

機関番号：11301

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21760575

研究課題名 (和文) 非平衡な超高強度光反応場による複合機能ハイブリッドナノ微粒子の創製

研究課題名 (英文) Fabrication of multi-functionally hybrid nanoparticles in non-linear high-intensity laser field

研究代表者

中村 貴宏 (NAKAMURA TAKAHIRO)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：50400429

研究成果の概要 (和文)：

本研究では、フェムト秒パルスレーザー光を液体中に強く集光することで発生する高密度プラズマと、その後の超高速な冷却過程による非平衡な反応場における物質創製プロセスを用いて多元系合金ならびに非金属-金属ハイブリッドナノ微粒子を作製することを目的とし研究を行った。複数種の貴金属イオンを含む溶液からは貴金属合金ナノ粒子の作製に成功し、その組成は溶液中へのイオン混合比に応じて自由に選択できることが分かった。一方、非金属-金属ハイブリッドナノ微粒子作製のためには、安定な溶液の調整かつ共還元のための検討が必要であることが分かった。

研究成果の概要 (英文)：

Fabrication of multimetallic alloy nanoparticles and hybrid nanoparticles of non-metal and metal in high-energetic reaction field by tightly focused femtosecond laser was investigated. Alloy nanoparticles of noble metals were successfully fabricated from mixed solution of metal ions and composition of the nanoparticles were able to be controlled by mixing ratio of the ions in the solution. On the other hand, further detailed investigation seemed to be required for stabilization of solutions and co-reduction process in the fabrication of hybrid nanoparticles of non-metals and metals.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：非平衡プロセス, レーザー

1. 研究開始当初の背景

レーザー光の種類は波長・出力・パルス幅などにより多岐に渡り、様々な分野で研究が行われるとともに広く応用されている。中で

もレーザー光の材料科学的応用、いわゆるレーザープロセスでは、加熱に始まり材料加工や表面改質、レーザーブレーション法やパルスレーザー堆積 (Pulsed laser deposition: PLD) 法による微粒子・薄膜作製などが一般的技術

となっている。これらの推移をレーザー光強度の観点から見ると、レーザー光の発展とともにますます強力になっていることが分かる。つまり、現在のレーザー技術は、アト秒に至る短パルス化技術の実現によって未踏の超高強度場を生成することが可能となっており、これは材料科学分野にとっても従来のプロセスでは達成し得ない新しい反応場が提供されることを意味している。この超高強度場における反応は、従来のレーザープロセスにおける熱・光分解・イオン化などの温度上昇に伴う基礎的反応とは異なり、クーロン領域あるいは相対論領域に至る超高強度場における非平衡反応であり、その過程はより複雑なものになると予想される。

しかしながら現在のところ、こうした超高強度レーザー科学における研究の中心は、単純な系、例えば希薄なガス中への高強度レーザー光照射により発生するプラズマ発光の観察などを通じた反応メカニズムの解明に関する研究が行なわれているに過ぎず、長いレーザープロセスの歴史に比べると未だ発展途上であると言える。一方近年、液体中に浸漬した固体ターゲットにレーザー光を照射し、発生するプラズマの閉じ込め効果により高温・高密度状態とすることで微粒子材料を作製するといった研究が報告されている。これらの研究においては一般にレーザーブレイションの課題として挙げられる粒径の大きなデブリの発生を避けるため、用いられるレーザー強度を通常デブリ発生閾値以下に抑制して行われているのが現状である。

これに対し、超短パルスレーザー光を光の回折限界近くまでに集光することで発生する超高強度場を、液体や固体など高密度の物質中に形成した場合、そこでは物質の原子間結合が切断され高密度プラズマが発生する。発生したプラズマはその後膨張する過程で大きな圧力を受けるとともに、大きな温度勾配により急激に冷却されることとなる。この超高温・超高压状態からの冷却過程は、既存の反応プロセスを遥かに凌駕した超高エネルギーの非平衡過程であるといえる。申請者はこの考えに基づき、ベンゼンや各種貴金属水溶液中にフェムト秒レーザー光を強く集光し超高強度場を発生させることで、強い光の場における原子間結合の切断とそれに伴って発生する高密度プラズマの冷却過程における原子の再構築過程を示す知見を得ている。すなわち、ベンゼンへのフェムト秒レーザー照射では、レーザー光の焦点においてプラズマ発光が確認され、焦点付近では水素・メタン・エタン・プロパン・ブタンなどの気体が発生するとともに、粒径 10 nm 程度で単分散のダイヤモンド様炭素 (Diamond-like-carbon: DLC) 微粒子が作製されることを見出した。さらに、同手法を各種

