

液中パルスレーザー照射による貴金属ナノ粒子作製における

高圧印加による粒径分布制御技術の開拓

徳島大学 大学院 ソシオテクノサイエンス研究部

教授・橋本修一

(平成 23 年度 一般研究開発助成 AF-2011201)

キーワード：レーザーアブレーション、貴金属ナノ粒子、高圧

1. 研究の目的と背景

液中においてレーザー照射によりナノ粒子を作製する技術、すなわち、液中レーザーアブレーションナノ粒子作製法は簡便かつ有害化学物質を用いない優れた作製技術として最近注目されるようになった。¹⁻³⁾ この分野における最近の論文の増加は顕著であり、「レーザーとナノ粒子」に特化した国際会議、ANGEL も既に 2 回 (2010 年、スイスおよび 2012 年、イタリア) 開催され、大変な盛況であった。^{4,5)} このため、第 3 回 ANGEL (3rd Conference on Advanced Nanoparticle Generation and Excitation by laser in Liquids) が 2014 年 5 月 19-21 日の 3 日間、松山市で開催される (<http://lanano.jp/ANGEL2014/>)。

液中レーザーアブレーション法の欠点として、生成するナノ粒子のサイズおよびサイズ分布をうまくコントロールできない点が挙げられる。そこで、我々は粒子サイズおよびサイズ分布の制御技術の開拓に取り組むことにした。物質に高エネルギーパルスレーザーを照射するとプラズマ形成、多光子励起、光熱プロセスなど様々の過程がおこる。^{1,2)} 我々は話をなるべく単純化するため、プラズマ生成、多光子励起を起こさない $<10^7 \text{ W cm}^{-2}$ 程度の照射パワー密度のナノ秒パルスレーザーを用いた。この場合、光熱プロセス、すなわち光熱変換による材料の加熱による融解・蒸発が主過程となる。Koda ら、⁶⁾ および Inasawa ら ⁷⁾ は水分散金ナノ粒子コロイドのレーザー加熱によるサイズ減少を光学吸収スペクトルおよび透過型電子顕微鏡 (TEM) 画像を用いて詳しく調べた。その結果、金の融点付近で融解により粒子は形状変化を起こし、沸点以上で蒸発してサイズ減少を起こすと考えた (光熱機構)。この光熱モデルによれば、粒子サイズの減少は粒子表面からの蒸発過程によって起こり、そのためレーザー強度および照射時間に依存して段階的なサイズ減少が見られるはずである。しかし、実際には生成物にはいろいろなサイズの粒子が混在していた。

この原因として考えられるのは、金ナノ粒子分散液にビーム径の限られたレーザー光を照射し続ける場合、粒子ごとにレーザー光に曝される回数に分布が生じてしまうことが考えられる。被照射回数の多い粒子は増々小さくなってしまふ。一般に、照射レーザー強度が大きければそれを吸収する粒子の温度上昇は大きくなり、サイズ減少の程度も大きい。しかし、レーザー照射を受けるたびにサイズ減少がおこる限り、照射時間が長くなると、照射レーザー強度の効果は薄れてしまふ (図 1 (a))。サイズ減少の程度をレーザー強度によりコントロールするためには、照射レーザー強度によってサイズ減少の程度が定まるような機構を導入する必要がある (図 1 (b))。我々は、溶液に外部から圧力を加えることによってこれを可能とすることができるのではないかと考えるに至った。

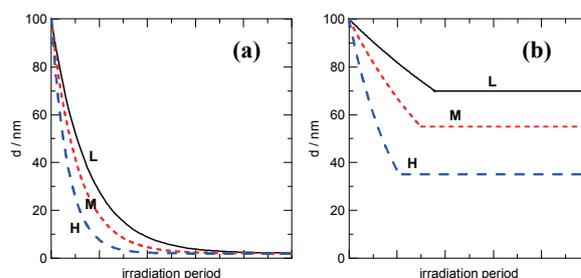


図 1. (a) バブル発生が起こる場合のレーザー照射時間と平均粒子径の関係、(b) バブル発生を抑えた場合のレーザー照射時間と平均粒子径の関係。レーザー強度：L, low; M, medium, H, high.

