

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 16 日現在

機関番号：51101

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560924

研究課題名(和文) 超臨界二酸化炭素流体を活用したコアシェル型金属ナノ微粒子のシェル構造制御

研究課題名(英文) Control of the shell structure for the core-shell metal nano-particles using the supercritical CO₂ fluid.

研究代表者

村上 能規 (MURAKAMI, Yoshinori)

八戸工業高等専門学校・その他部局等・准教授

研究者番号：70293256

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：トルエンをはじめとする有機溶媒を超臨界二酸化炭素に溶解させて、銀板へのレーザーアブレーションを行い、銀ナノ微粒子の生成を確認するとともに、生成した銀ナノ微粒子の表面への炭素被覆を確認した。その表面被覆メカニズムを明らかにするために、トルエンのみで超臨界状態にして、レーザーアブレーションの生成物をGC-MSで分析したところ、ピレンの生成が確認された。分光蛍光計を用いた実験により、トルエン以外の有機溶媒においても、銀ナノ微粒子の炭素被覆を確認できた。引き続き、銀の代わりに、銅を用いて、同様の炭素被覆実験を行った。生成した炭素膜のラマン分析の結果、グラフェン構造を持つものであることがわかった。

研究成果の概要(英文)：Laser ablation experiments toward the silver plate immersed in toluene, which were solvated with supercritical CO₂, were performed. It was found that silver nanoparticles were formed by the laser ablation processes and it was also confirmed that silver nanoparticles were covered with carbon film. To investigate further the origin of the carbon film formed by the laser ablation into toluene, GC-MS analysis were carried out to the liquid after the laser irradiation. Pyrene was observed as one of the major products. And thus it was concluded that pyrene formed by the laser pyrolysis of toluene was the origin of the carbon film. It was also found that pyrene was also formed using the other solvents after the laser irradiation to those solvents. Laser ablation of Cu plate under the supercritical CO₂ condition was also performed and the graphene formation was convinced by the Raman signal analysis of the deposited film on Cu plate.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：反応工学・プロセスシステム、材料合成プロセス

キーワード：レーザーアブレーション ナノ微粒子 超臨界二酸化炭素 表面被覆

1. 研究開始当初の背景

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として期待されている発光性半導体ナノ微粒子などナノ微粒子はバルクな金属と異なる物性を持つため、様々な応用が考えられている非常に重要な材料である。一方で、これら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がある。

そこで、本申請では、超臨界二酸化炭素中に被覆材料を溶解させ、レーザー加熱により微粒子表面を被覆する新規手法の可能性、つまり、超臨界二酸化炭素の高い流動性に基づく被覆層の厚さの均一性向上と超臨界二酸化炭素の温度、圧力制御による溶解量の制御の可能性について検討を加えることを目的とする。

2. 研究の目的

これまで、超臨界二酸化炭素流体内における表面修飾は、電解めっきで数多く研究されている。超臨界流体の高い流動性による密着性が高く、緻密なめっき膜が形成すると報告されている。ナノ微粒子の表面被覆においても、同様に、超臨界二酸化炭素の高い流動性から、微粒子表面の凹凸に関わらず、密着した被覆層が形成されることが期待できる。また、超臨界に被覆物質の前駆体を必要な量だけを超臨界二酸化炭素中に溶解させるため、無駄な廃液を生じない。また、加熱も溶液全体を加熱するのではなく、微粒子を局所加熱する方式であるので、加熱によるエネルギー消費も大幅に低減、省コストプロセスである。

