

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作製への応用

(九大先導研¹, 九大院総理工², 香川大工³, 産総研⁴) 辻 剛志¹, 矢羽田 達也²,
安友 正登², 辻 正治¹, 石川 善恵³, 越崎 直人⁴

【序】液中レーザーアブレーション法は、溶液中に設置した固体材料に対してレーザーアブレーションを行う方法である。噴出物がナノ粒子を形成することから新たなナノ粒子作製方法として注目されている。この方法の特徴の一つは、得られるナノ粒子が無修飾であることであるが、液中レーザーアブレーションを行う際の溶液に物質を加えた場合には、それらをナノ粒子に効率よく吸着させることが出来る。例えば、純水中でレーザーアブレーションを行って作製した金、銀コロイド溶液に塩化ナトリウムを添加した場合には塩析が起きるが、塩化ナトリウム水溶液中でレーザーアブレーションを行った場合は、塩化物イオンが表面に吸着するため、その静電反発によってコロイドは純水中よりも安定になる[1]。

本研究では、このような液中レーザーアブレーション法の特徴を生かし、リガンドを含む水溶液中でレーザーアブレーションを行うことによってナノ粒子の安定性の制御を行うと共に、それらのナノ粒子を用いて液中レーザー溶融法[2,3]によるサブミクロン真球粒子作製を行った。また、サブミクロン真球粒子の生成過程を調べ、レーザー光照射によるナノ粒子の安定性の変化が重要な役割を果たしていることを明らかにした。

【実験】クエン酸ナトリウムやアセトンを含む蒸留水中に設置した金板に対して、集光したNd:YAGレーザーの基本波(波長 1064 nm、強度 12 mJ/pulse、繰り返し周波数 10 Hz)を 10 分間照射し、金ナノ粒子のコロイド溶液を作製した。次に、作製したコロイド溶液に対して非集光のNd:YAGレーザーの二倍波(波長 532 nm、強度 12 mJ/pulse、繰り返し周波数 10 Hz)を照射した。レーザー光照射によるナノ粒子の形状変化は、コロイド溶液の吸収スペクトルおよび、粒子のTEM、SEM観察によって行った。

【結果と考察】図 1 に、クエン酸濃度の異なる水溶液中でレーザーアブレーションを行って作製した金コロイドの吸収スペクトルを示す。クエン酸濃度共に吸収バンドの強度が上昇しているが、0.1 mM 以上では飽和していることから、これはアブレーション効率の違いではなく、生成したナノ粒子の安定性を反映していると考えられる。すなわち、ナノ粒子表面のクエン酸の吸着量が添加したクエン酸ナトリウムの濃度によって変化することを示している。

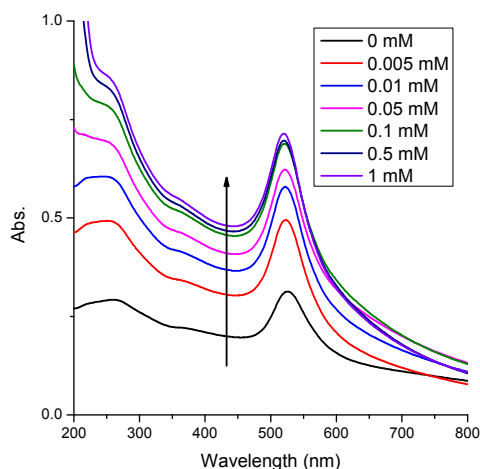


図 1: 液中レーザーアブレーション法で作製した金コロイドの吸収スペクトルのクエン酸濃度による変化

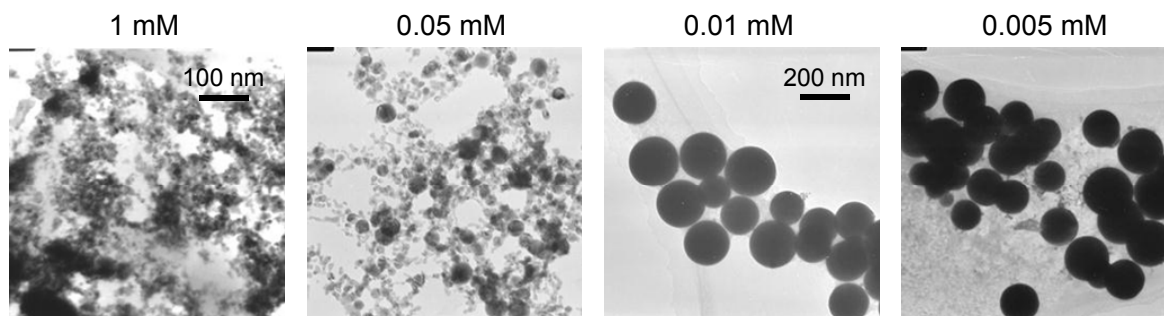


図 2: レーザー照射後の各クエン酸濃度水溶液中の金ナノ粒子の TEM 像

図 2 に、これらのコロイド溶液にレーザー光を照射した後に測定した後の金ナノ粒子の TEM 像を示す。クエン酸濃度が 0.05 mM 以上の溶液では、粒径は原料とほとんど変わらなかったが、0.01 mM 以下の溶液ではサブミクロンサイズの球形粒子が生成した。このことから、サブミクロン粒子の生成には、ナノ粒子の安定性が重要であり、サブミクロン化は、融解した粒子が衝突するのではなく、凝集状態にある粒子が溶融して起きることが明らかになった。

図 3 は、サブミクロン粒子の生成が観察された金コロイドのプラズモンバンドの吸光度および波長を照射時間に対してプロットしたものである。吸光度の低下と長波長シフトは粒子の溶融によるものであり、図 3 は溶融がレーザー光照射によって徐々に起きるのではなく、誘導期間を経た後に急激に起きることを示している。このことから、レーザー光照射は、ナノ粒子の融解だけでなく、コロイドの安定性を制御する役割も果たしていることが示唆される。すなわち、レーザー光照射によって、金ナノ粒子に吸着しているクエン酸が、徐々に脱離または分解する。そしてその数が一定以下になった時、金ナノ粒子が安定性を失い、凝集 - 溶融を起こすと考えられる。

当日はこのようなメカニズムを裏付ける、サブミクロン粒子生成のコロイド濃度依存性や、照射レーザー光強度依存性についても報告する。

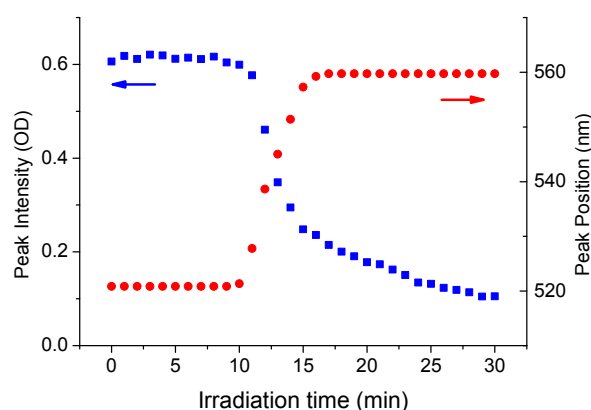


図 3: 0.005 mM クエン酸ナトリウム水溶液中の金コロイドに対してレーザー光照射を行ったときのプラズモンバンドの吸光度および波長の変化

<参考文献>

- [1] J. P. Sylvestre, et al, J. Phys. Chem. B, **108**, 16864 (2004).
- [2] H. Q. Wang, et al, Angew. Chem.-Int. Edit., **49**, 6361 (2010).
- [3] Y. Ishikawa, et al, Appl Phys a-Mater, **99**, 797 (2010).