

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 4月 17日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22510103

研究課題名（和文） 無修飾ナノ粒子が示す特異な自己組織化現象の解明と制御

研究課題名（英文） Investigation and its application on the specific self-assembly of non-substituted nanoparticles.

研究代表者

辻 剛志（TSUJI TAKESHI）

九州大学・先導物質化学研究所・助教

研究者番号：50284568

研究成果の概要（和文）：ガス中レーザーアブレーション法によって生成した銀ナノ粒子を液体に噴霧した際に起きる自己組織化現象についてメカニズムの解明と新たな高次構造作製法としての応用を検討した。自己組織化とナノ粒子と溶媒との親和性は相関があること、自己組織化の駆動力が粒子の凝集であることを明らかにした。さらに、液中レーザーアブレーションで生成したナノ粒子の凝集についても調べ、球形サブミクロン粒子の作製に応用した。

研究成果の概要（英文）：The self-assembly of silver nanoparticles generated by laser ablation in gases has been investigated. It was revealed that 1) the self-assembly depends on the affinity between nanoparticles and solvent, 2) the self-assembly is driven by the aggregation of nanoparticles. In addition, 3) the agglomeration of nanoparticles generated by laser ablation in liquids was investigated and applied for the preparation of spherical submicron particles.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
2012年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ構造科学

キーワード：自己組織化、レーザー

1. 研究開始当初の背景

ナノ粒子の作製には様々な手法があるが、レーザー光によって材料から蒸発させた物質を、周囲の気体や液体で冷却してナノ粒子を得る、「レーザーアブレーション法」もその一つである。レーザーアブレーション法の特徴は、材料種に対する汎用性が高いこと、保護剤等で修飾されていないナノ粒子が得ら

れること等である。

一般的な気相レーザーアブレーション法では、ナノ粒子を固体基板上に堆積した状態で回収するが、申請者は最近、固体基板の代わりに低蒸気圧溶媒（エチレングリコール）を設置し、これにナノ粒子を直接噴霧することによって、ナノ粒子がコロイド状態で得られることを示した。（図 1-1）。

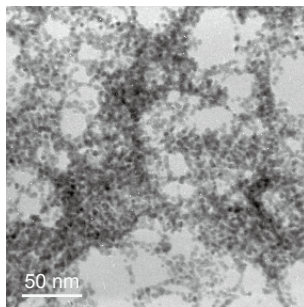
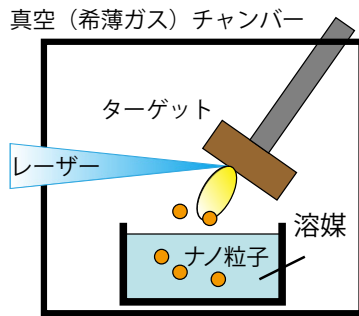


図 1-1: (上) コロイド粒子作製のための新規レーザーアブレーションシステムと(下) 作製した金ナノ粒子

一方、報告者等は、このシステムを用いて銀ナノ粒子を作製した際に、これに関係する特異な現象を見出した[2]。液面で凝集した銀ナノ粒子を観察したところ、銀ナノ粒子の自己組織化によってロッドあるいはチューブ状の構造が形成されていた(図 1-2)。金属ナノ粒子の自己組織化現象に関しては、化学合成された金や銀のナノ粒子を用いて、これまでに数多くの研究が行われているが[3]、上記の現象は、従来の報告に対して以下のような相違点を有する。

・リガンド分子によるナノ粒子表面の修飾が行われていないこと：これまでの報告では、金属ナノ粒子が自己組織化を起こすためには、界面活性剤等のリガンド分子による粒子表面の修飾が必要とされてきた。一方、レーザーアブレーションで作製されたナノ粒子