水溶液に応用することで、金・白金・銀などのシングルナノメートルオーダーの単分散金属超微粒子の作製にも成功している。

ごく最近申請者らは、水中で容易に酸化されるチタンなどの金属水溶液に対して本方法を適用した場合、まず金属ナノ粒子が作製された後水中で急速に酸化され、予想される通り酸化物の超微粒子となることも見出している。フェムト秒レーザーを液体中に集光することで実現する非平衡状態は、極めて高速かつ高エネルギーの反応過程であり、同手法に数種の混合溶液を適用することで、従来法では作製が困難であるような、合金ならびに酸化物・金属のハイブリッドナノ粒子についても容易に作製することができる可能性を有する手法であるといえる。

2. 研究の目的

上述の結果に基づき、本研究では各種混合溶液を対象としたフェムト秒レーザー照射を行い、作製される物質の構造を詳細に評価することにより、高強度レーザー場を溶液中に形成することで実現する高エネルギーの非平衡反応場における反応プロセスについて検討するとともに、溶液の濃度ならびに混合比などの条件を制御することによって、通常平衡状態では作製が困難であるような複合機能合金ナノ粒子、ならびに酸化物・金属のハイブリッドナノ粒子の作製を試みる。これらの研究を通じて、これまでに確立した高強度レーザーによる非平衡反応場における物質作製手法を用いて、新規材料作製のための応用可能性について検討を行う。

3. 研究の方法

高強度レーザーによる非平衡反応場では、原子間の結合が切断され高密度プラズマが発生するとともに、その後の超高速な急冷過程において出発物質とは異なる物質が創製されることを示した。この現象は原理的にはあらゆる物質に適用されるだけでなく、複数の異なる物質が存在する場合にも適用可能であるものと予測される。そこで本研究では、同手法を二種類以上の混合溶液に適用することで二元系以上の合金超微粒子ならびに酸化物・金属ハイブリッド超微粒子を作製することを目的として研究を遂行した。

1. 合金超微粒子の作製のための最適条件の検討

複数の機能を併せ持った二元系以上の合金微粒子作製のため、まずは金-白金合金の作製を試みる。金-白金合金微粒子の作製に関する研究は近年いくつか報告例がある。金ならびに白金の結晶構造はともに立方晶で

ありそれぞれの格子定数が異なることから、これらの合金微粒子について通常 X 線回折手法などを用いた評価を行った際には、その組成比に応じて回折ピークがシフトすることが予測される。これまでその作製の困難さから同物質に関する報告は少ない。シングルナノメートルオーダーの単分散金超微粒子ならびに白金超微粒子の作製については、それぞれ濃度を制御した塩化金酸水溶液ならびに塩化白金酸水溶液へのフェムト秒レーザー照射により既に成功しているが、本研究ではこれらの条件を元に混合溶液の濃度ならびに混合比についてさまざまな条件で調整した水溶液にレーザー照射を行うことにより、作製される金-白金合金微粒子の構造について詳細に検討を行った。また、11 族元素 (Cu, Ag, Au) を中心とした二元系合金の作製を試みることで同手法の応用可能性についても検討した。それぞれの水溶液の混合比を制御することより、二元系合金の作製について検討を行った後、三種類の水溶液を混合した混合水溶液を対象とすることで三元系合金の作製についても検討を行う。

2. 酸化物・金属ハイブリッド超微粒子の作製に関する検討

アナターゼ型二酸化チタンは紫外線照射により酸化還元反応を発現する光触媒材料として知られているが、その還元作用は強くなく、現在のところ酸化作用を用いた環境浄化材料として抗菌・防汚などに用いられている。これに対し、二酸化チタンの表面に貴金属のナノ粒子を担持し電子供給サイトを形成することで還元反応を促進させ触媒効率を改善するという報告がなされている。この場合、通常二酸化チタンの薄膜やマイクロメートルオーダーの粒子に貴金属微粒子を担持しているが、貴金属微粒子同士が凝集することなくナノ粒子として担持するため特殊な手法を用いることが多い。さらに、光触媒反応は物質表面で起こる反応であるため、光触媒担体自体も反応比表面積の大きい微粒子であることが望ましい。従って、水中において酸化されやすい元素 (チタン・シリコンなど) と酸化されない元素 (金や白金など) を含む水溶液の混合水溶液に、高強度レーザー場を用いた超微粒子作製方法を適用すれば、酸化物と金属とが入り組んだシングルナノメートルオーダーの酸化物・金属ハイブリッド超微粒子の作製が期待できる。すなわち、図に示すような二酸化チタンと白金が混合したシングルナノメートルのハイブリッド超微粒子も実現可能であるものと予測される。担体と担持金属が結合した状態でそれ自体がシングルナノメートルオーダーの超微粒子であるという報告はこれまで例がない。このような超微粒子にはこれまで

