

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：16101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25600026

研究課題名(和文) ナノ超臨界空間の特性評価とこれを反応場とする物質創製

研究課題名(英文) Fabrication, characterization and utilization of nano-supercritical layer

研究代表者

橋本 修一 (Hashimoto, Shuichi)

徳島大学・ソシオテクノサイエンス研究部・教授

研究者番号：70208445

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：金ナノ粒子コロイド溶液を用いた分光計測とシミュレーションによる温度および空間温度分布の評価により、レーザー誘起ナノ超臨界層の解明を行った。そして、ナノ超臨界層を化学反応場として利用するための材料作製に取り組んだ。ピコ秒レーザー照射を行い、過渡消衰(吸収および散乱)スペクトルを測定することによるナノ超臨界状態の形成と検出をおこなった。そして、水溶液コロイド金ナノ粒子へのナノ秒パルスレーザー照射によって粒子近傍に生成するナノ超臨界層を利用した物質創成に取り組んだ。金ナノ粒子のシリカコーティングおよび銀シェル作製により、ナノ超臨界層を利用した物質創成が可能であることを実験的に示した。

研究成果の概要(英文)：We carried out spectroscopic characterization and temperature simulation of a nano-supercritical layer formed around the gold nanoparticles when the particles are subjected to pulsed-laser irradiation in aqueous solution. We observed the formation of such layers with smaller refractive indices than water using a picosecond transient extinction spectral measurement. We prepared gold-silica and gold-silver core-shell nanoparticles by laser irradiation under the pressure of 60-100 MPa. The result demonstrated that the nano-supercritical layer is useful for the fabrication of advanced nanomaterials.

研究分野：ナノ材料化学

キーワード：金ナノ粒子 レーザー励起 ナノ超臨界層 コロイド 光熱変換

## 1. 研究開始当初の背景

レーザー誘起ナノ超臨界空間は、本研究が開拓しようとする新規なナノスケールの相空間である。金ナノ粒子に表面プラズモンバンドを励起するパルスレーザー光を照射すると、粒子は光エネルギーを効率よく吸収し、光熱変換により高温になり、同時に周囲媒体に熱移動が起こり媒体を加熱する。このとき、大気圧下の水中では、周囲の水が過熱(スーパーヒーティング)状態となり、500-600 K付近で爆発的に水蒸気泡(バブル)を発生する。

本研究課題では、水中の金ナノ粒子のレーザー誘起形態変化に関する研究の途上で、このバブル発生を抑える目的で臨界圧以上の高圧を印加することを考えた。そこで、圧力を変化させて実験を行った結果、水の臨界圧(22 MPa)以上で特異な現象を観察した。すなわち、金ナノ粒子はレーザー励起によりサイズ減少を起こすが、最小粒子サイズが水の臨界圧を境として明らかに大きくなった。この原因は粒子周囲の温度上昇による超臨界状態生成にあると考えた。そこで、系全体を加熱することなく、レーザー照射という簡便な方法により、金ナノ粒子近傍にのみ選択的に超臨界状態をつくり出すことが可能と考えられるに至った。

本課題研究では、金ナノ粒子近傍に生じるレーザー誘起ナノ超臨界空間の存在を分光学的に明らかにし、その化学反応場としての性質を調べる。レーザー照射下の金ナノ粒子の吸収・散乱スペクトルのシフトを、レーザー強度および外圧を変数として調べ、金ナノ粒子の温度上昇および粒子周辺媒体の密度・誘電率変化を見積る。超臨界状態の発生はスペクトルのジャンプ(シフト)として観測されると考えられる。この知見を元に、この空間を化学反応場として利用することを目的として、典型的な超臨界水酸化反応であるベンゼンの酸化によるフェノール作製を試みる。更に、超臨界状態における高温・低誘電率を利用し、例えば、貴金属ナノ粒子表面にナノメートルスケールの SiO<sub>2</sub> 層を厚さを制御して作製することに挑戦する。

レーザー誘起ナノ超臨界空間の存在を分光計測および化学反応により確認することで、新たなレーザー制御ナノ超臨界反応場を確立することができる。

## 2. 研究の目的

本研究では、臨界圧を超える高圧を印加した液中に分散させた貴金属等ナノ粒子にパルス/CW レーザーを照射・加熱することにより、粒子周囲のナノスケール(～100 nm)の空間に超臨界状態をつくりだす。このナノ空間を高温で特異な密度、誘電率、熱伝導率を持つ新たな化学反応場として開拓する。そのため、

