

平成 23 年 6 月 15 日現在

機関番号：53101

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008 ～ 2010

課題番号：20560711

研究課題名（和文） 衝撃波瞬時加熱法を用いた微粒子表面の非等方的修飾法の開発

研究課題名（英文） Anisotropic modification of the particle surface using the shock-induced sudden heating technique.

研究代表者 村上 能規 (MURAKAMI YOSHINORI)

長岡工業高等専門学校・物質工学科・准教授

研究者番号：70293256

研究成果の概要（和文）：本研究では衝撃波による瞬時加熱とそれらによる表面状態変化を利用することで簡便な微粒子表面の部分的表面修飾法の開発とその応用について検討を行った。衝撃波源としてはレーザー加熱を用い、超臨界二酸化炭素加圧した銀ナノ微粒子を含む水溶液にレーザー集光を非等方的に照射することで銀ナノ微粒子に異方性を持った表面修飾が可能かどうかを調べた。まずはレーザー照射前の銀ナノ微粒子の紫外可視吸収スペクトルを測定した。その結果、400nm にプラズモン吸収が明確に表れ、ナノ微粒子表面において銀が露出していることが確認できた。そこで、溶媒をトルエンにして銀ナノ微粒子にレーザーを集光照射し、銀のプラズモン吸収がどのように変化したかを調べた。その結果、銀のプラズモン吸収は消滅し、銀に炭素由来の被膜ができていることが確認できた。しかし、透過型電子顕微鏡による銀ナノ微粒子の表面状態の異方性は確認できなかった。これはレーザー照射した微粒子が気液界面に存在しないで液内部に大部分が存在していることではないかと考えている。

研究成果の概要（英文）：The anisotropic surface modification of the particles using the sudden heating of shockwaves were performed. We have used the laser apparatus as the shockwave source, and the supercritical CO₂ was used as the surrounding media. When we used water as the solvent, the plasmonic peak appeared around 400 nm, but it disappeared when the solvent was changed to toluene. It was due to the surface modification of the silver nanoparticles by carbon, but it was unsuccessful to confirm the anisotropic modification of the surface of the silver nanoparticles using the high resolution TEM. It was probably because most of the particles existed in the solvent but not on the boundaries of the gas-liquid interfaces.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2009年度	400,000	120,000	520,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・反応工学、プロセスシステム

キーワード：材料合成プロセス

1. 研究開始当初の背景

微粒子の表面を修飾、改質して様々な新規の物性を発現させる研究が盛んに行われている。特に、微粒子の表面修飾による親水性、疎水性制御は微粒子の各種溶媒への親和性に影響するため、重要な研究対象となっている。また、特定の機能を持つ微粒子の表面に磁性を持たせ、外部磁場でその微粒子の運動を制御する試みも盛んである。

このように、微粒子の表面修飾の研究はその重要性から数多く行われている。一方、表面修飾を微粒子表面の一部分的のみに行う研究は極めて少ない。微粒子表面に表面修飾有り、修飾無しとの2種類の領域を持たせることは微粒子自身が回転することで、その環境場に応じて表面特性の切り替えの機能を付与することとなり、単純な表面修飾では得られない機能の付与が期待される。そこで、本研究では衝撃波による瞬間加熱とそれらで生成する化学活性種による表面修飾を利用することで簡便な微粒子表面の部分的表面修飾法の開発とその応用について検討した。

2. 研究の目的

本研究では衝撃波管に微粒子を封入し、微粒子表面の一部を水相または有機相等に浮遊させ、その状態で衝撃波により瞬間加熱して、

- 1) 気相に露出した表面の活性種による修飾あるいは
- 2) 気相に露出した表面官能基の酸化、除去

することで、目的の微粒子の一部のみを表面修飾した微粒子の作成を行う。衝撃波加熱は瞬時に行われるため、表面加熱による修飾基の導入および除去は瞬時に行われ、これまで微粒子表面の部分修飾で問題であった微粒子自身の液面での回転運動による影響は最小限に抑えられると予想される。

