

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 19 日現在

機関番号：15201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25390042

研究課題名(和文) レーザー光を用いたコロイド状ナノ粒子の凝集状態制御とナノマイクロ構造作製への利用

研究課題名(英文) Control of the colloid agglomeration using laser irradiation and its application on the nano-micro structure fabrication

研究代表者

辻 剛志 (Tsuji, Takeshi)

島根大学・総合理工学研究科(研究院)・准教授

研究者番号：50284568

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：「液中レーザー溶融法」は、サブミクロンサイズの球状粒子の新規作製法として注目されている。本研究では、この方法を用いた金サブミクロン粒子(以下AuSMP)の作製と生成メカニズムの解明に取り組んだ。研究期間内に明らかにしたのは以下の項目である。AuSMPの作製には原料金ナノ粒子の凝集状態の制御が必用である。保護剤を用いると、レーザー光照射による動的な凝集制御が起きる。保護剤としてクエン酸ナトリウムのような一般的な保護剤だけでなく、塩化ナトリウムのような無機物の塩も用いることが可能である。保護剤は凝集過程やAuSMPの粒径にも影響を与える。

研究成果の概要(英文)：Laser melting in liquids attracts much attention as a novel technique to prepare spherical particles of sub-micron size. In this research, we have applied this technique to prepare gold sub-micron particles (AuSMP) and investigated the formation mechanism. As a result of the investigation, we have clarified following things.

1) The agglomeration of the source gold nanoparticles is necessary to obtain AuSMP. 2) When stabilizing reagent is used, the agglomeration is induced by laser irradiation dynamically. 3) As the stabilizing reagents, inorganic salts such as NaCl can be used as well as the ordinary stabilizing reagents such as sodium citrate. 4) The stabilizing reagents influence on the agglomeration process and AuSMP size.

研究分野：物理化学，光化学，ナノ材料科学

キーワード：コロイド 微粒子 ナノ材料 レーザー

1. 研究開始当初の背景

コロイド状に分散させたナノ粒子へのレーザー照射は、簡便性を最大の特徴とするナノ粒子のサイズ制御法である。越崎等は、低照射密度のレーザー光を用いると、ナノ粒子の融合により、きわめて粒径が揃ったサブミクロンサイズ球状粒子が得られることを見出した(Appl. Phys. A, **99** (2010) 797) (図1参照)。

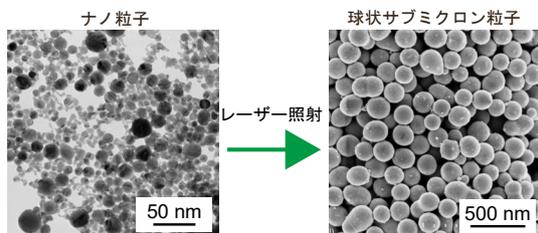


図1: コロイド状金ナノ粒子へのレーザー照射による球状金サブミクロン粒子の生成

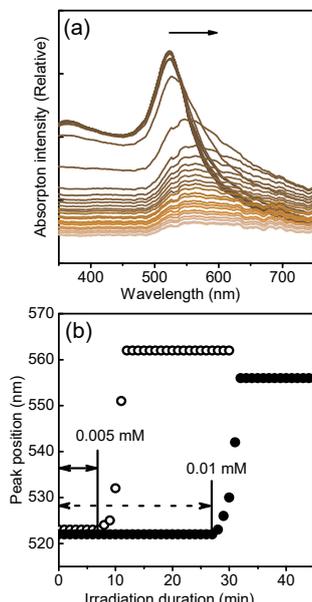


図2: (a) クエン酸ナトリウム保護金ナノ粒子へのレーザー照射中の吸収スペクトル変化 (b) プラズモンバンド位置の変化 (ピークの長波長側へのシフトは、金ナノ粒子サイズの増加を示している)