3. 研究の方法

超臨界二酸化炭素中の表面被覆を行う研究に用いる微粒子としては、これまで過去に数多くの研究例がある銀ナノ微粒子を用いる。超臨界二酸化炭素反応容器の底に銀板を設置し、被覆材料の前駆体も同じく超臨界二酸化炭素反応容器内に封入、二酸化炭素ガスを容器に封入して超臨界状態にする。その状態で上部からYAGレーザー(既設)の第2高調波または第3高調波を集光照射、レーザー集光により瞬間的に生じた高温高压状態のマイクロプラズマにより銀板から銀ナノ微粒子を生成させるとともに、高温状態の銀ナノ微粒子の表面に存在する前駆体を熱分解し、ナノ微粒子表面上に被覆層を析出させ、銀ナノ微粒子の有機物による被覆を行う。レーザーアブレーションで生成した銀ナノ微粒子が完全にシリカで被覆されたかどうかについては銀ナノ微粒子の400 nm域に存在するプラズモン共鳴吸収の有無で判定、あるいは、簡便な確認方法としてラマン分光計による表面

被覆層に起因するラマンピークシフトの測定で行う。

4. 研究成果

超臨界二酸化炭素中に銀を封入し、レーザー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ー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1に示す。

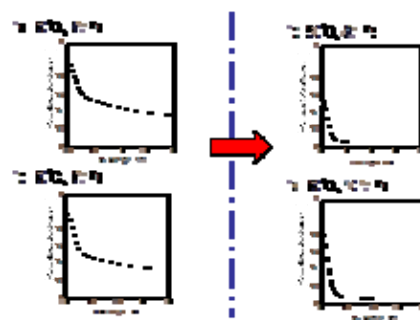


図1. 銀ナノ微粒子プラズモン吸収スペクトルの二酸化炭素の温度、圧力による変化

図に示すように、トルエン溶液に含浸させて銀をアブレーションした場合も、超臨界二酸化炭素にトルエンを溶解させた時も、銀のプラズモン吸収が消滅しており、銀基板へのレーザーアブレーションで生成した被膜により、プラズモンの吸収が消滅したことがわかる。トルエンの液体に含浸したアブレーションに比べると、超臨界二酸化炭素に含浸させた時に、長波長側の吸収端が消滅しており、超臨界二酸化炭素の方が均一に被覆されている様子が推測できる。

このような銀ナノ微粒子の表面被覆がどのような化学成分であるかを確認するため、ATR-FTIR法により、表面分析を行った。その結果を図2に示す。

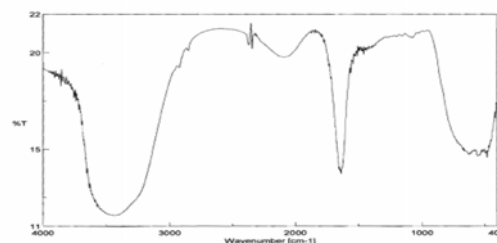


図2. トルエン含浸させた銀板のレーザーアブレーションで生成した銀ナノ微粒子のATR-FTIRスペクトル

図2に示すように、トルエンと類似のFTIRスペクトル構造を持つ一方、トルエンと異なり、スペクトルの線幅が幅広い。さらに、こ

の表面を被覆している化合物を同定するために、銀板がない状態で、トルエンに対してレーザを集光照射して、トルエン中に生成する化合物をサンプリング、GC-MS により分析し、どのような生成物ができているかについて分析した。その結果、生成物として、ピレンが生成していることが確認できた。さらに、生成した液を蛍光分析すると、レーザ集光照射後の液において 355nm で蛍光が生じていることが確認できた。図 3 にトルエンにレーザ集光照射した後の液の蛍光スペクトルを示すが、ピレンの蛍光スペクトルと類似の蛍光スペクトルであり、ピレンが生成しているとする GC-MS の結果と対応した。励起光を 355 nm から 532 nm に切り替えて、蛍光スペクトルを測定したが、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。