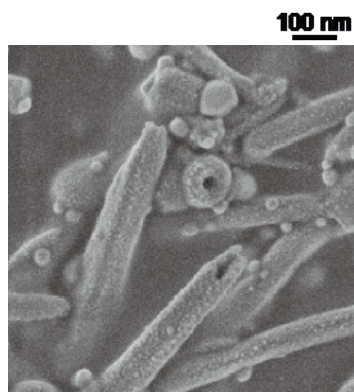


図 1-2: 上記システムで作製した銀ナノ粒子が形成した自己組織化構造

の表面は無修飾であり、組織化はリガンド分子の作用で起こったものではない。

・構造の特異性：報告されている金属ナノ粒子から生成する自己組織化構造は、平面状、三次元ピラミッド状等、球形粒子の細密充填によって説明可能な形状であり、ロッドやチューブのような構造は見出されていない。

2. 研究の目的

上記の銀ナノ粒子の自己組織化現象は、これまでに報告されている金属ナノ粒子の自己組織化のメカニズムでは説明できない要素を含んでいる。逆の見方をすると、この現象のメカニズムを解明し、うまく制御することが出来れば、新たなボトムアップ型ナノマイクロ構造の作製法として利用することが可能である。以上のことから、本研究は以下のような目的で行う。

- (1) 無修飾銀ナノ粒子の特異な自己組織化現象のメカニズムを明らかにする。
- (2) 様々な実験条件による凝集体構造の制御方法を探索する。
- (3) 得られた凝集体構造の機能材料としての可能性を提示する。

3. 研究の方法

- (1) 自己組織化現象の機構解明
 - 銀と金や銅ナノ粒子の間の物性の比較
 - 銀ナノ粒子における自己組織化発生条件の探索
 - 他の金属種ナノ粒子における自己組織化の探索
 - チューブ状構造の形成メカニズム解明
- (2) 気相レーザーアブレーションで作製したナノ粒子と液中レーザーアブレーションで作製したナノ粒子の比較
- (3) 凝集体構造の機能化
 - レーザー溶融法によるサブミクロン粒子の作製と表面支援レーザー脱離イオン化用基板の作製

4. 研究成果

- (1) 自己組織化現象の機構解明
 - 気相レーザーアブレーション法で作製したナノ粒子の溶液中における安定性
- 金、銀、銅のナノ粒子を作製し、吸収スペクトルの変化から凝集速度を比較した。金は非常に安定性が高く、数日間コロイド状態が維持されるのに対し、銀、銅ナノ粒子は作製直後から凝集が始まった。さらに、凝集を防止する高分子保護コロイドを添加した溶液を用いた場合、金ナノ粒子に対しては保護効果が現れるのに対し、銀、銅ナノ粒子では現れないことが明らかになった(図2-1)。このことから、銀や銅ナノ粒子は、溶液中に分散すること無く、液面上で凝集すると考えられる。こ

これらの結果は、銀ナノ粒子の自己組織化がナノ粒子が液面上で凝集して起きる現象であるという予想を支持するものであり、凝集のしやすさが自己組織化に強く関与していることを示している。さらに、銀と銅の凝集のしやすさの類似性から、再度銅ナノ粒子について