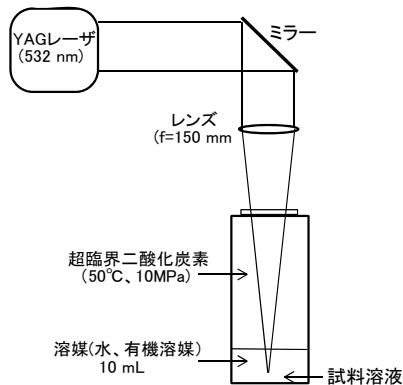


図1. 実験装置概略図

3. 研究の方法

当初、提案していた衝撃波管の使用が難しい状況になったため予定を変更し、衝撃波加熱法として衝撃波管の代わりにレーザー瞬間加熱法を用いることにした。また、レーザー加熱における気液界面の環境の変化による影響を調べるため、液体を金属容器に封入し、金属容器内の圧力、温度を変化させることで生成する微粒子の特性がどのように変化するかについて調べた。図1が本研究に用いた実験装置の概略図である。

図1に示すように、金属容器の底部に試料粉体（または基板）を含む溶媒を封入後、容器上部からYAGレーザー（通常は532 nm）を集光照射することで表面修飾を試みた。

4. 研究成果

4.1. レーザによる銀ナノ微粒子の生成

まず、表面修飾に必要な微粒子の生成法としてレーザーアブレーションの妥当性について検討した。金属容器の底部に銀板を配置し、YAGレーザー2倍波(532nm)を上部から集光し、銀のナノ微粒子が生成するか確認した。銀のナノ微粒子は400nm近傍にプラズモン吸収が存在する。そこで、そのプラズモン吸収の有無で銀ナノ微粒子の生成を確認した。図2に得られた銀ナノ微粒子の吸収スペクトルを示す。図2に示すように400nm近傍に銀ナノ微粒子のプラズモン吸収が確認され、本手法での銀ナノ微粒子生成法の妥当性が示された。興味深いことに、酸素ガスを100%封入した条件下で同様に銀ナノ微粒子を生成させると銀のプラズモン吸収スペクトルの長波長側の吸収がわずかに増大すること、また、二酸化炭素を20MPaで加圧した場合においてはプラズモン吸収スペクトルのピーク位置も長波長シフトする様子が観察された。

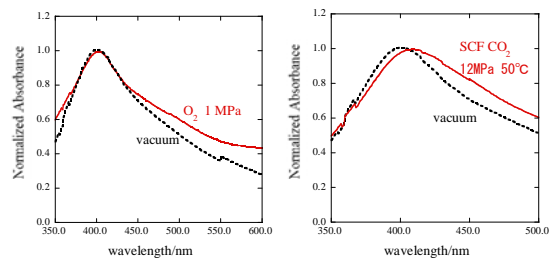


図2. レーザアブレーションで生成した銀ナノ微粒子の吸収スペクトル ((a) 酸素存在下を実線、真空下を点線、(b) 二酸化炭素加圧下を実線、真空下を点線で表記)

4.2. レーザにより生成した銀ナノ微粒子の非等方性表面被覆

レーザーアブレーションによる銀ナノ微粒子の生成が確認できた。そこで溶媒を水から有機溶媒に変更し、生成した銀ナノ微粒子の表面修飾の可否について検討した。検討した

有機溶媒としてはトルエン(C₆H₅CH₃)、エタノール(C₂H₅OH)、アセトン(CH₃OCH₃)の3種類である(図3)。真空排気して十分、安全であることを確認した後、水中の実験同様にレーザ集光することで、銀ナノ微粒子の表面がどのようになるかを調べた。その結果を図4に示す。