ない触媒機能の高効率化と高機能化が期待されると同時に、省資源化の効果も期待できるものと考えられる。これらの背景を踏まえ、本研究では塩化白金酸水溶液と四塩化チタン水溶液の混合水溶液にレーザー照射を行う。この場合、二酸化チタンと白金が混在したシングルナノメートルの超微粒子の作製が予想されるが、各々の分布とそれらの構造について明らかにするとともに、塩化白金酸水溶液と塩化チタン水溶液の混合比や、濃度効果についても詳細に調べる。

4. 研究成果

1. 合金超微粒子の作製のための最適条件の検討

塩化金酸ならびに塩化白金酸水溶液を所定の割合で混合することで作製した混合水溶液を対象とし、高強度レーザー照射を行った。金ならびに白金の二元系状態図では広い組成領域にわたって溶解度ギャップが存在するため、バルクの状態では通常金リッチな部分と白金リッチな部分に二相分離する。一方で、その粒径を十分小さくし、シングルナノメートルオーダーになると白金の電子構造が変化し全率固溶の金-白金合金が形成されることが理論的に示されている。作製された粒子の電子顕微鏡観察結果からは全ての場合でシングルナノメートルの粒子が作製されていることが確認された。X 線回折プロファイルからは単一のピークのみが確認され、そのピーク位置は混合溶液のイオン混合比に応じて系統的に変化することが分かった (Fig. 1)。回折手法により得られた粒子の格子定数は溶液の混合比と線形な関係であることを示しており、この結果から作製された粒子の組成はベガード則に従っていることが明らかとなった (図 2)。この結果は、混合水溶液への高強度レーザー照射のみで組成が制御された全率固溶の金-白金合金ナノ粒子が作製されたことを示している。一方、金ならびに銀イオンの混合水溶液を対象

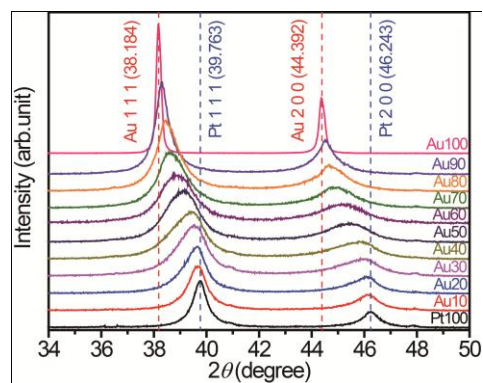


Fig. 1 XRD profiles of the particles fabricated by high-intensity laser irradiation of the mixed solutions of gold and platinum ions with different fractions.

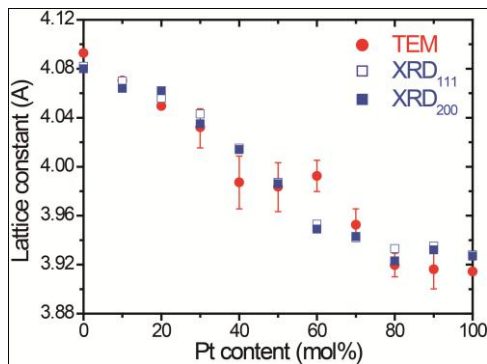


Fig. 2 Lattice parameters evaluated from electron diffraction and from X-ray diffractions from (1 1 1) and (2 0 0) planes as a function of platinum content in the solution.

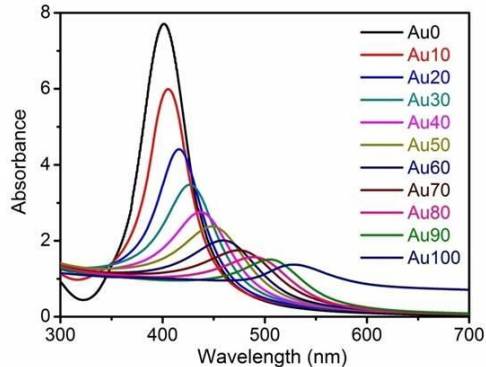


Fig. 3 UV-visible absorbance spectra of colloidal solutions of Au-Ag alloy nanoparticles.