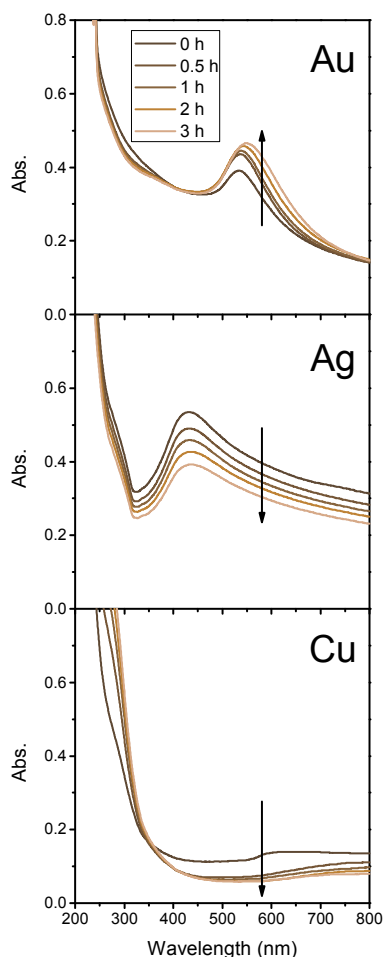


図2-1: 新規レーザーアブレーションシステムで作製した金、銀、銅コロイドの吸収スペクトルの経時変化(吸光度の低下が早いほど、安定性が低いことを示す。

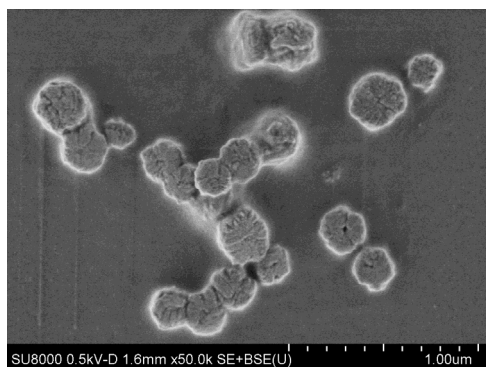


図2-2: 銅コロイド中に観察された、自己組織化構造

観察を行ったところ自己組織化の一種とみられる構造を見いだすことが出来た(図2-2)。

ナノ粒子の安定化因子の解明と安定性制御法の探索

まず、液相のコロイドではコロイドの凝集を阻害する働きを示す界面活性剤や高分子(中性および気相のガス種の影響を調べた。興味深いことに、界面活性剤の場合、保護能を示さず、むしろ凝集を促進した。一方、高分子の場合はナノ粒子の凝集が抑制された。また、窒素中よりも酸素中の方が作製された金ナノ粒子の安定性が向上することが分かった。これらの結果から、気相中のレーザーアブレーションで生成したナノ粒子は表面に電荷を帯びており、この電荷が安定性を支配していることが示唆された。

チューブ状構造形成メカニズムの探索

結晶化は原子が規則的に集まる現象であると見なすことが出来る。そして、結晶の形状を支配する大きな因子は結晶化の速度である。これを銀ナノ粒子の自己組織化に当てはめると、金属ナノ粒子の凝集速度が自己組織化構造の形状に影響を与えている可能性が高い。これを調べるため、凝集速度が変化すると考えられる条件下、すなわち、溶媒との親和性の異なる金と銀のナノ粒子を混合した場合、および金-銀合金(1対1)ナノ粒子の場合の自己組織化について調べた。混合ナノ粒子の場合、銀ナノ粒子のチューブ構造と金ナノ粒子が分離して観察された(図

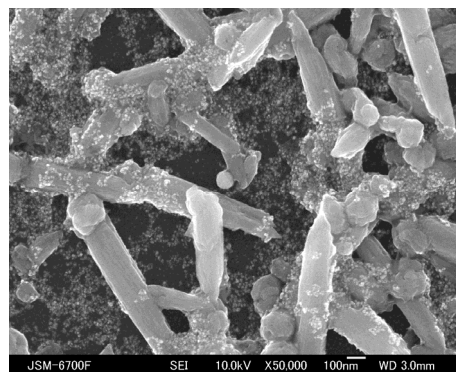


図2-3: 金銀コロイド混合系で生成した銀自己組織化構造と金粒子

2-3)。このような溶媒との親和性の違いによって2種類の金属ナノ粒子が分離する現象は興味深い。金ナノ粒子が銀ナノ粒子に混入することによるチューブ状構造の変化は観察されなかった。一方、金-銀合金ナノ粒子の場合、金ナノ粒子と同様に自己組織化は観察されなかった。以上、今回の研究期間にはチューブ状構造の形成要因に関して明らかにすることが出来なかった。今後さらにこれを解明する為には、雰囲気や金銀混合比のさらに細かな調整によるナノ粒子の凝集性の制御が必要であると考えられる。