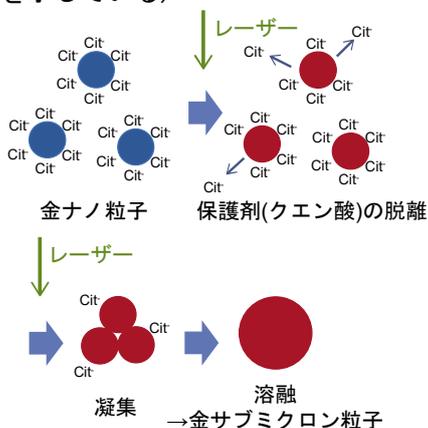


図3: クエン酸保護金ナノ粒子へのレーザー照射によるコロイドの凝集とサブミクロン粒子生成の過程

この方法は、これまでレーザー照射では困難であると考えられてきたボトムアップ的ナノマイクロ構造の作製法であること、化学法では作製が困難な真球状の(エッジを持たない)粒子が得られること等の理由から注目を集めていた。申請者は、この方法を、細胞マーカーやプラズモニクス材料として有望な金サブミクロン粒子(以下 AuSMP)の作製に応用することに取り組み始めたが、生成メカニズムや生成条件について不明な点が多く、AuSMPの作製のためには、これらを明らかにすることが必要であった。

また、図2は予備実験で得られたクエン酸保護金ナノ粒子に対してレーザー照射を行った時のプラズモンバンドピーク位置の変化によって粒径を示したものであるが、サイズの増加がレーザー照射直後から始まるのではなく、一定の誘導期間を経てから急激に起きていることから、図3に示すように、保護剤を用いて安定化させた原料ナノ粒子のコロイドを用いた場合、レーザー照射が保護剤を脱離することによってコロイドの凝集が誘起される可能性が示唆された。この現象をAuSMP作製に積極的に利用したり、新たなナノ粒子の凝集状態の制御法として利用したりすることは、新たなナノマイクロ構造作製法を構築する上で有意義であるため、本課題を開始した。

2. 研究の目的

上記を踏まえ、本課題では「液中レーザーアブレーション法やナノ粒子へのレーザー照射などのレーザープロセスを用いた、サブミクロン粒子やナノ粒子凝集体などのナノマイクロ構造を作製するための新しいアプローチを構築すること」を目的とした。

3. 研究の方法

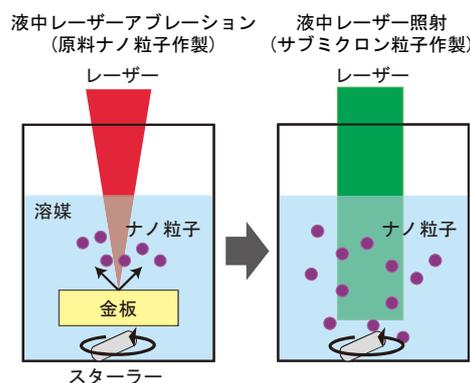


図4: ナノ粒子へのレーザー照射の基本的な実験方法

(1) 基本的実験方法: ナノ粒子へのレーザー照射によってナノ粒子の凝集、溶解を行うための基本的な実験方法を図3に示す。原料ナノ粒子は、純水または保護剤となるクエン酸、塩化ナトリウム等の水溶液中に設置した金板に対して、高強度のレーザー光を用いてレ

レーザーアブレーションを行うことによって作製した。作製した原料ナノ粒子のコロイド溶液に、低強度のレーザー光の照射を行った。(2) レーザー照射によるナノ粒子の凝集-溶解過程の解析と制御：レーザー照射中のコロイドの吸収および散乱スペクトルの変化を観察することによってレーザー照射によるナノ粒子の凝集や溶解過程を解析した。ナノ粒子の濃度、保護剤の濃度、種類、照射レーザー強度等の条件が凝集-溶解過程に与える影響を調べた。

4. 研究成果

(1) レーザー誘起凝集過程の検証

図5は図2に示したのと同様の観察を異なるクエン酸/金ナノ粒子濃度比のコロイド溶液に対して行い、クエン酸/金ナノ粒子濃度比と誘導期間との関係をプロットしたものである。クエン酸/金ナノ粒子濃度比が低くなるにつれて誘導期間が減少している。すなわち、金ナノ粒子を保護するクエン酸の相対量が減少するため凝集開始が早くなったと言える。図6は誘導期間とレーザー強度との関係をプロットしたものである。レーザー強度が高くなるに従って誘導期間が減少している。すなわち、レーザーパルスあたりに脱離するクエン酸の量が増加するほど凝集開始が早くなったと言える。つまり、これらの結果から図3に示した、レーザー誘起凝集が存在することが確認された。

