

超臨界流体を活用した金属ナノ微粒子の簡易コーティング

八戸工業高等専門学校 総合科学科

准教授 村上能規

(平成 23 年度一般研究開発助成 AF-2011207)

キーワード：超臨界流体、レーザアブレーション、ナノ微粒子

1. 研究の目的と背景

金属ナノ微粒子は、医療用として利用される電子線およびX線を強く吸収する金ナノ微粒子、バクテリアへの殺菌作用を持つ銀ナノ微粒子、そして医療診断のマーカースとして期待されている発光性半導体ナノ微粒子など様々な応用が考えられている非常に重要な材料である。

一方、これら金属ナノ微粒子は凝集しやすいため、保護剤を加えてナノ微粒子の凝集を防ぎ、安定化させることが良く行われている。しかし、保護剤を多量に加えることによりナノ微粒子成長が阻害され、ナノ微粒子の結晶性が低下するという問題も存在する。近年、ナノ微粒子の凝集を防ぐ別の方法としてナノ微粒子をシリカ(SiO₂)のような安定な物質でカプセル化する方法がある。

本申請では、超臨界流体の高い流動性と超臨界流体に溶解する前駆体の濃度を大きく変えることができるという特徴を生かし、超臨界流体内にナノ微粒子を分散した状態でナノ微粒子にレーザ照射、レーザ光による微粒子を加熱することで超臨界流体内に溶解した前駆体を熱分解し、ナノ微粒子上に被覆層を析出させ、厚みを制御の可能性について検討する。

2. 実験方法

図1に実験装置の概略図、図2は実際に用いた超臨界二酸化炭素反応容器である。実験は20MPaまでの加圧に耐えることができるステンレス製の反応容器に上部から焦点距離150mmの凸レンズで、反応容器内にある金属基板に集光照射できる構造になっている。実験では、反応容器に金属基板に加え、有機溶媒(10 mL)を同時に封入し、7 MPa以上にCO₂で加圧することにより、超臨界二酸化炭素にトルエンを溶解させ他状態で金属基板のレーザアブレーションを行う。

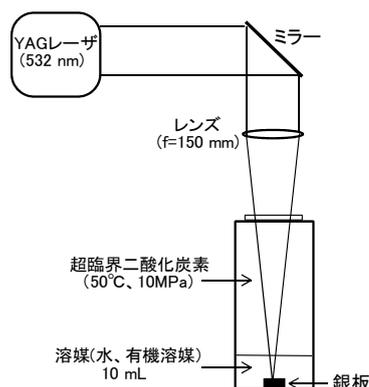


図1 実験装置図



図2 超臨界二酸化炭素発生装置

3. 実験結果および考察

3.1. 超臨界二酸化炭素中における銀基板のレーザアブレーションと表面被覆

超臨界二酸化炭素中に銀を封入し、レーザアブレーションを行い、水中に銀ナノ微粒子を捕集したとき、400nm近傍に銀のプラズモン吸収が出ることを確認した。

引き続き、銀基板をトルエンに含浸させた状態で二酸化炭素を封入、超臨界二酸化炭素にトルエンが溶解した状態で銀基板のレーザアブレーションを行い、生成した

銀のナノ微粒子のプラズモン吸収スペクトルを測定した。比較のために、銀基板をトルエンに含浸させただけの場合の銀のプラズモン吸収スペクトル測定も併せて行った。その結果を図3に示す。

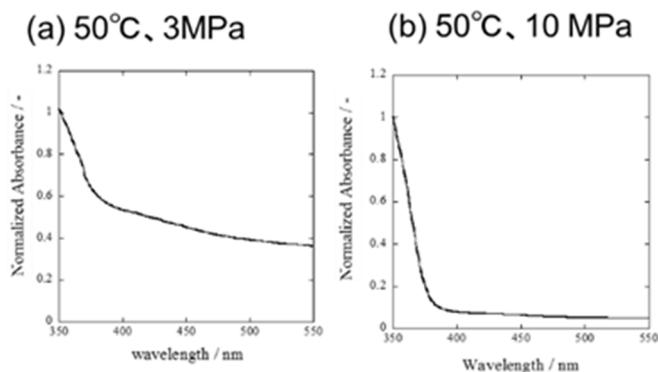


図3 トルエン/二酸化炭素系のアブレーションによる銀ナノ微粒子の吸収スペクトル((a) トルエン溶液、(b) 超臨界状態)

図3に示すように、トルエン溶液に含浸した銀基板のレーザーアブレーションにおいて長波長側まで延びたプラズモン吸収が存在するのに対して、超臨界二酸化炭素状態になると長波長側まで存在したプラズモン吸収が消滅し、銀に均一な炭素皮膜が形成されていることが示唆された。