大気圧下で貴金属ナノ粒子にパルスレーザーを照射すると、まず金粒子が光を吸収して効率よく加熱される。同時に、金ナノ粒子から水のような周囲媒質に熱移動がおこり、媒質が加熱される。この媒質の加熱は金ナノ粒子の温度の時間変化に依存し、また空間的には金ナノ粒子のごく近傍 ($\sim 100 \text{ nm}$) でおこる過渡的現象である。

金ナノ粒子をパルスレーザーで励起した場合、周囲媒質は通常のように 100°C では沸騰せず、過加熱 (superheating) 状態になり、250–300°C あたりで爆発的に沸騰すると考えられている。大気圧下で水中の貴金属ナノ粒子にしきい値以上のパルスレーザー光を照射すると粒子周囲に確実にバブル発生がおこる。バブル内では熱伝導率は空気と同程度のため粒子の冷却は著しく阻害される。このため液中レーザーアブレーションで本来溶媒に期待される冷却効果が発揮できなくなる。我々は、このバブル形成が生成するナノ粒子のサイズおよびサイズ分布のコントロールを困難にしていると考えた。バブル発生を抑制するには高圧を印加することが有効である。

Sasaki らは Ti ターゲットの液中レーザーアブレーションにおいて高圧を印加することでプラズマを閉じ込めることができると考えた。しかし彼らの用いた圧力は <30 MPa であったため、バブル抑制には有効ではなかった。Saitow らは高圧チャンバーを用いて、超臨界状態で金やシリコンのレーザーアブレーションを行い、ナノ粒子生成を観測した。彼らの場合は、高圧をかけるだけでなく、超臨界状態をつくるため、チャンバー内の加熱を必要とした。我々の場合は高圧容器を用いて、水の臨界圧である 22.1 MPa 以上の圧力を印加し、主として貴金属ナノ粒子のサイズ減少の圧力依存性を調べることにした。

本研究では、水分散貴金属ナノ粒子コロイドを高圧チャンバー内で臨界圧 22.1 MPa 以上の圧力を印加しながらレーザー照射することとした。貴金属ナノ粒子のレーザー加熱によって周囲媒体が加熱されてもバブル発生は起こらない。臨界圧以上では超臨界状態になると考えられるためである。ナノ粒子周囲に超臨界状態ができる場合、熱伝導率はバブル中の $0.021 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ に比べて $0.44 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ と著しく大きくなるため、レーザー加熱された粒子の媒体による有効な冷却が期待される。また、高圧下では Clausius-Clapeyron の式より粒子の沸点上昇が期待され、このことはレーザー加熱された粒子からの蒸発過程の速度の減少に寄与すると期待される。これらの 2 つの効果のために、生成するナノ粒子のサイズおよびサイズ分布のコントロールが可能になると考えた。以下に結果を示し、それについての考察を行う。

2. 実験方法

金および銀ナノ粒子は市販品 (BBI, EMGC60 ($58 \pm 5 \text{ nm}$), EMGC100 ($100 \pm 7 \text{ nm}$) および EMSC100 ($100 \pm 8 \text{ nm}$)) を用いた。図 2 に実験装置の概略を示す。コロイド溶液を光路長 10 mm, 内容積 2 mL の石英セルに入れ、更に、サファイア窓付ステンレス製圧力チャンバーに入れ、密閉した。高圧ポンプ (シンコーポレーション、HP-500)

からの静水圧によってチャンバー内を加圧した。レーザー照射は Nd:YAG レーザー (Continuum Surelite I-10, パルス幅: 5 ns, 繰り返し周波数: 10 Hz) の波長 532 nm およ

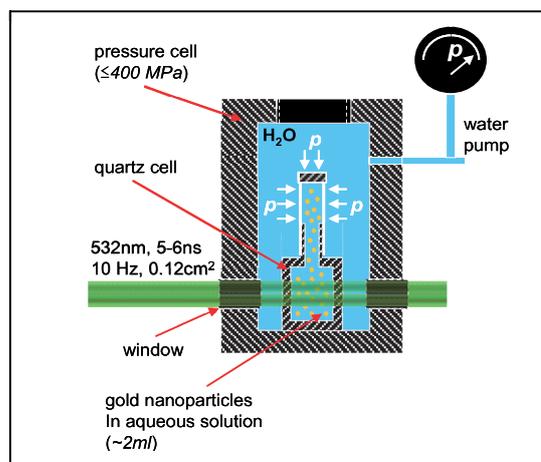


図 2. 実験装置の概略図

び 355 nm により行った。ナノ粒子の消滅スペクトルの測定はハロゲンランプまたはキセノンランプをモニター光とし、CCD スペクトロメータ (StellaNet, BlueWave) を検出器として測定した。照射後のコロイド溶液は TEM 観察 (JEOL, JEM-2100F) を行った。TEM 写真の解析は Image J を用いて、サイズ分布に関するヒストグラムを作成した。