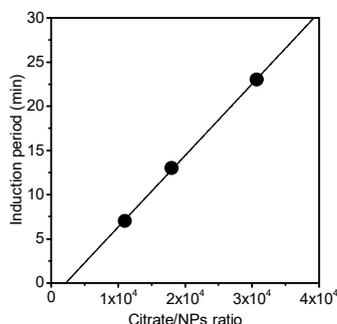


図5：クエン酸/金ナノ粒子濃度と誘導期間との関係

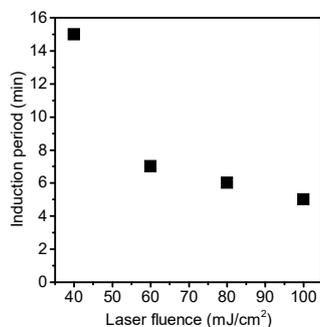


図6：レーザー強度と誘導期間との関係

(2) レーザー誘起凝集に対する保護剤の影響の解析

① 塩を保護剤とする金ナノ粒子と AuSMP の作製

クエン酸のような有機物は、レーザー照射によって分解し、未知の物質を生成する可能性があり、作製した AuSMP の細胞マーカーのような生体応用を考える際に問題となる。そこで、本課題では保護剤の影響を観察する際、レーザー照射によって分解しない、無機物塩を保護剤としたときの凝集過程や AuSMP 作製に対する影響を調べた。

様々な濃度の塩化ナトリウム水溶液中でレーザーアブレーションによってナノ粒子を作製したところ、塩化ナトリウム濃度が高くなるに従い、安定性が高くなった。また、塩化ナトリウム水溶液中で作製した金ナノ粒子にレーザー照射を行ったところ、AuSMP が生成した(図7a)。すなわち、塩化ナトリウムも保護剤としての機能を有しており、これを利用した AuSMP の作製が可能であることが

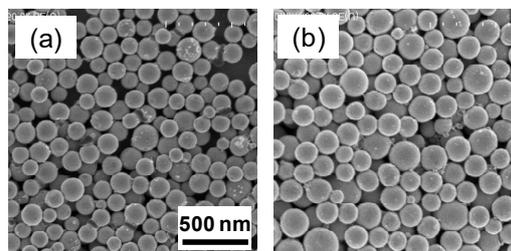


図7：(a) 塩化ナトリウム、(b) 炭酸ナトリウムを保護剤として用いて作製した AuSMP

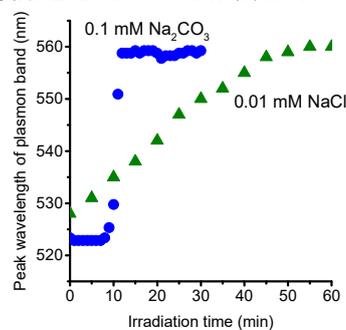


図8：塩化ナトリウム、炭酸ナトリウム保護金ナノ粒子へのレーザー照射中のプラズモンバンド位置の変化

示された。また、同様の結果が炭酸ナトリウムを保護剤として用いた場合にも得られた(図7b)

② AuSMP 粒径、生成過程への影響

図7で示した AuSMP は、同一のレーザー強度で作製したものであるが、粒径は図7a-146 nm、図7b-184 nmと、異なっており、これらはまた、クエン酸を保護剤として用いて作製した AuSMP の粒径(234 nm)とも異なっていた。さらに、図8に示すように、凝集挙動も両者で異なっていた。炭酸ナトリウムを用いた場合には誘導期間が現れたが、塩化ナトリウムを用いた場合には誘導期間は現れなかった。このように、保護剤の種類は AuSMP

の粒径，生成過程に影響を与える重要な因子であることが明らかになった。

③ AuSMP 粒径分布への影響

図9は様々な濃度の炭酸ナトリウム中で作製した AuSMP である。炭酸ナトリウム濃度が高いほど，金ナノ粒子の残留による粒径分布の増加が見られる。図10はこれらの AuSMP を作製する際のレーザー照射中のプラズモンバンド位置の変化である。炭酸ナトリウム濃度が高いほど，誘導期間が長くなっている。すなわち，誘導期間と粒径分布との間には相関があることが分かった。つまり，レーザー誘起凝集過程は，粒径分布にも影響を与えていることが明らかになった。