さらに、このような超臨界二酸化炭素にトルエンを溶解させた状態でレーザーを集光照射すると銀ナノ微粒子に炭素皮膜ができる理由を確かめるために、銀基板がない状態で、レーザー集光照射し、レーザー照射後の溶液を反応容器からサンプリングし、生成物をGC-MSにより分析した。その結果、トルエンが溶解した超臨界二酸化炭素へのレーザー照射により、ピレンが生成していることが確認できた。ピレンが生成していることをさらに、確認するために、レーザー照射後の溶液に355 nm励起で蛍光スペクトルを測定した。図4にその結果を示す。

図4に示すように、355 nm励起で400 nmをピーク波長とする蛍光が得られ、ピレンが生成しているとしたGC-MSの結果と一致する結果が得られた。そこで、トルエン以外の有機溶媒でも、同様に超臨界二酸化炭素中のレーザー集光照射でピレンが生成するのか、355 nm励起による

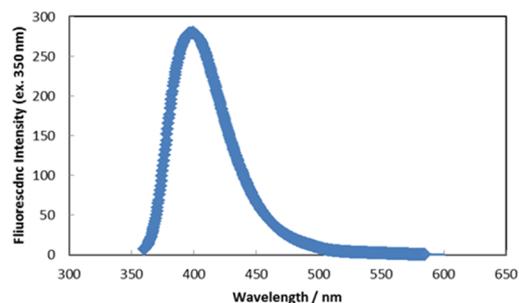


図4 Tolueneを溶解させた超臨界二酸化炭素流体へのレーザー集光照射後の溶液の355 nm励起蛍光スペクトル

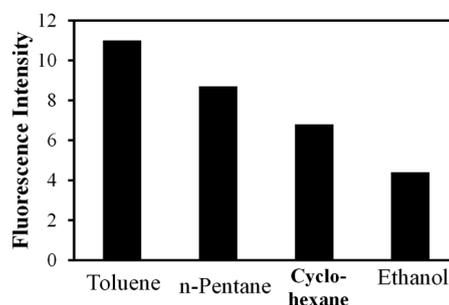


図5 超臨界二酸化炭素に溶解させた各種溶媒の355nm励起による400nmの蛍光強度の比較

蛍光強度の比較により検討した。図5がその結果である。Ethanolがもっとも多環芳香族の生成効率が低く、次に、cyclohexane、n-pentane、そして、Tolueneが最も蛍光強度が強かった。このことはレーザー集光照射により多環芳香族化合物が効率よく生成する系としては、Tolueneのような芳香環を持つ分子が有利であること、しかし、cyclohexaneやn-pentaneのような環状飽和炭化水素、直鎖型炭化水素においても多環芳香族が生成していることが分かる。また、励起光を355nmから532nmに切り替えて溶液の蛍光スペクトルを測定すると、532nm励起光においても、540 nmから620 nmにわたる蛍光があり、ピレン以外にも生成物があることが示唆された。

以上のことを総合すると、超臨界二酸化炭素に溶解したトルエン等の有機溶媒がレーザーアブレーションにより金属ナノ微粒子に炭素が被覆するメカニズムとして、図6のようなメカニズムを考えている。

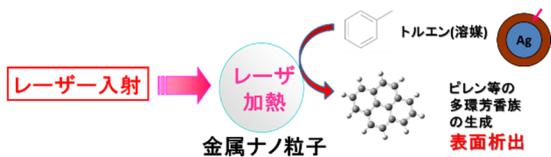


図 6 銅ナノ微粒子のレーザー被覆のメカニズムの概略図

次に、引き続き、固体を銀から銅に変更し、銀板と同様に、レーザーアブレーションを行い、銅のプラズモン吸収の観測を行った。図 6 は得られた銅のプラズモン吸収スペクトルである。