(1) 新規概念としてのナノ超臨界空間の密度、誘電率変化を、外圧・レーザー強度を変数として分光学的に調べ、その特性を明らかにする。

(2) 得られた知見を元に、この反応場を用いて実際に材料作製を試みる。容易に調節できるレーザー強度によって反応の制御が可能であるかどうかを調べる。例えば、貴金属ナノ粒子表面にナノメートルスケールの SiO<sub>2</sub> 層を厚さを精密制御して作製する。

(3) これによって、新規でグリーンなナノ化学反応場の開拓を行う。

## 3. 研究の方法

レーザー誘起ナノ超臨界層の実験的およびシミュレーションによる特性評価を行う。そして、ナノ超臨界層を化学反応場として利用するための材料作製に取り組む。

(1) 高圧下で暗視野顕微鏡技術を用いて、レーザー励起された金ナノ粒子の散乱スペクトル測定による金粒子の温度見積および周囲超臨界層の屈折率の計測を行う。黒体放射スペクトル測定による高温状態の温度計測にも取り組む。これらのデータをもとに、超臨界層での金ナノ粒子の冷却過程を明らかにし、熱移動係数等、超臨界層の特性を明らかにする。

(2) レーザー誘起ナノ超臨界層を用いて、超臨界状態における化学反応の指標的反応の進行を調べる。すなわち、超臨界水酸化によるベンゼンからフェノールの生成、および、シリコンナノ層の作製を行う。更に、コアシェルナノ粒子の作製によるナノ超臨界層の有用性の検証を行う。

## 4. 研究成果

金ナノ粒子コロイド溶液を用いたアンサンブル測定および単一粒子分光計測実験の両方の角度から現象解明に取り組んだ。

### (1). ナノ超臨界状態の形成と検出

臨界圧を超える 60 - 200 MPa の圧力印加で金ナノ粒子(直径 60 nm)コロイド溶液へのピコ秒レーザー照射(355 nm)を行い、過渡消衰(吸収および散乱)スペクトルを測定することによるナノ超臨界状態の形成と検出を試みた。大気圧下では 5 mJ cm<sup>-2</sup> をしきい値として金ナノ粒子周囲の水が加熱されることによるバブル発生が見られ、バブルの成長・崩壊に基づく散乱シグナル強度の時間変化が励起後 20 ns まで観測された。これに対して、60 MPa の高圧印加下では、バブル発生に帰属される信号は完全に抑えられ、低レーザーフルエンスでは金ナノ粒子のレーザーエネルギー吸収による加熱と冷却過程が時間変化として観測された。この場合、周囲溶媒は加熱されるため屈折率低下が予想される。屈折率低下がおこると、周囲溶媒である

水（室温における屈折率 1.33）に比べて屈折率が低下すると金の消衰スペクトルは強度低下が起こると予想されるが、この屈折率低下の起こる層が厚い場合は散乱に寄与するため、消衰が大きくなることも考えられる。この場合、バブルのように散乱の寄与が大きくなるのではなく、屈折率が液体の水（1.33）と蒸気（1.0）の中間的値（1.1）を取ることで、および超臨界層の厚みが 100 nm 程度にとどまることが原因と考えられる。したがって、ナノ超臨界状態の形成は、高圧下で金ナノ粒子温度を 1200 K 程度の十分高い温度にできる励起条件のもとで観測可能であることがわかった。