とした高強度レーザー照射により、同様に金-銀合金ナノ粒子の作製を試みた。それぞれの水溶液は塩化金酸ならびに硝酸銀水溶液を用いたが、これらの水溶液を混合した場合には一定の濃度以上で水に不溶な硝酸銀が析出してしまふといった問題が生じた。そこで、アンモニアを加えることで錯イオンを形成し硝酸銀の析出を抑制したり、各金属イオンを有機溶媒中に移送した後、金属イオンを含む有機溶液を混合することで安定な混合溶液を準備し、それらに対してレーザー照射を行うことで同様に金-銀全率固溶合金の

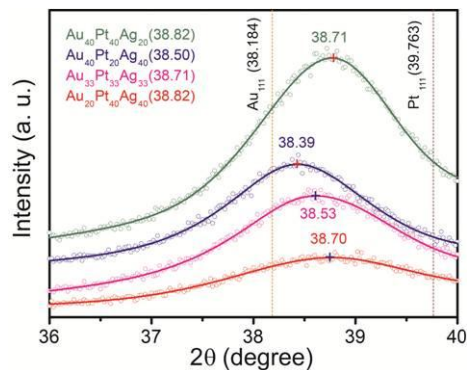


Fig. 4 XRD profiles of Au-Pt-Ag alloy NPs by high intensity laser irradiation of mixed solution.

作製に成功した (Fig. 3). 金ならびに銀は酸化還元電位が異なるため、還元手法を用いて作製する際には還元力の強い還元剤を必要とするが、本研究で得られた結果は高強度レーザー照射により形成される溶媒分子のラジカルが高い還元力を有していることを示している。また、これまで得られた結果を元に、金-白金-銀三元系合金ナノ粒子の作製にも成功した (Fig. 4).

2. 酸化物・金属ハイブリッド超微粒子の作製に関する検討

上述の結果より、各種貴金属イオンを含む水溶液ならびにそれらの混合水溶液を対象とした高強度レーザー照射により、組成を制御した多元系貴金属合金ナノ粒子の作製に成功したが、水中で酸化されやすい、いわゆる「卑」な金属イオンと、各種貴金属イオンを混合した混合水溶液へのレーザー照射には課題が残った。すなわち、本手法では溶媒中に高強度レーザー場を形成し、そこで発生する溶媒分子のラジカルの持つ高い還元力に起因した還元反応によってイオンが還元されるといった物理化学的な反応によって各種粒子が形成される。従って、混合溶液中に存在するイオンの酸化還元電位が大きく異なった場合、貴金属イオンが直ちに還元され金属粒子を形成し、その後卑な金属が還元されたのち水溶液中で自然酸化されることによって酸化物を形成するといった二段階プロセスとなることが分かった。このようなプロセスにおいては、当初申請者が予想していた、金属ならびに酸化物が均一混合したようなハイブリッド粒子とはならず、それぞれの粒子が独立して形成されていることが分かった。ハイブリッド粒子の形成に必要なイオンの共還元のために混合水溶液の pH を調整したり、溶媒としてアルコールや各種有機物液体を用いることで、水溶液を対象とした場合と異なる結果が得られておりさらに詳細に研究を進めているところである。

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 7 件)

1. J. L. H. Chau, C.-Y. Chen, M.-C. Yang, K.-L. Lin, S. Sato, T. Nakamura, C.-C. Yang, C.-W. Cheng, Femtosecond laser synthesis of bimetallic Pt-Au nanoparticles, Mater. Lett., 65 (2), 804-807 (2011.2).
2. T. Nakamura, H. Magara, Y. Herhani, S. Sato, Fabrication of silver nanoparticles by highly intense laser irradiation of aqueous solution, Appl. Phys. A: Mater. Sci. & Proc., 104 (4), 1021-1024 (2011.6)