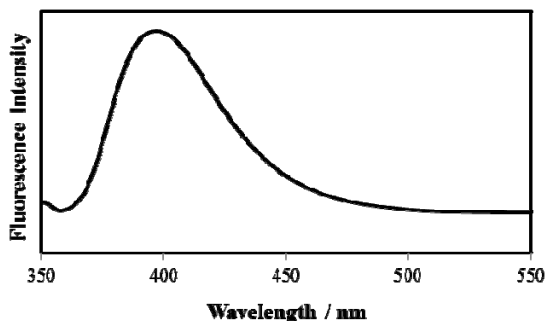


図 3. トルエンにレーザ集光照射した後の液の蛍光スペクトル

以上のことから、トルエン溶液および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集光照射、つまり、レーザアブレーションを行うことでピレンが主に生成すること、生成したピレンがさらに、大きく成長し、多環芳香族化合物 (PAH) として金属ナノ微粒子 (ここでは、銀ナノ微粒子) の表面に析出する機構が考えられる。次に、トルエンの代わりに、他の炭化水素で実験を行い、355nm 励起で生じる 400nm 近傍の蛍光強度の比較により、ピレンの生成量の比較を行った。

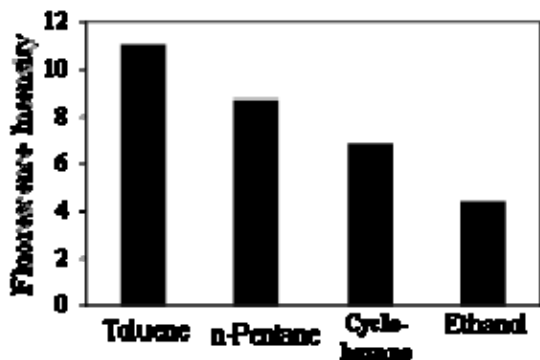
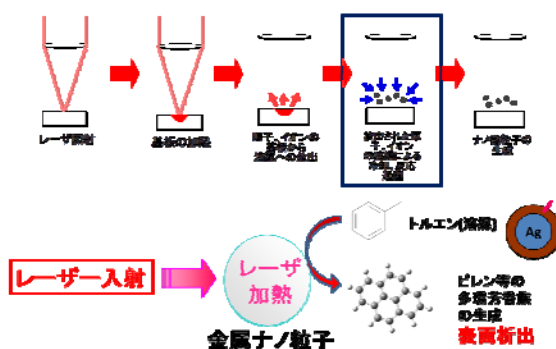


図 4. 各種有機溶媒で生成するピレンの蛍光最大強度の比較 (励起光 336 nm)

図 4 の結果に示すように、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。以下に、レーザアブレーションによる表面被覆のメカニズムをまとめた。

液中アブレーションによる銀ナノ微粒子表面被覆機構に関する考察



引き続き、固体を銀から銅に変更し、銀板と同様に、レーザ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 5 は得られた銅のプラズモン吸収スペクトルである。

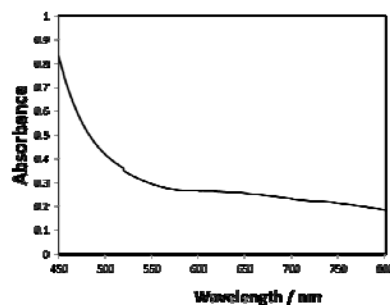


図 5. Cu ナノ微粒子のプラズモン吸収スペクトル

図 5 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照射時間に対する生成量の経時変化の測定を行った。図 6 にその結果を示すが、

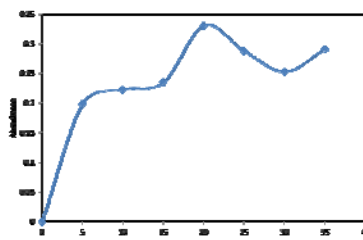


図 6. Cu 板のレーザアブレーションにより生成する銅ナノ微粒子の吸光度(650nm)の経時変化

図6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、突如として増加と減少を繰り返す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、観測部での銅ナノ微粒子が減少すること、また、銅ナノ微粒子が励起レーザー光を吸収し、銅ナノ微粒子生成とともに銅基板まで到達するレーザー光強度が低下、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であると現在、考えている。