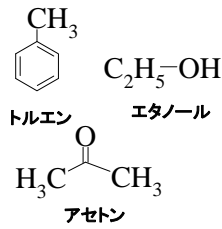


図3. 本研究で測定を試みた溶媒

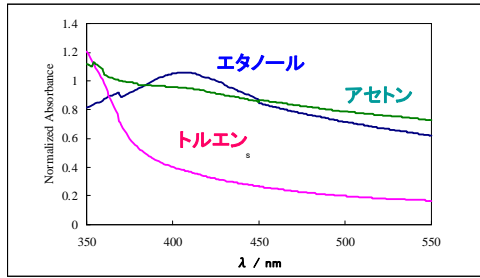


図4. 各種有機溶媒中で表面修飾された銀ナノ微粒子のプラズモン吸収

図4に示すように、溶媒の種類の違いによりナノ微粒子のプラズモン吸収の形状が変化した。エタノールにおいては吸収スペクトルは水中とほぼ同じ形状であるのに対して、アセトン、トルエンを溶媒にした場合は400nm近傍の銀プラズモン吸収スペクトルが消滅した。これはアルコールを溶媒にした場合は水を溶媒にした場合と同様の銀ナノ微粒子が生成するにもかかわらず、アセトンやトルエンを溶媒にした場合では銀ナノ微粒子の生成が目視で確認できるにもかかわらず、400nm近傍のプラズモン吸収が消滅した事実は、レーザ集光照射により銀ナノ微粒子が生成するのみならず、生成した銀ナノ微粒子に

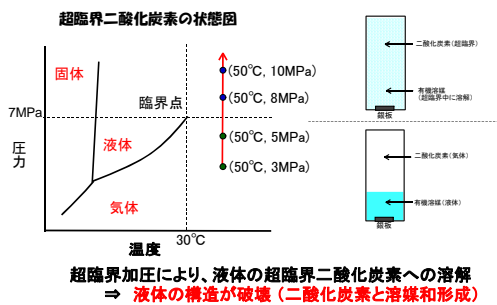


図5. 超臨界二酸化炭素に溶解させた有機溶媒中でのレーザ集光による銀ナノ微粒子表面修飾法の検討

アセトンまたはトルエン由来の表面被覆が行われたことが考えられる。そこで、そのこ

とをさらに検証するために、封入ガスを超臨界状態にして、その影響を調べることにした。図5にその概要を示す。二酸化炭素は臨界点が30度、7MPaと比較的低温で、かつ、低压域に存在し、容易に超臨界状態になることが知られている。そこで、超臨界状態にし、溶媒を超臨界二酸化炭素に溶解させて、その銀プラズモン吸収の変化の有無をみることでこのような銀プラズモン吸収の変化が溶媒の効果によるものであるのか否かについて検証した。図6に二酸化炭素を50°C、10MPaの超臨界状態にして生成させた銀ナノ微粒子のプラズモン吸収スペクトル測定結果を示す。

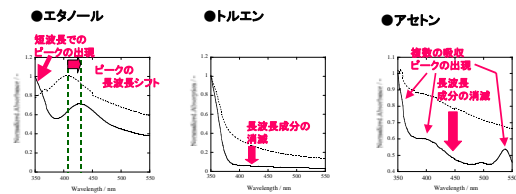


図6. 各種溶媒を溶解させた超臨界二酸化炭素下における銀ナノ微粒子のプラズモン吸収スペクトル

図6に示すように、すべての銀プラズモン吸収スペクトルにおいて気体の二酸化炭素を超臨界二酸化炭素の状態にすると大きな変化が観測された。これは溶媒が超臨界二酸化炭素に溶解することで、銀ナノ微粒子の被覆過程に大きな変化が生じたことを意味する。エタノールは溶液中では図7に示すような(図7では水の例を示している。)水素結合ネットワークを形成しているが、超臨界二酸化炭素内ではエタノールは溶解し、水素結合ネットワークが崩壊していると思われる。その事実に対