3. J. L. H. Chau, M.-C. Yang, T. Nakamura, S. Sato, C.-C. Yang, C.-W. Cheng, Fabrication of ZnO thin films by femtosecond pulsed laser deposition, *Opt. and Laser Technol.*, 42(8), 1337-1339 (2010.11).
 4. Y. Herbani, T. Nakamura, S. Sato, Femtosecond Laser-Induced Formation of Gold-Rich Nanoalloys from the Aqueous Mixture of Gold-Silver Ions, *J. Nanomaterials*, 2010, 154210-1-9 (2010.11).
 5. 中村貴宏, 佐藤俊一, 高強度レーザ場におけるシングルナノ粒子の作製, レーザ加工学会誌, 17 (3), 99-103 (2010.8).
 6. N. Sato, M. Matsuda, M. Yoshinaga, T. Nakamura, S. Sato, A. Muramatsu, The Synthesis and photocatalytic properties of nitrogen doped TiO₂ films prepared using the AC-PLD method, *Topics in Catal.* 52 (11), 1592-1597 (2009).
 7. K. Hayashi, W. Hu, T. Nakamura, H. Takenaka, K. Suzuki, M. Ito, Real-time observation of film structure using X-ray waveguide phenomenon, *Jpn J. Appl. Phys.*, 48, 110207-1 (2009).
- 【学会発表】(計 30 件)
国内会議(計 18 件)
1. 武井章生, 中村貴宏, 佐藤俊一, 冷凍ベンゼンをターゲットとして用いた PLD 法による a-C:H 薄膜の作製, 応用物理学会東北支部学術講演会, 盛岡 (2011.12.1-2011.12.2)
 2. 宮島啓介, ヘルバニユリアティ, 中村貴宏, 佐藤俊一, 高強度レーザー場を用いたパラジウムナノ粒子生成におよぼす溶媒効果, 応用物理学会東北支部学術講演会, 盛岡 (2011.12.1-2011.12.2)
 3. ユリアティヘルバニ, 中村貴宏, 佐藤俊一, 水溶液中への高強度レーザー照射による金-白金-銀三元系合金ナノ粒子の作製, 応用物理学会学術講演会, 山形市 (2011.8.29-2011.9.2)
 4. 中村貴宏, 佐藤俊一, 水溶液への高強度レーザー照射による金属・合金シングルナノ粒子の作製, ミニシンポジウム「液相中の固体とレーザー光との相互作用: ナノ材料作製のための基礎から応用」, 高松 (2011.6.11-2011.6.12) 【招待講演】
 5. 中村貴宏, ヘルバニユリアティ, 佐藤俊一, 高強度フェムト秒パルスレーザー照射による銅ナノ粒子の作製, 春季第 58 回応用物理学関係連合講演会, 厚木 (2011.3.24-2011.3.27)
 6. Y. Herbani, T. Nakamura, S. Sato, Mechanism of Irradiation-induced Formation of AuAg Bimetallic Nanoparticles in Solution by a Near-infrared Femtosecond Laser, 春季第 58 回応用物理学関係連合講演会, 厚木 (2011.3.24-2011.3.27)
 7. ヘルバニユリアティ, 中村貴宏, 佐藤俊一, 有機溶媒を用いた高強度レーザー照射による金-銀合金ナノ粒子の作製, 日本金属学会秋期講演大会, 札幌 (2010.9.25-2010.9.27)
 8. Yuliati Herbani, 宮島啓介, 中村貴宏, 佐藤俊一, 高濃度水溶液を用いた高強度レーザー照射による金-銀合金ナノ粒子の作製, 応用物理学会学術講演会, 長崎 (2010.9.14-2010.9.17)
 9. 小関千春, Yuliati Herbani, 中村貴宏, 佐藤俊一, 高強度パルスレーザー照射を用いたナノ粒子作製におよぼす偏光の効果, 応用物理学会学術講演会, 長崎 (2010.9.14-2010.9.17)
 10. 中村貴宏, Yuliati Herbani, 宮島啓介, 佐藤俊一, 高強度パルスレーザー照射による金-白金固溶合金ナノ粒子の作製, 応用物理学会学術講演会, 長崎 (2010.9.14-2010.9.17)
 11. 中村貴宏, Herbani Yuliati, 佐藤俊一, 高強度レーザー場における金-白金合金ナノ粒子合成に対する分散剤の効果, 日本金属学会, つくば (2010.3.28-2010.3.30)
 12. 宮島啓介, ヘルバニユリアティ, 中村貴宏, 佐藤俊一, 高強度パルスレーザー場によるパラジウムナノ微粒子の作製, 応用物理学関係連合講演会, 平塚 (2010.3.17-2010.3.20)
 13. Y. Herbani, K. Miyajima, T. Nakamura, S. Sato, Femtosecond laser induced formation of AuAg nanoparticles in organic solvent, 応用物理学関係連合講演会, 平塚 (2010.3.17-2010.3.20)
 14. 中村貴宏, 佐藤俊一, 高強度レーザ場における金属シングルナノ粒子の作製, レーザ加工学会講演会, 名古屋 (2009.12.16-2009.12.17) 【招待講演】
 15. 中村貴宏, Herbani Yuliati, 佐藤俊一, 高強度レーザー場における金-白金合金ナノ粒子の作製, 日本金属学会 2009 年秋期大会, 京都 (2009.9.15-2009.9.17)
 16. 佐藤俊一, 小澤祐市, 中村貴宏, 軸対称偏光白色光の発生, 第 70 回応用物理学会学術講演会, 富山市 (2009.9.8-2009.9.11)
 17. 中村貴宏, ヘルバニユリアティ, 佐藤俊一, 高強度レーザー場により作製される安定な金-白金合金ナノ微粒子, 応用物理学会学術講演会, 富山 (2009.9.8-2009.9.11)