3. 実験結果と考察

3.1 金ナノ粒子のレーザー誘起サイズ減少に対する圧力およびレーザー強度の影響

図 3 (a) は圧力 60 MPa の時、直径 60 nm 金ナノ粒子コロイドに波長 532 nm のレーザー光をエネルギー密度 (フルエンス) 56.6 mJ cm^{-2} で照射した場合の照射時間に対する消滅スペクトルの変化を示す。520 nm 付近の局在プラズモン共鳴 (LSPR) バンドの強度の減少と短波長シフトは金ナノ粒子のサイズ減少を示す。図 3 (b) はサイズ減少が起こる場合のスペクトルシミュレーションを示す。シミュレーション結果はスペクトル変化をよく説明と同時に照射後の TEM 写真からもサイズ現象が確認された。図 4 は加える外圧力を変化させた場合の LSPR ピーク強度変化を照射時間の関数として表示したものを示す。これより、圧力が高くなるほど金ナノ粒子のサイズ減少は起こりにくくなることがわかる。先に予想したように沸点上昇および媒体の熱伝導率の増大によると考えられ、実験が予期したような展開を示していることを物語る。光熱機構ではターゲット粒子から蒸発によって小さな粒子が飛び出し、あとにコア粒子が残る。そこで、最小コアサイズと印加圧力の関係を調べたところ、図 5 のようになった。水の臨界圧付近で、最小コアサイズに急激な

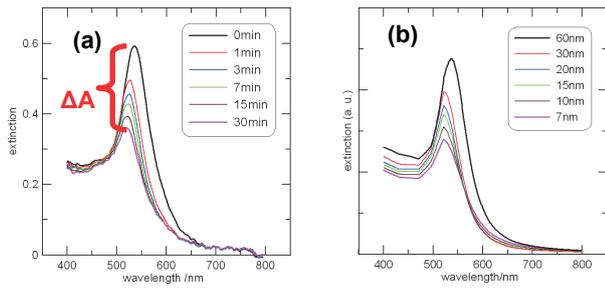


図 3. (a) 直径 60 nm 金ナノ粒子の 60 MPa におけるレーザー照射 (532 nm, 56.6 mJ cm^{-2}) による消滅減スペクトルの時間変化。