(2) 気相レーザーアブレーションで作製したナノ粒子と液中レーザーアブレーションで作製したナノ粒子の比較

比較のために、液中のレーザーアブレーションで作製したナノ粒子の安定性に付いてもこれを支配する因子の解明とコントロールを試みた。その結果、液中レーザーアブレーション法で生成したナノ粒子は溶媒中に存在する親和性の高い物質を高効率に吸着する性質があることを見出した。さらに、この原理を用いて安定性をコントロールできることを見いだした。具体的には、クエン酸水溶液中でレーザーアブレーションを行うことで、金ナノ粒子表面にクエン酸を吸着させ、その量によって凝集状態を制御出来ることを見出した。

(3) 凝集構造の機能化

ナノ粒子の安定性のコントロールにより生成した凝集体にレーザー光照射を行うことにより、粒径の揃ったサブミクロン粒子が作製できることを明らかにした(図2-4)。さらに、凝集過程を解析した結果、実際はレーザー光照射によってクエン酸が脱離することによって凝集が動的に誘起されていることが明らかになった。

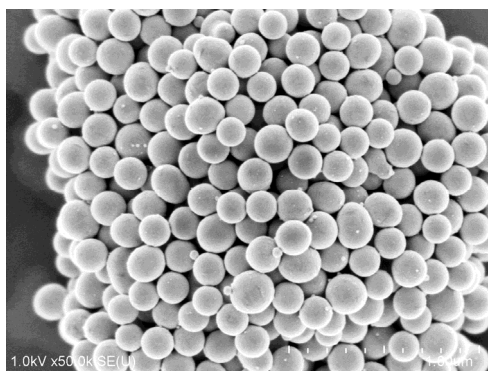


図 2-4: 金ナノ粒子凝集体へのレーザー光照射により生成した球状粒子

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 15 件)

- (1) Fujiwara H, Niyuki R, Ishikawa Y, Koshizaki N, Tsuji T, Sasaki K, “Low-threshold and quasi-single-mode random laser within a submicrometer-sized ZnO spherical particle film”, *Applied Physics Letters*, **102**, 6, 061110-1 - 061110-4 (2013). 査読有り
- (2) Tsuji T, Yahata T, Yasutomo M, Igawa K, Tsuji M, Ishikawa Y, Koshizaki N, “Preparation and investigation of the formation mechanism of submicron-sized spherical particles of gold using laser ablation and laser irradiation in liquids”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **15**, 9, 3099-3117 (2013). 査読有り
- (3) Tsuji T, Yahata T, Tsuji M, Koshizaki N, Ishikawa Y, “Preparation of submicron-sized spherical particles of gold using laser irradiation in liquids”, *Proceedings of EOS conference on laser ablation and nanoparticle generation in liquids 2012*, **2**, 5217 (2012). 査読有り
- (4) Tsuji T, Nakanishi M, Mizuki T, Ozono S, Tsuji M, Tsuboi Y, “Preparation and shape-modification of silver colloids by laser ablation in liquids: A Brief Review”, *Science of Advanced Materials*, **4**, 3-4, 391 - 400 (2012). 査読有り
- (5) 辻 剛志, 安友 政登, 水城 健志, 辻 正治, 川崎 英也, 米澤 徹, 真船 文隆, “液中レーザーアブレーションを用いた表面支援レーザー脱離イオン化(SALDI)基板の作製”, *レーザー研究*, **40**, 2, 111 - 116 (2012). 査読有り
- (6) Tsuji T, Tsuji M, Hashimoto S, “Utilization of laser ablation in aqueous solution for observation of photoinduced shape conversion of silver nanoparticles in citrate solutions”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, **221**, 2-3, 224 - 231 (2011). 査読有り
- (7) Tsuji T, Yasutomo M, Tsuji M, Kawasaki H, Yonezawa T, Mafune F, “Fabrication of SALDI Substrate using Laser Ablation in Liquids”, *Proceedings of The 12th International Symposium on Laser Precision Microfabrication (LPM2011)*, 160 - 160 (2011). 査読有り
- (8) Tsuji T, Mizuki T, Yasutomo Y, Tsuji M, Kawasaki H, Yonezawa T, Mafuné F, “Efficient fabrication of substrates for surface-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry using laser ablation in liquids”, *Applied Surface Science*, **257**, 6, 2046 - 2050 (2011). 査読有り
- (9) 辻 剛志, “光照射による銀ナノ粒子の形状変化(球形粒子から異方性ナノ粒子を作る)”, *日本結晶成長学会誌*, **38**, 3, 32 - 40 (2011). 査読有り
- (10) Tsuji T, Hirai T, Mizuki T, Tsuji M, “Preparation of metal nanoparticles using laser ablation with liquids under evacuated environments”, *Proceedings of EOS conference on laser ablation and nanoparticle generation in liquids 2010*, **1**, 18 - 18 (2010). 査読有り
- (11) Tsuji T, Hirai T, Ozono S, Mizuki T, Tsuji M, “Fabrication of Nano-materials using Laser Ablation with Liquids”, *Proceedings of the 7th Asia-Pacific Laser Symposium*, **9**, 1, 42 - 42 (2010). 査読有り
- (12) Hirai T, Tsuji T, Mizuki T, Tsuji M, Yamaki J, “Development of a novel laser ablation technique for fabrication of

