mmに濁りあり
	UV-Aランプ 360nm	10分	無色溶液のまま
	UV-Bランプ 306nm	10分	非常に薄い 赤褐色溶液
	UV-Cランプ 253.7nm	10分	薄い赤褐色 溶液

【実験 4】SEM(走査電子顕微鏡)と TEM(透過電子顕微鏡)による銀コロイド粒子の観察

※図 5~図 7 は左;SEM, 中央;TEM, 右;電子線回折

〈試料①〉青色 LED 電球で 10 分間照射した溶液中の銀コロイド粒子

- ・銀コロイド粒子の粒径は, 大きいものは数 μm で板状, 厚さは 100nm 以下であった。
- ・生成した銀コロイド粒子は, 平面的に大きくなった板状の結晶が複数接合した形をしていた。
- ・大きなコロイド粒子の電子線回折の角度がすべて 60° の 6 回対称であったことから, $\{111\}$ 面に沿った銀の結晶も確認された。CMC-Na には Ag の $\{111\}$ 面に対する保護作用があると考えられる。



図 5 試料①の観察画像

次に、溶液を攪拌しながら光を照射することで、銀コロイドの大きさを制御できないか実験した。
〈試料②〉ロータリーエバポレーターで溶液容器を回転させて(156回転/分)白色LED電球を照射した溶液

銀コロイド粒子は比較的細かい粒子であったが、崩れた形をしていた。光照射時間が長いと結晶は大きく成長した。電子線回折結果から表面が{111}面の六角形の板状結晶が合わさっている可能性がある(図6,図7)。数は少なかったが、六角形の形の板状結晶も確認できた(図7)。

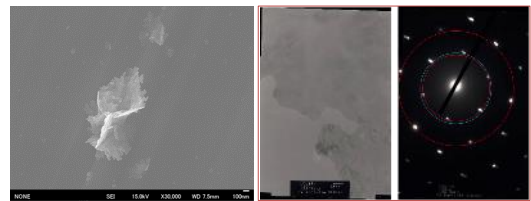


図6 攪拌しながら白色LED電球30分間照射

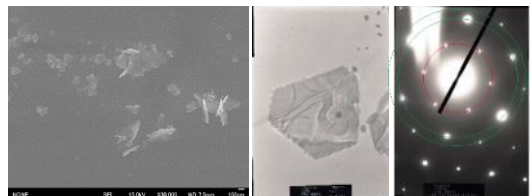


図7 攪拌しながら白色LED電球70分間照射

[実験5]波長420nmの高出力光源による光照射

〈方法〉プラズモン吸収に起因する波長と同じ420nmの光を暗箱内で短時間照射し、吸光度を測定した。

〈結果と考察〉コロイド溶液は透明度の高い黄色の色になった。吸光度スペクトルは420nm前後にピークがあり、吸収波長幅が狭く、長波長側の吸収は低かった(図8)。溶液のSEMとTEMの観察結果では、粒子はかなり小さく、結晶化した大きなものは少なかった。

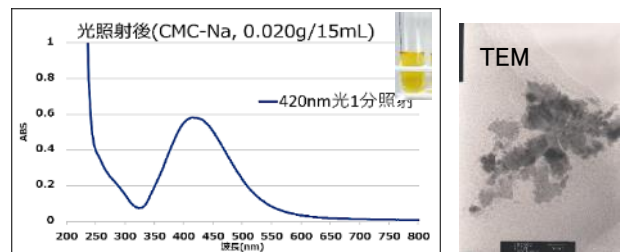


図8 420nmの光を照射した溶液

これまでの研究で、ポリアクリル酸ナトリウム溶液に銀イオンを加えて青色光を照射しても銀コロイド溶液にはならなかった。ポリアクリル酸ナトリウムには銀の結晶成長を妨げる作用があるのではないかと考え、質量比がCMC-Na:ポリアクリル酸ナトリウム=30:1の溶液に硝酸銀を加え、420nmの光を照射すると薄い色の溶液になり、この溶液をTEMで観察すると、小さい粒の集合のようにも、壊れたようにも見える小さなサイズの粒子が観察された。

3. 結論

Ag⁺を含むCMC-Na濃度がある程度高い水溶液に波長420nm前後の青色光を含む光を照射すると、CMC-Naが保護コロイドおよび還元剤として作用し、黄色から褐色の銀ナノコロイド溶液が短時間で生成する。溶液の色は、400~500nm付近の青色から緑色の波長の光を吸収することによるが、ピーク波長は銀ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴に起因する吸収波長420nmである。また、この銀コロイドは、主に球状でなく平板やそれらが組み合わさった形になっている。

4. 今後の課題と展望

420nmの光を照射して生成した銀コロイドに、波長の長い光をさらに照射すると、粒子径が大きくなるか調べたい。また、ポリアクリル酸ナトリウムと銀コロイド生成との関係を調べたい。

5. 謝辞

本研究にあたり富山大学 研究推進機構 水素同位体科学研究センター 赤丸悟士先生には、銀コロイド溶液のSEMやTEMによる観察と撮影をしていただき、多くのデータ解析とTEM操作のご指導を賜りました。深く感謝申し上げます。

6. 参考文献

- (1) 寺西利治「ナノコロイド 合成・物性・機能」近代科学社(2014)
- (2) 小林敏勝：“金・銀ナノ粒子の調製と色彩” J. Soc. Inorganic Materials, Japan 11, 371-376 (2004)
- (3) コスモ・バイオ株式会社 商品情報：“スタンダード銀ナノ粒子”