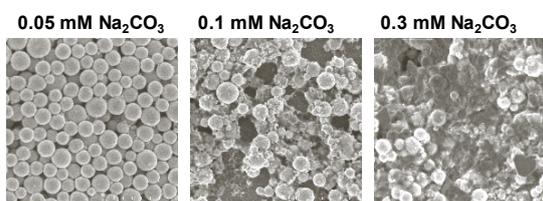


図9：異なる濃度の炭酸ナトリウムを保護剤として用いて作製した AuSMP

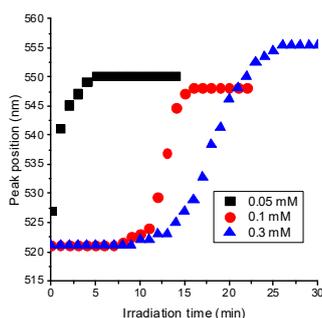


図10：異なる濃度の炭酸ナトリウム炭酸ナトリウムで保護した金ナノ粒子へのレーザー照射中のプラズモンバンド位置の変化

以上の結果から，保護剤によって安定化された金ナノ粒子へのレーザー照射は，レーザー誘起凝集過程という興味深い現象を示すことが明らかになった。さらに，この過程において保護剤は凝集過程や生成する AuSMP の粒径や粒径分布に影響を与えるきわめて重要な因子であることも明らかになった。

これらのことから，レーザー誘起凝集過程を用いることによって，これまで，自発的な過程と見なされていたコロイドの凝集を積極的に制御することが可能になり，当初予想していたよりも精密な AuSMP の粒径制御に利用出来る可能性が示された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計6件)

- ① 辻 剛志, 高出 勇海, 辻 正治, 石川 善恵, 越崎 直人, “炭酸保護金ナノ粒子へのレーザー照射による金サブミクロン粒子の作製”, *電気学会論文誌 C*, **135**, 9, 1090 - 1095 (2015). 査読あり, DOI: 10.1541/ieejieiss.135.1090
- ② T. Tsuji, Y. Higashi, M. Tsuji, Y. Ishikawa, N. Koshizaki, “Preparation of submicron-sized spherical particles of gold using laser-induced melting in liquids and low-toxic stabilizing reagent”, *Applied Surface Science*, **348**, 0, 10 - 15 (2015). 査読あり, DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.02.057
- ③ T. Tsuji, I. Takade, M. Tsuji, Y. Ishikawa, N. Koshizaki, “Laser Melting in Liquids Using Gold Nanoparticles Stabilized by Na₂CO₃”, *Journal of Laser Micro/Nanoengineering*, **10**, 3, 329 - 333 (2015). 査読あり, DOI: 10.2961/jlmn.2015.03.0017
- ④ Pyatenko A, Wang H, Koshizaki N, Tsuji T, “Mechanism of pulse laser interaction with colloidal nanoparticles”, *Laser and Photonics Review*, **7**, 4, 596 - 604 (2013). 査読あり, DOI: 10.1002/lpor.201300013
- ⑤ 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 - 3107 (2013). 査読あり, DOI: 10.1039/c2cp44159d
- ⑥ T. Tsuji; Y. Higashi ; M. Tsuji ; H. Fujiwara; Y. Ishikawa, N. Koshizaki, “Fabrication of Spherical-Shaped Submicron Particles of ZnO Using Laser-induced Melting of Submicron-sized Source Materials”, *Journal of Laser Micro/Nanoengineering*, **8**, 3, 292 - 295 (2013). 査読あり, DOI: 10.2961/jlmn.2013.03.0017

〔学会発表〕(計15件)

- ① 辻 剛志, 高出 勇海, 山田 尚正, 浅海 千明, 北川 文弥, 石川 善恵, 越崎 直人, “液中レーザープロセスを用いたコロイドの凝集-溶解過程の制御”, レーザー学会学術講演会第36回年次大会, 1月11日 (2016), 名城大学(名古屋)
- ② Tsuji T, Takade I, Higashi Y, Tsuji M, Ishikawa I, Koshizaki N, “Control of agglomeration-fusion process of colloidal particles using laser processes in liquids”, ALT' 15, 9月7日 (2015), Faro (Portugal)
- ③ Tsuji T, Takade I, Tsuji M, Ishikawa I, Koshizaki N, “Laser-induced Melting in Liquids Using Gold Nanoparticles Stabilized