colloidal nanoparticles”, *Proceedings of the 7th Asia-Pacific Laser Symposium*, **9**, 1, 151 - 151 (2010). 査読有り

- (13) Tsuiji T, Ueno K, Yokota Y, Tsuji M, Misawa H, “Influence of localized surface plasmon resonance on shape changes of nanostructures: Investigation using metal nanoblocks in halide solutions”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, **212**, 1, 20 - 26 (2010). 査読有り
- (14) 辻 剛志, “プラズモン励起・レーザーアブレーションを用いた異方性形状ナノ粒子の作製”, *電気学会誌*, **130**, 12, 820 - 823 (2010). 査読有り
- (15) Yasutomo M, Tsuiji T, Mizuki T, Tsuji M, Kawasaki H, “Fabrication of SALDI Substrate using Laser Ablation in Liquids and Electrophoresis Deposition”, *Proceedings of 23rd International Microprocesses and Nanotechnology Conference* (2010). 査読有り

〔学会発表〕(計 32 件)

- (1) 東 優磨; 辻 剛志; 辻 正治; 藤原 英樹; 石川 善恵; 越崎 直人, “液中レーザー溶融法によるサブミクロン真球粒子の作製-サブミクロンサイズ原料からのアプローチ-”, レーザー学会学術講演会第 33 回年次大会, 1 月 29 日 (2013), 姫路
- (2) 辻 剛志, 矢羽田 達也, 辻 正治, 石川 善恵, 越崎 直人, “液中レーザー照射による金サブミクロン粒子の作製と生成メカニズムの解明”, レーザー学会第 432 回研究会, 9 月 18 日 (2012), 大分
- (3) 東 優磨, 辻 剛志, 辻 正治, 藤原 英樹, 石川 善恵, 越崎 直人, “液中レーザー溶融法によるサブミクロン真球粒子の作製-サブミクロン原料を使ったアプローチ-”, レーザー学会九州支部学生講演会, 9 月 17 日 (2012), 大分
- (4) 矢羽田 達也, 辻 剛志, 辻 正治, 石川 善恵, 越崎 直人, “液中レーザー溶融法を用いたサブミクロンサイズ金粒子の作製”, レーザー学会九州支部学生講演会, 9 月 17 日 (2012), 大分
- (5) 辻 剛志, 東 優磨, 辻 正治, 藤原 英樹, 石川 善恵, 越崎 直人, “液中レーザー溶融法によるサブミクロンサイズ真球粒子の作製”
- (6) サブミクロンサイズ原料からのアプローチ”, 第 33 回応用物理学会, 9 月 11 日 (2012), 松山
- (7) Tsuiji T, Yahata T, Tsuji M, Koshizaki N, Ishikawa Y, “Control of the stability and size of colloidal particles using laser irradiation”, 第 28 回化学反応討論会, 6 月 7 日 (2012), 福岡
- (8) 矢羽田 達也, 辻 剛志, 辻 正治, 石川 善恵, 越崎 直人, “液中レーザー溶融法を用いたサブミクロンサイズ金粒子の作製”, 第 49 回化学関連支部合同九州大会, 6 月 30 日 (2012), 北九州
- (9) 辻 剛志, 辻 正治, 橋本 修一, 石川 善恵, 越崎 直人, “液中レーザーアブレーションを用いたクエン酸安定化金、銀ナノ粒子の作製と形状操作”, 第 92 回日本化学会春季年会, 3 月 25 日 (2012), 横浜