## (2). ナノ超臨界状態を利用した材料創生

水溶液コロイド金ナノ粒子へのパルスレーザー照射によって粒子近傍に生成するナノ超臨界層を利用した物質創成に取り組んだ。粒子温度は粒子直径、照射レーザー強度、印加圧力によりシミュレーションにより求めた。粒子加熱により媒体が加熱され、溶質の熱分解反応が期待される。まず、テトラエチルオルソシリケート（TEOS）の熱分解による金ナノ粒子のシリカコーティングに取り組んだ。シリカコーティングは TEOS のアルカリ加水分解やナトリウムシリケートを用いて化学的手法により行われてきたが、SiO<sub>2</sub> 層が水を含んでゲル状になる欠点があった。超臨界層を用いた熱分解により、より硬い SiO<sub>2</sub> 層がつかれると期待した。シリカコーティングでは金コロイドの安定性が問題となるが、本研究でも金ナノ粒子を安定に長時間保持することの困難性に直面した。溶媒として 2-プロパノール、エタノールを用いて反応させることをめざしたが、これはうまくいかず、水混合溶媒を用いた。また、安定剤としてメルカプト基を持つポリエチレングリコール（MPEG）を加えて、コロイドの安定性を保った。また、金表面にシリカ層をなじみやすくするため、APTES（アミノプロピルトリエトキシシラン）をまず金表面につける必要があった。こうして、レーザー照射時間によってシリカコーティングの厚さをコントロールして作製することが可能となった。レーザー照射強度によってシリカ層のモルフォロジーをコントロールできる可能性もあるが、これについては課題である。また、アルコール中で安定なコアシェル粒子をつくれれば、様々溶媒に交換することも可能であり、引き続き追求する必要がある。

次に金ナノ粒子への銀シェル作製を行った。従来、金・銀コアシェルナノ粒子の作製は、金ナノ粒子を出発物質とし、紫外光を用いる光還元法が用いられてきた。しかし、金表面だけでなく、独立の銀ナノ粒子ができてしまう欠点があった。そこで、この課題に、ナノ超臨界法を適用した。金ナノ粒子を出発物質とし、硝酸銀溶液とクエン酸を加えて高圧下でレーザー照射し、金表面の高温場での

クエン酸による熱還元に基づく銀原子形成と金表面への銀シェル形成を期待した。その結果、確かに銀ナノ層の形成は見られたが、銀微粒子も生成した。これは、金表面だけでなく、液中でも銀の還元反応が進行してしまうためと考えられた。すなわち、溶液中でもクエン酸の還元能力が発揮される 100 程度になるものと思われる。そこで SDS を添加して、金ナノ粒子表面にクエン酸を濃縮するなど試みた。今後、方法を改良することでより理想的な銀行<sup>^</sup>天狗ができると期待される。

本法は貴金属ナノ粒子の機能化に関する新規合成法を開発し、より高機能化に貢献する意義がある。

## 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 2 件)

K. Setoura, Y. Okada, S. Hashimoto, CW-Laser-Induced Morphological Changes of a Single Gold Nanoparticle on Glass: Observation of Surface Evaporation, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 査読あり, Vol. 16, 2014, pp. 26938-26945. DOI: 10.1364/OE.23.000165

M. Strasser, K. Setoura, U. Langbein, S. Hashimoto, Computational Modeling of Pulsed Laser-Induced Heating and Evaporation of Gold Nanoparticles, *The Journal of Physical Chemistry C*, 査読有り, Vol. 116, 2014, pp. 25748-25755. DOI: 10.1021/jp508316v

〔学会発表〕(計 5 件)

橋本 修一: 「金ナノ粒子を用いた光熱プラズモニクス」日本化学会第 95 春季年会、2015 年 3 月 29 日、日本大学工学部船橋キャンパス（千葉県船橋市）(特別企画講演)

橋本 修一: 「固液界面のサーモプラズモニクス」日本分光学会 高感度表面・界面分光部会 第 6 回シンポジウム、2015 年 3 月 6 日、東北大学理学研究科・青葉サイエンスホール（宮城県仙台市）(依頼講演)

橋本 修一: 「プラズモンナノ粒子の光熱応答について」第 7 回プラズミック化学シンポジウム、2014 年 11 月 14 日、首都大学東京秋葉原サテライトキャンパス（東京都千代田区）(依頼講演)

Shuichi Hashimoto, “Nanoscale Temperature Evolution Initiated by the Laser-heating of Plasmonic Nanoparticles.” The 5th International Symposium of Advanced Energy Science, September 30 – October 2, 2014, Kyoto University (Kyoto-shi, Kyoto, Japan) (招待講演)

Shuichi Hashimoto, “Plasmonic Heating of Gold Nanoparticles by Lasers.” The 10th Korea-Japan Symposium on Frontier of Photoscience – 2014, June 20–22, 2014, Ewha Womans University (Seoul, Korea) (招待講演)

〔その他〕

橋本研究室ウェブサイト

<http://www.opt.tokushima-u.ac.jp/lab/a-3/hashimoto/>

6．研究組織

(1)研究代表者

橋本 修一 (HASHIMOTO Shuichi)

徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス研究部・教授

研究者番号：70208445