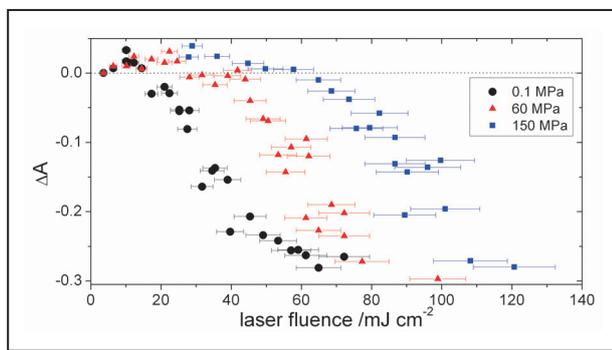


図 4. 直径 60 nm 金ナノ粒子の 0.1 MPa, 60 MPa, 150 MPa におけるレーザーフルエンス 対 ΔA (消滅減少)。

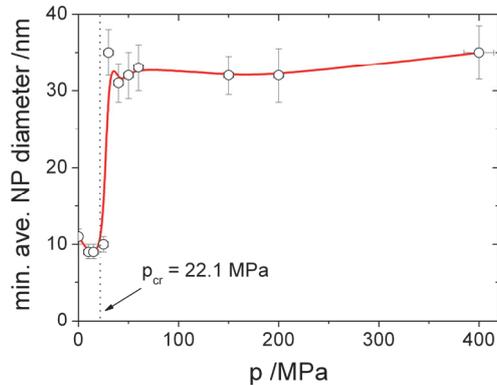


図 5. 最小コアサイズと印加圧力の関係

転移がみられた。このことは、バブル発生が抑えられることによって、サイズ減少が著しく抑えられることを示す。

3.2 高圧下におけるレーザー強度に依存したサイズ減少

図 6 は 100 MPa における直径 100 nm 金粒子のレーザーフルエンスに依存したサイズ減少の様子を示す。

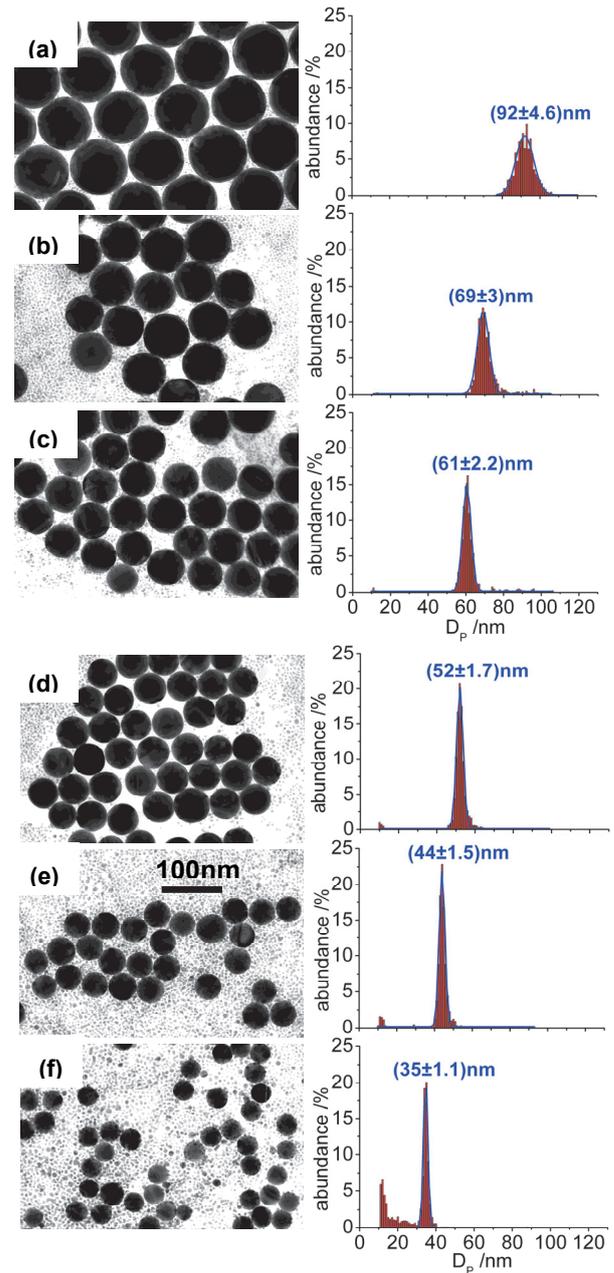


図 6. 100 MPa における直径 100 nm 金粒子のレーザーフルエンスに依存したサイズ減少: (a) 43.1 mJ cm^{-2} , (b) 60.2 mJ cm^{-2} , (c) 78.0 mJ cm^{-2} , (d) 90.2 mJ cm^{-2} , (f) 106.5 mJ cm^{-2} , (e) 136.6 mJ cm^{-2} 。

ヒストグラムからわかるように、コア粒子サイズはレーザーフルエンスの増加とともに規則的に減少している。しかも、サイズ分布は $\pm 3\text{--}5\%$ であり、極めて均一サイズのコア粒子が残る。図 7 に印加圧力を変化させた場合、および、照射レーザー波長を変えた場合の、レーザーフルエンスに依存したサイズ減少の様子を示す。レーザーフルエンスに対して直線的にはなく、まず速やかにサイズ減少し、だんだんサイズ減少が飽和する傾向になる