- by Na₂CO₃”, LAMP2015, 5月28日 (2015), 北九州国際会議場 (北九州)
- ④ 辻 剛志, 高出 勇海, 東 優磨, 辻 正治, 石川 善恵, 越崎 直人, “液中レーザー照射と塩を用いた金ナノ粒子の凝集制御と金サブミクロン粒子の作製”, レーザー学会学術講演会第35回年次大会, 1月11日 (2015), 東海大学 (東京)
- ⑤ 辻 剛志, 東 優磨, 辻 正治, 石川 善恵, 越崎 直人, “液中レーザー照射と塩を用いた金ナノ粒子の凝集・熔融過程の制御”, 第75回応用物理学, 9月18日 (2014), 北海道大学 (札幌)
- ⑥ Tsuji T, Higashi Y, Tsuji M, Ishikawa I, Koshizaki N, “Preparation of non-toxic gold submicron-sized particles using laser-induced melting in liquids”, International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters (ISSPIC) XVII, 9月10日 (2014), 九州大学 (福岡)
- ⑦ Tsuji T, Higashi Y, Tsuji M, Ishikawa I, Koshizaki N, “Preparation of non-toxic gold submicron-sized particles using laser-induced melting in liquids”, 3rd conference on laser ablation and nanoparticle generation in liquids (ANGEL 2014), 5月20日 (2014), JAL ホテル松山 (松山)
- ⑧ Tsuji T, Higashi Y, Tsuji M, Ishikawa I, Koshizaki N, “Preparation of submicron-sized gold particles using laser-induced agglomeration-fusion process”, LASE, Photonics West 2014, 2月2日 (2014), San Francisco (USA)
- ⑨ Tsuji T, Higashi Y, Tsuji M, Ishikawa I, Koshizaki N, “Fabrication of non-toxic gold particles using laser-ablation and laser-induced melting in liquids”, 9th International Conference on Photo-excited Processes and Applications (ICPEPA-9), 10月1日 (2014), くにびきメッセ (松江)
- ⑩ 辻 剛志, 矢羽田 達也, 安友 政登, 辻 正治, 井川 和宣, 石川 善恵, 越崎 直人, “レーザー照射による金ナノ粒子の凝集-熔融過程の制御とサブミクロン球状粒子の作製”, 第64回コロイドおよび界面化学討論会, 9月18日 (2013), 名古屋工業大学 (名古屋)
- ⑪ 辻 剛志, 東 優磨, 矢羽田 達也, 辻 正治, 井川 和宣, 石川 善恵, 越崎 直人, “レーザー照射による金ナノ粒子の凝集・熔融過程の制御”, 2013年光化学討論会, 9月11日 (2013), 愛媛大学 (松山)
- ⑫ Tsuji T, Yahata T, Yasutomo M, Tsuji M, Koshizaki N, Ishikawa Y, “Fabrication of Submicron-sized Spherical Particles Using Laser-induced Agglomeration and Fusion of Nanoparticles”, The 10th Conference on Lasers and Electro-Optics Pacific Rim (CLEO-PR 2013), 7月2日 (2013), 京都国際会議場 (京都)
- ⑬ Tsuji T, Higashi Y, Tsuji M, Fujiwara H, Ishikawa Y, Koshizaki N, “Fabrication of Spherical Particles Using Laser-induced Melting of Submicron-sized Materials”, The 14th International Symposium on Laser Precision Microfabrication (LPM2013), 7月25日 (2013), 朱鷺メッセ (新潟)
- ⑭ 辻 剛志, 東 優磨, 辻 正治, 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表面修飾ナノ粒子の作製と形状制御”, 第80回レーザー加工学会, 12月5日 (2013), 東京大学 (東京)
- ⑮ 辻 剛志, 東 優磨, 辻 正治, 石川 善恵, 越崎直人, “原料ナノ粒子の表面修飾による金サブミクロン球状粒子生成過程の制御”, 東京工業大学応用セラミックス研究所共同利用研究ワークショップ, 12月18日 (2013), 東京工業大学 (東京)

〔図書〕 (計 0件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0件)

○取得状況 (計 0件)

〔その他〕

ホームページ:

<http://www.ipc.shimane-u.ac.jp/physchem-ii/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

辻 剛志 (TSUJI Takeshi)

島根大学・大学院総合理工学研究科・准教授

研究者番号: 50284568

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

なし