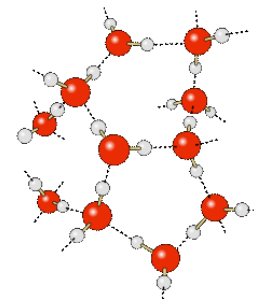


図7. 水素結合ネットワークの概略図

応して、エタノール溶液中では見られた銀プラズモンピークが超臨界二酸化炭素内にエタノールを溶解させたときには銀プラズモンの吸収ピークは消滅していた。つまり、アルコールの水素結合ネットワークが銀ナノ微粒子の被覆状態に大きく影響することが示唆された。

さらに、このスペクトル変化が二酸化炭素気体から超臨界状態への変化することで起こった現象であるか否かを確かめるため、溶媒がエタノールおよびトルエンについて、二酸化炭素の温度、圧力を変えて、吸収スペクトルの変化を観察した。図8(a)がアルコールを超臨界二酸化炭素に溶解させた場合の

各温度、圧力での銀ナノ微粒子のプラズモン吸収スペクトル測定結果、図 8(b)がトルエンを超臨界二酸化炭素に溶解させた場合の各温度、圧力での銀ナノ微粒子のプラズモン吸収スペクトル測定結果である。

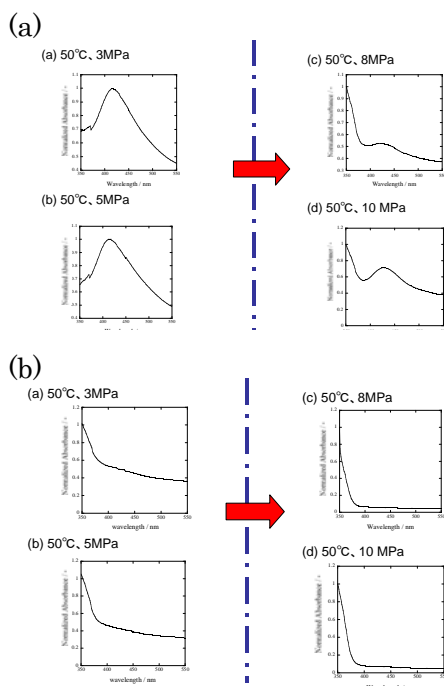


図 8. 銀ナノ微粒子プラズモン吸収スペクトルの二酸化炭素の温度、圧力による変化

いずれの場合も超臨界状態になると吸収スペクトルが大きく変化する。つまり、溶媒が超臨界二酸化炭素中へ溶解することで銀ナノ微粒子への表面皮膜が形成されたと考えられる。また、注目に値するのがトルエンのプラズモン吸収スペクトルで、トルエン溶液中ではプラズモンピークが消滅し、可視域まで大きく伸びる吸収スペクトルが観測されているのに対し、超臨界二酸化炭素中にトルエンを溶解させた場合には、吸収スペクトルが 350nm 近傍でときわめて鋭くゼロまで落ちている。これは銀ナノ微粒子への被覆状態が超臨界二酸化炭素中の方がより均一に行われていることを意味しているのではないかと考えている。

そこで、このような被覆状態を観察するために、透過型電子顕微鏡による観察を試みた。しかし、依頼分析によるため、詳細な構造は明らかにできなかった。組成分析を行うと、炭素成分が検出されたことから、銀ナノ微粒子を被覆している成分は炭素であると思われる。本研究により、レーザー瞬間加熱によりナノ微粒子への被覆は実現できたものの、当初の目標である微粒子被覆の異方性の実現には到らなかった。この原因として金属ナノ微粒子が気液界面に存在せず、大部分が溶液

中に存在してしまうという問題がある。一方、界面活性剤は親水部と疎水部を持つため、低濃度においては気液界面に規則正しく配列することが知られている。そこで、界面活性剤を含む溶液に金属ナノ微粒子を生成させ、表面被覆する手法について検討することを試みた。

まずは界面活性剤を含む水溶液において銀ナノ微粒子を生成させた。いずれも銀のプラズモン吸収は現れるが、その最大波長がシフトすること、その波長シフトの方向はアニオン型の界面活性剤は短波長側に、カチオン型の界面活性剤は長波長側にシフトすることがわかった。表 1 にその結果を整理する。