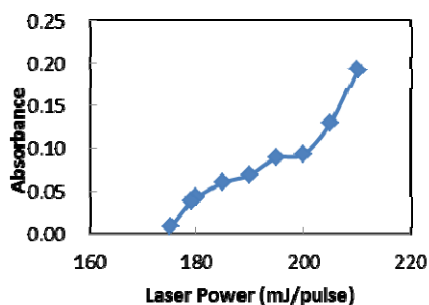


図7. 銅ナノ微粒子生成のレーザー強度依存性

図7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7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。

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8はそのラマンスペクトルである。

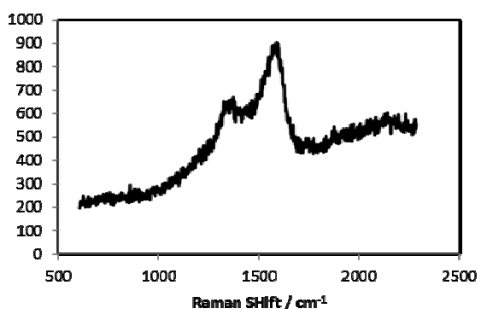


図8. 銅基板上に析出した炭素被膜のラマンスペクトル

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ー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。

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 4 件)

- ① Y. Murakami, Chua, M. J., “Observation of the plasmon absorption band shifts of the silver nanoparticles formed by the laser ablation in a Solution”, P02, Proceedings of the 3rd Conference on Advanced Nanoparticle Generation and Excitation by Lasers in Liquids (2014) 査読有
- ② M. J. Chua, Y. Murakami, “Influence of Surfactants and Dissolved Gases on the Silver Nanoparticle Plasmon Resonance Absorption Spectra Formed by the Laser Ablation Processes,” SRN Physical Chemistry, 547378 (7 pages) (2013) 査読有
- ③ T. Sipkens, G. Joshi, K. J. Daun, Y. Murakami, “Sizing of Molybdenum Nanoparticles Using Time-Resolved Laser-Induced Incandescence”, J. Heat. Transfer, 135 052401-1- 052401-8 (2013) 査読有
- ④ Sakai, Y., Ando. H., Oguchi, T., Murakami, Y., “Thermal decomposition of 2-phenylethanol: A computational study on mechanism” Chem. Phys. Lett. vol. 556, pp. 29-34 (2013) 査読有

[学会発表] (計 7 件)

- ① 村上能規、田村兼一、平川力、“クマリンプローブ蛍光法による紫外光照射下におけるマイクロバブル崩壊でのラジカル生成測定”、平成25年度衝撃波シンポジウム、2014年3月5日、神奈川
- ② 村上能規、小口達夫、“多環芳香族化合物の燃焼反応とOHラジカル生成経路の探索”、第51回燃焼シンポジウム、2013年12月6日、東京
- ③ Y. Murakami, T. Oguchi, “Quantum chemical studies of the combustion pathways and kinetics of polyaromatic hydrocarbons.”, 平成25年度化学系学

協会東北大会、2013年9月29日、宮城

()

- ④ 村上能規、「有機溶媒へのレーザー集光照射による多環芳香族化合物の生成」、2012年光化学討論会、2012年9月14日、東京

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

- ⑤ 村上能規、「レーザーアブレーションによるナノ微粒子生成と溶媒熱分解による表面被覆」化学工学会 第77回年会、2012年3月16日、東京

研究者番号：

- ⑥ Chua Ming Jing、村上能規、「レーザー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の添加効果」、2011年光化学討論会、2011年9月7日、宮崎

- ⑦ Chua Ming Jing、村上能規、「レーザー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の効果」、平成24年度化学系学協会東北大会、2011年9月17日、宮城

〔図書〕 (計 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 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 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 (八戸工業高等専門学校・
総合科学科・准教授)

研究者番号：70293256

(2) 研究分担者