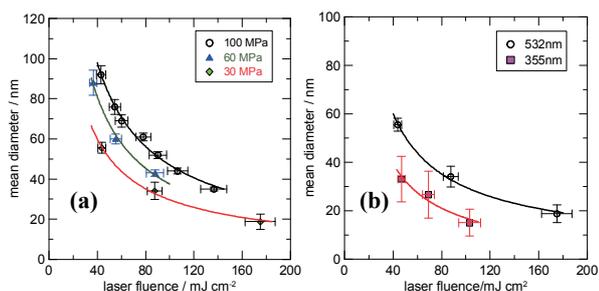


図 7. レーザーフルエンス 対 平均直径: (a) 圧力依存性、(b) 照射レーザー波長依存性。

ことが見て取れる。

3.3 メカニズムの考察

図 8 に高圧下における金ナノ粒子のレーザー照射によるサイズ減少のメカニズムを図的に示す。まず、パルスレーザー照射により、金ナノ粒子が加熱される。沸点以上に加熱されることによって、表面からの蒸発が起これ、サイズ減少が始まる。サイズ減少の程度は投入するレーザーエネルギーにより決まる。バブル発生が起これない高圧下では熱損失のためサイズ減少の最中に粒子が沸点以下の温度まで冷やされてそこでサイズ減少が止まると考えられる。投入するレーザーエネルギーが大きければ沸点以下に冷却される速度が遅くなるため、サイズ減少はより進行する。大気圧下でバブル発生がおこる場合は、この冷却速度が著しく小さいため、その間にサイズ減少が進行してしまうと考えられる。

この冷却速度は粒子サイズに依存することが知られる。Hu らは過渡吸収測定により冷却速度が粒子径の 2 乗に反比例することを示した。⁸⁾ 図 7 に示すように、レーザーフルエンスを大きくしていくと、サイズ減少の程度が鈍化することがわかった。これは、より小さい粒子では冷却速度が大きくなるため、レーザーフルエンスの大きい領域では徐々にサイズ減少が有効でなくなることを示す。定量的な議論をするためには、今後、シミュレーションが必要である。

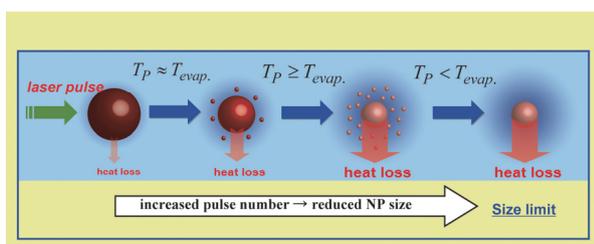


図 7. 高圧下における金ナノ粒子のレーザー誘起サイズ減少のメカニズム。

4. 結言

金ナノ粒子のレーザー誘起サイズ減少の実験において高圧を印加することにより、これまで不可能だったサイズおよびサイズ分布のコントロールに成功した。^{9,10)} 圧力、レーザーフルエンス、照射レーザー波長を自在に変えることによって、目的とするサイズの球形粒子を極めて小さなサイズ分布で得ることが可能となった。今後は金以外の他の材料でもサイズコントロールが可能に挑戦する。更に、ナノ粒子のサイズ減少のみならず、ターゲットにレーザー照射した場合の生成するナノ粒子のサイズ・サイズ分布制御にも取り組む必要がある。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人 天田財団の研究助成を頂き、研究を大きく進展させることができました (一般研究開発助成 AF-2011201)。心より感謝致します。また、本研究は、日本学術振興会博士研究員の Daniel Werner 君の協力のもとに行われたことを謝して記します。

参考文献

- 1) V. Amendola and M. Meneghetti, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009, **11**, 3805–3821.
- 2) V. Amendola and M. Meneghetti, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013, **15**, 3027–3046.
- 3) S. Hashimoto, D. Werner, and T. Uwada, *J. Photochem. Photobiol. C* 2012, **13**, 28–54.
- 4) S. Barcikowski, F. Mafune *J. Phys. Chem. C* 2011, **115**, 4985.
- 5) S. Barcikowski and G. Compagnini *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013, **15**, 3022–3026.
- 6) A. Takami, H. Kurita and S. Koda, *J. Phys. Chem. B* 1999, **103**, 1226–1232.
- 7) S. Inasawa, M. Sugiyama, and Y. Yamaguchi *J. Phys. Chem. B* 2005 **109**, 9404–9410.
- 8) M. Hu and G. Hartland, *J. Phys. Chem. B* 1999, **103**, 1226–1232.
- 9) D. Werner, T. Ueki, and S. Hashimoto *J. Phys. Chem. B* 2002, **106**, 7029–7033.
- 10) D. Werner, and S. Hashimoto *Langmuir* 2013, **29**, 1295–1302.