18. Y. Herbani, T. Nakamura, S. Sato, Synthesis of gold-silver alloy nanocolloids by highly intense laser irradiation, 応用物理学学会学術講演会, 富山 (2009.9.8-2009.9.11)

国際会議 (計 12 件)

1. Y. Herbani, T. Nakamura, S. Sato, Formation of Highly Dispersed AuAg Nanoalloys by Femtosecond Laser Irradiation of Metal Salts in Normal Hexane, Conference on Lasers and Electro-Optics/Europe, Germany, Munich (2011.5.22-2011.5.26)
2. T. Nakamura, Y. Herbani, S. Sato, Fabrication of Cu nanoparticles by high-intensity femtosecond laser irradiation of solution, Conference on Lasers and Electro-Optics/Europe, Germany, Munich(2011.5.22-2011.5.26)
3. Y. Herbani, T. Nakamura, S. Sato, FEMTOSECOND LASER-INDUCED SYNTHESIS OF COLLOIDAL AuAg NANOALLOYS FROM AQUEOUS MIXTURE OF METALLIC IONS, The Minerals, Metals & Materials Society (TMS) 2011, United States, San Diego (2011.2.27-2011.3.3)
4. T. Nakamura, Y. Herbani, S. Sato, FABRICATION OF GOLD-PLATINUM NANOALLOY BY HIGH-INTENSITY LASER IRRADIATION OF SOLUTION, The Minerals, Metals & Materials Society (TMS) 2011, United States, San Diego (2011.2.27-2011.3.3)
5. S. Sato, Y. Kozawa, T. Nakamura, Generation of White-Light Supercontinuum with Axially Symmetric Polarization
6. High-Intensity Lasers and High-Field Phenomena (HILAS), Turkey, Istanbul (2011.2.16-2011.2.18)
7. Y. Herbani, T. Nakamura, S. Sato, Femtosecond laser-induced formation of AuAg nanoalloys from aqueous mixture of metallic ions, Photonic West, USA, San Francisco (2011.1.22-2011.1.27)
8. T. Nakamura, Y. Herbani, S. Sato, Fabrication of gold - platinum alloy nanoparticles by high-intensity laser irradiation of aqueous solution, Photonic West, USA, San Francisco (2011.1.22-2011.1.27)
9. T. Nakamura, Y. Herbani, S. Sato, Fabrication of gold-platinum nanoparticles by intense, femtosecond laser irradiation of aqueous solution, Conference on Laser and Electro-Optics, USA, San Jose (2010.5.16-2010.5.21)

10. T. Nakamura, H. Magara, Y. Herbani, S. Sato, Fabrication of Silver Nanoparticles by High-intensity Laser Irradiation of Aqueous Solution, 7th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '09 (ALC '09), USA, Maui (2009.12.6-2009.12.11).
11. T. Nakamura, Y. Herbani, S. Sato, Fabrication of Gold-platinum Alloy Nanoparticles by High-intensity Laser Irradiation of Aqueous Solution, 7th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '09 (ALC '09), USA, Maui (2009.12.6-2009.12.11).
12. T. Nakamura, H. Magara, Y. Herbani, A. Ito, S. Sato, Fabrication of gold-platinum nanoparticles by intense, femtosecond laser irradiation of aqueous solution, Conference on Laser and Electro-Optics, USA, Baltimore (2009.6.1-2009.6.5).

〔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〕

ホームページ等

<http://satolab.tagen.tohoku.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中村 貴宏 (NAKAMURA TAKAHIRO)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号 : 50400429

(2) 研究分担者

()

研究者番号 :

(3) 連携研究者

()

研究者番号 :