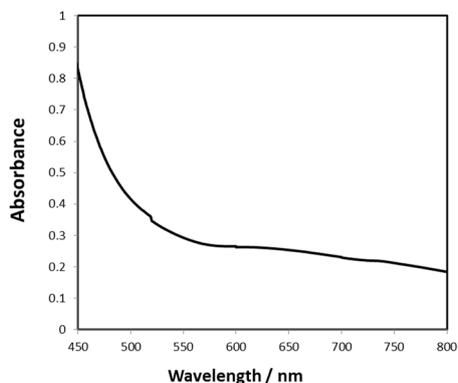


図 7 銅ナノ微粒子のプラズモン吸収スペクトル

図 7 に示すように、銀ナノ微粒子と異なり、銅ナノ微粒子のプラズモン吸収には特徴的な吸収ピークは存在しない。そこで、650 nm の吸収の測定をすることで、銅ナノ微粒子のレーザー照射時間に対する生成量の経時変化の測定を行った。図 8 にその結果を示すが、図 8 に示すように、650 nm の吸収はレーザー照射とともに増大せず、突如として増加したり、減少する奇妙な時間変化となった。これは銅ナノ微粒子濃度が増大するとともに、凝集して沈降するため、また、銅ナノ微粒子が励起レーザー光を吸収するため、銅ナノ微粒子生成とともに、レーザーアブレーションの閾値より低いレーザー強度になり、アブレーションで生成する銅ナノ微粒子量より、凝集して沈降する銅ナノ微粒子の量が勝ることが原因と考えている。

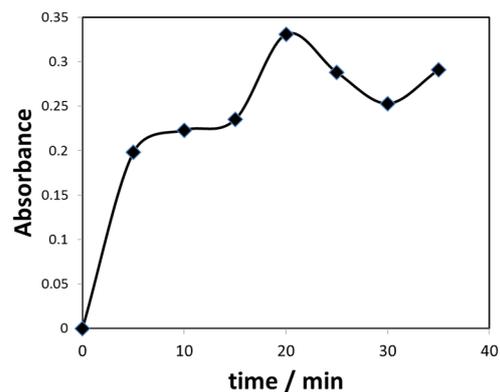


図 8 Cu 板のレーザーアブレーションにより生成する銅ナノ微粒子の吸収(650nm)の照射時間による変化

図 9 に銅ナノ微粒子のレーザー強度依存性を示す。レーザー強度を変化させて、3 分後の銅のプラズモン吸収を測定した結果である。図 9 に示すように、レーザー強度とともに、650 nm の銅の吸収が増大している、つまり、ある時間で生成する銅ナノ微粒子の量が増えること、あるレーザー強度以下では銅ナノ微粒子が生成しない閾値があることなども分かった。

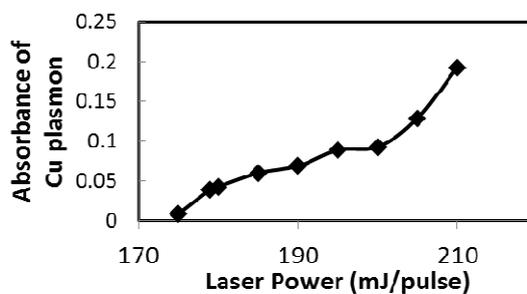


図 9 銅ナノ微粒子生成のレーザー強度依存

最後に、銅ナノ微粒子上で析出する炭素被膜のラマン測定を試みた。生成するナノ微粒子が微量であるため、ラマンの測定のために、金属基板を固定し、金属基板上に析出する炭素被膜をラマン測定することにした。図 10 はそのラマンスペクトルである 1360 cm^{-1} 近傍の D band と 1580 cm^{-1} 近傍の G band の比はダイヤモンドやグラファイト

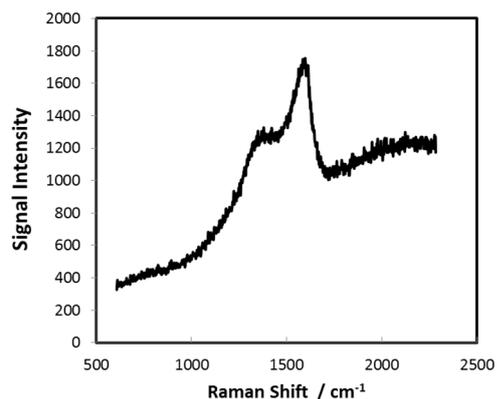


図 10 銅基板上に析出した炭素皮膜のラマンスペクトル

の性質の判別に使われているが、本実験で得られたラマンスペクトルの結果は G band が多く、グラファイトの性質を強く持つ膜であることが示唆された。超臨界二酸化炭素中に溶解させるトルエンの量によるラマンスペクトルの変化など、さらに詳細な検討により、超臨界二酸化炭素中のトルエン溶解とレーザアブレーションによる炭素被覆された金属ナノ微粒子の簡易合成法について情報を得ることができることが示唆された。

4. まとめ

超臨界二酸化炭素中に有機溶媒を溶解させた状態で、金属基板へのレーザアブレーションで金属ナノ微粒子が生成し、表面が炭素で被覆されるメカニズムについて検討した。銀、銅ナノ微粒子がグラフェンにより均一に被覆されている様子が各種測定により確認できた。

謝辞

本研究は、公益財団法人 天田財団平成 23 年度一般研究開発助成により実施されたものであり、ここに感謝の意を表します。