- (10) 辻 剛志, 矢羽田 達也, 安友 政登, 辻 正治, 石川 善恵, 越崎 直人, “液中レーザー照射によるサブミクロン粒子生成過程の解析”, レーザー学会学術講演会第 32 回年次大会, 2 月 1 日 (2012), 仙台
- (11) 辻 剛志, 辻 正治, 橋本 修一, “局在プラズモン励起を用いた銀ナノ粒子の形状操作”, 第 9 回プラズモニクスシンポジウム, 1 月 24 日 (2012), 福岡
- (12) 辻 剛志, 辻 正治, 橋本 修一, “クエン酸溶液中の銀ナノ粒子のプラズモン励起による形状変化”, 光化学討論会, 9 月 7 日 (2011), 宮崎
- (13) 辻 剛志, 矢羽田 達也, 安友 政登, 辻 正治, 石川 善恵, 越崎 直人, “レーザー光を用いたナノ粒子表面状態の制御とサブミクロン真球粒子の作製への応用”, 第 5 回分子科学討論会, 9 月 23 日 (2011), 札幌
- (14) 辻 剛志, 矢羽田 達也, 安友 政登, 辻 正治, 越崎 直人, 石川 善恵, “液中レーザー光照射を用いたサブミクロン金粒子の作製(2)”, 第 72 回応用物理学会, 9 月 1 日 (2011), 山形
- (15) 矢羽田 達也, 辻 剛志, 安友 政登, 辻 正治, 越崎 直人, 石川 善恵, “液中レーザー光照射を用いたサブミクロン金粒子の作製(1)”, 第 72 回応用物理学会, 8 月 31 日 (2011), 山形
- (16) 安友 政登, 辻 剛志, 辻 正治, 米澤 徹, “液中レーザーアブレーション法を用いた SALDI-MS 基板の作製”, 第 48 回化学関連支部合同九州大会, 7 月 9 日 (2011), 北九州
- (17) Tsuiji T, Yasutomo M, Tsuji M, Kawasaki H, Yonezawa T, Mafune F, “Fabrication of SALDI Substrate using Laser Ablation in Liquids”, The 12th International Symposium on Laser Precision Microfabrication (LPM2011), 6 月 9 日 (2011), Takamatsu, Japan
- (18) 辻 剛志, 越崎 直人, 橋本 修一, “液中レーザーアブレーションを用いたクエン酸安定化金、銀ナノ粒子の作製と形状操作”, 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, 6月11日(2011), 高松
- (19) 辻 剛志, 安友 政登, 水城 健志, 辻 正治, “液中レーザーアブレーションを用いた SALDI 基板の作製”, レーザー学会 学術講演会第 31 回年次大会, 1月10日(2011), 東京
- (20) 辻 剛志, “液中レーザーアブレーションにおけるナノ粒子の粒径・形状制御”, 東京工業大学応用セラミクス研究所共同利用研究ワークショップ, 9月27日(2010), 横浜市
- (21) 平井 健雅, 辻 剛志, 辻 正治, 山木 準一, “新規レーザーアブレーション法を用いたコロイド状ナノ粒子の作製”, 第 71 回応用物理学会, 9月14日(2010), 長崎
- (22) 安友 政登, 辻 剛志, 水城 健志, 辻 正治, “液相レーザーアブレーション法を用いた SALDI-MS 基板の作製”, 第 71 回応用物理学会, 9月14日(2010), 長崎
- (23) 安友 政登, 辻 剛志, 水城 健志, 辻 正治, “液相レーザーアブレーションを用いた SALDI-MS 基板の作製”, 九重分光学会連夏季セミナー, 7月3日(2010), 久住町
- (24) 平井 健雅, 辻 剛志, 大園 正悟, 辻 正治, “新規レーザーアブレーション法を用いて作製した金属ナノ粒子の自己組織化”, 第 47 回化学関連支部合同九州大会, 7月1日(2010), 北九州