表 1. 各種界面活性剤の種類とプラズモン吸収最大波長との関係

name	SDS	SD	SL	
charge	anion	anion	anion	
Peak / nm	397	396	401	
name	CTAC	CATB	TSAC	DODAC
charge	cation	cation	cation	cation
Peak / nm	408	412	408.5	406

この違いは界面活性剤の金属ナノ微粒子への吸着状態の違いを反映していると考えられる。さらに、このような特性を生かし、気液界面へ金属ナノ微粒子に界面活性剤を吸着させ金属ナノ微粒子を気液界面に局在させ、その状態でレーザー瞬間加熱を実現し、異方性を持つ表面修飾を実現できるよう今後も様々な角度から検討を加えて行きたいと考えている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

- ① Y. Murakami, M. Ikarashi, M. Hashizume, A. Y. Nosaka, Y. Nosaka, Laser ablation of the photocatalytic BiVO₄ and BiZn₂VO₆ powders in water and their photocurrent properties, *Electrochem. Solid. State. Lett.* 11, H40-H46 (2008) 査読有
- ② C. Poncho, Y. Murakami, S. Kishioka, A. Y. Nosaka, Y. Nosaka, Novel FT0/SnO₂/BiVO₄ composite photo- electrode for water oxidation under visible irradiation. *Electrochem. Solid. State. Lett.* 11, H160-H163 (2008) 査読有
- ③ Y. Murakami, C. Poncho, Y. Nosaka, Development of the efficient water-splitting electrodes under the visible light irradiation, *Electrochemistry*.

77, 44-50 (2009) 査読有

- ④C. Poncho, S. Kishioka, Y. Murakami,
A. Y. Nosaka, Y. Nosaka, Enhanced
Catalytic Activity of FTO/WO₃/BiVO₄
Electrode by Gold nanoparticle
Modification for Visible Water
Oxidation, Electrochim Acta. 55,
592-596 (2010) 査読有
- ⑤Y. Murakami, J. Nishino, T. Mesaki,
Y. Nosaka, Femtosecond Diffuse
Reflectance Spectroscopy of Various
Commercially Available TiO₂ Powders.
Spectroscopy letters. An
International Journal for Rapid
Communication. 44, 88-94 (2011) 査読有

[学会発表] (計7件)

- ①村上能規, Chua Ming Jing, レーザアブレ
ーションで生成する銀ナノ微粒子の粒径
に及ぼす界面活性剤および溶存気体の効
果、日本化学会第91春季年会、2011.3, 神
奈川
- ②村上能規, Chua Ming Jing, 水中レーザア
ブレーションによる銀ナノ微粒子生成に
おける界面活性剤および溶存気体の効果、
衝撃波シンポジウム、2011.3, 東京
- ③村上能規, Chua Ming Jing, レーザアブレ
ーションによる銀ナノ微粒子の生成にお
ける界面活性剤および溶存気体の影響、化
学工学会第76回年会、2011.3, 東京
- ④村上能規, 超臨界二酸化炭素中における液
中アブレーションによる銀ナノ微粒子の
生成、化学工学会関東支部大会、2010.9、
宇都宮
- ⑤村上能規, 二酸化炭素膨張液体中における
レーザアブレーションによる銀ナノ微粒
子の生成、光化学討論会、2010.9、千葉
- ⑥村上能規, 高橋慎一郎、野坂芳雄、酸化チ
タンおよびBiVO₄光触媒のフェムト秒拡散
反射分光、分子科学討論会、2008.9、福岡
- ⑦村上能規, C. Poncho, 高橋慎一郎、野坂篤
子、野坂芳雄、フェムト秒拡散反射分光法
による酸化チタンおよびBiVO₄のキャリア
ダイナミクス測定、第27回固体・表面光
化学討論会、2008.11、徳島

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

[その他]

6. 研究組織

(1) 研究代表者

村上 能規

長岡工業高等専門学校・物質工学科・

准教授

研究者番号：70293256

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：