- (25) Tsuji T, Hirai T, Mizuki T, Tsuji M, “Preparation of metal nanoparticles using laser ablation with liquids under evacuated environments”, EOS conference on laser ablation and nanoparticle generation in liquids 2010, 7月1日(2010), Engelberg, SWITZERLAND
- (26) Hirai T, Tsuji T, Mizuki T, Tsuji M, Yamaki J, “Development of a novel laser ablation technique for fabrication of colloidal nanoparticles”, The 7th Asia-Pacific Laser Symposium, 5月13日(2010), Jeju, KOREA
- (27) Tsuji T, Hirai T, Ozono S, Mizuki T, Tsuji M, “Fabrication of nano-materials using Laser Ablation with Liquids”, The 7th Asia-Pacific Laser Symposium, 5月12日(2010), Jeju, KOREA
- (28) Tsuji T, Ueno K, Yokota Y, Tsuji M, Misawa H, “Photo-induced shape changes of metal nanoblocks in halide solutions”, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 12月16日(2010), Honolulu, HAWAII
- (29) 辻 剛志, 辻 正治, 橋本 修一, “液相レーザーアブレーション法を用いた金属ナノ粒子の光誘起形状変化の解明”, 第 29 回固体・表面光化学討論会, 11月26日(2010), 福岡市
- (30) Yasutomo M, Tsuji T, Mizuki T, Tsuji M, Kawasaki H, “Fabrication of SALDI Substrate using Laser Ablation in Liquids and Electrophoresis”, 23rd International Microprocesses and Nanotechnology Conference, 11月1日(2010), Kitakyushu, JAPAN
- (31) 平井 健雅, 辻 剛志, 辻 正治, 山木 準一, “新規レーザーアブレーション法を用いたコロイド状ナノ粒子の作製”, 第 4 回日本電磁波エネルギー応用学会シンポジウム, 11月18日(2010), 春日市
- (32) 安友 政登, 辻 剛志, 水城 健志, 辻 正治, “液相レーザーアブレーション法を用いた SALDI-MS 基板の作製”, 第 4 回日本電磁波エネルギー応用学会シンポジウム, 11月18日(2010), 春日市
- 〔図書〕(計 2 件)
- (1) 辻 剛志, “微粒子形成”, 先端固体レーザー (レーザー学会編) ISBN978-4-274-21124-9, 292 - 296 (2011).
- (2) Tsuji T, “PREPARATION OF NANOPARTICLES USING LASER ABLATION IN LIQUIDS: FUNDAMENTAL ASPECTS AND EFFICIENT UTILIZATION”, *Laser Ablation in Liquids (Guowei Yang edit)* ISBN:9789814310956, 207 - 268 (2011).
- 〔その他〕
- 産総研プレスリリース：「酸化亜鉛粒子を用いた発振特性に優れたランダムレーザー素子を開発 - サブマイクロメートル球状粒子の新たな応用技術 - 」(2013 年 02 月 12 日)

6. 研究組織

- (1) 研究代表者
辻 剛志 (TAKESHI TSUJI)
九州大学・先端物質化学研究所・助教
研究者番号：50284568
- (2) 研究分担者
なし
- (3) 連携研究者
なし