

[16012]

高エネルギーイオンビームを用いた機能性融合ナノ材料の形成 (2)

Formation of functional hybrid nano-materials by high energy ion beam

佃諭志^{#A)}, 関修平^{B)}, 杉本雅樹^{C)},

Satoshi Tsukuda^{#A)}, Shu Seki^{A)}, Masaki Sugimoto^{B)}

^{A)} Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University

^{B)} Department of Molecular Engineering, Graduate School of Engineering, Kyoto University

^{C)} Quantum Beam Science Directorate, National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology

Abstract

Hybrid nanowires (NWs) that combine Au nanoparticles (NPs) with poly(vinylpyrrolidone) (PVP) gel NWs show reversible changes in their optical absorption wavelength as a result of volume change in the gel NWs. The Au NPs are successfully formed on PVP NWs by photoreduction in HAuCl₄-containing MeOH solutions; the NPs preferentially form on the PVP NWs indicating the three-dimensional crosslinked networks inside the PVP NWs promote formation of Au NPs. The particle size and number density of the Au NPs are controlled by reaction conditions such as photoreduction time and concentration of HAuCl₄. The Au NP and PVP NW hybrids exhibit visible optical absorption based on localized surface plasmon resonance (LSPR) of the Au NPs. The peak LSPR absorption wavelength is slightly red-shifted with increasing particle size and number density. In water, the LSPR peak from Au NPs on PVP NWs is 27 nm-blue-shifted, because the particles change from an aggregated to an isolated state by swelling of PVP NWs. The absorption peak wavelength shifts reversibly with cycles between in air and water because the distance between Au NPs alters in response to PVP gel volume change during swelling and drying cycles.

Keyword: ion beam, metal nanoparticles, gel nanowire,

1. はじめに

「単一粒子ナノ加工法」(Single Particle Nanofabrication Technique: SPNT)は、高エネルギーイオンビーム、特に単一のイオンを利用した高分子のナノワイヤー、ナノロッドなどの1次元ナノ構造体を作成するのに非常に特化した技術である^[1-3]。長さ、太さ、数密度を簡便に制御可能であり、サイズ制御された「均質」なナノワイヤーを作製可能である。本研究では、単一粒子ナノ加工法により形成した高分子ナノワイヤーと金属ナノ粒子を融合させた機能性ナノ材料の創製を目的とする。特に Au 等のナノ粒子は、「局在表面プラズモン共鳴」(LSPR)により可視光領域に強い吸収を持ち、サイズや凝集状態によって吸収帯がシフトすることが報告されていることから^[4-6]、この LSPR に注目し、水溶性の高分子である poly(vinylpyrrolidone) (PVP)から作製したハイドロゲルナノワイヤーと Au ナノ粒子のハイブリッド化を試み、膨潤特性を有するハイドロゲルナノワイヤーの膨潤体積変化により、ナノワイヤー上に担持された金属ナノ粒子の凝集状態を制御し、局在プラズモン共鳴変化に伴う光学応答(吸収波長の変化)をアウトプットとする可逆的センサー材料の開発を試みた。平成28年度においては、Au ナノ粒子の制御と作製したハイブリッドナノワイヤーの光学特性評価を行ったので、その結果について報告する。

2. 実験

2.1 PVP ナノワイヤーの形成

PVP を 2-propanol に溶解させた後、架橋剤として

N,N'-Methylenebisacrylamide (MBA)を 20 wt%加えた溶液からスピコート法を用いて Si 基板上に PVP 薄膜を作製した。この薄膜に量子科学技術研究開発機構高崎量子応用研究所において、AVF サイクロトン加速器を利用し 490 MeV Os イオンビームを真空中で均一照射(フルーエンス 5.0×10^7 及び 5.0×10^8 ions cm⁻²)した。照射後、イソプロピルアルコールに 10 分間浸し未架橋部を除去する現像処理を行い、PVP ナノワイヤーを基板上に単離し、乾燥後 AFM により直接観察を行った。

2.2 金ナノ粒子ハイブリッド化

単一粒子ナノ加工法により作製した PVP ナノワイヤーを 0.3, 0.6, 0.9 mM HAuCl₄·3H₂O を溶かしたメタノール溶液に 10 分間浸漬した。その後、UV 照射を 5~20 分を行い、Au イオンの光還元反応による Au ナノ粒子形成を行った。反応後、イソプロピルアルコール溶液により未反応物の除去を行い、乾燥後、SEM, TEM による直接観察を行った。PVP ナノワイヤーに形成された Au ナノ粒子の粒子数、粒子サイズは、TEM 観察像より決定した。

2.3 紫外可視吸収スペクトル測定

ガラス基板上に PVP ナノワイヤーを単一粒子ナノ加工法により作製後、上述した溶液中での光還元法により Au ナノ粒子を還元時間 5,10,15,20 分でワイヤー上に作製した。その後、紫外可視吸収スペクトルを大気条件を及び、水に浸漬した状態でそれぞれ測定を行い、ゲルナノワイヤーの乾燥 - 膨潤状態での光学吸収特性評価を行った。

[16012]

3. 結果と考察

3.1 PVP ナノワイヤー上での Au ナノ粒子形成

単一粒子ナノ加工法により作製した PVP ナノワイヤーを塩化金酸溶液中で還元処理を行うことにより、ナノワイヤー上に Au ナノ粒子を形成することに成功した(Fig. 1)。Fig. 1 (a,b)の SEM 像で示すように、形成され Au ナノ粒子は、PVP ナノワイヤー上に配列されており、ワイヤー上での選択的な粒子形成が起きている。PVP の架橋網目構造体で構成されているナノワイヤーが Au ナノ粒子の形成、固定化に寄与することが示唆された。また、反応時間の経過とともに、PVP ナノワイヤー上に形成される Au ナノ粒子数が、増加し、Fig.1 (b)で示すように 10 分の還元処理でナノワイヤー表面をほぼ覆う Au ナノ粒子が形成された。Fig. 1. (c,d)の TEM 像においてもワイヤーの形状を反映し、1 次元に整列した Au ナノ粒子が観察された。この TEM の観察像より、各還元時間での粒子数と粒度分布を測定した結果を Fig.2 と Fig. 3 にそれぞれ示した。

Fig. 2 で示したように 1 本のナノワイヤー上に形成される Au ナノ粒子の粒子数は、5～15 分の UV 照射時間では、照射時間の増加に伴い単調に増加する傾向が観察された。15 分照射した場合は、PVP ナノワイヤー以外の Si 基板上にも Au ナノ粒子が観察された。また、Fig. 3 に還元時間に依存した Au ナノ粒子の粒度分布と平均粒径を示した。平均粒径も還元時間の増加とともに 9.3 から 17.5 nm と増加し粒子成長が起きている。以上のように還元時間により、粒子サイズ、粒子数を簡便に制御可能である。還元時間の他にも、初期の前駆体である塩化金酸濃度により、粒子数、粒子サイズを同様に制御できることも判明しており、粒子形成条件を選択組み合わせることにより、任意の Au ナノ粒子が形成可能であることを提示することができた。

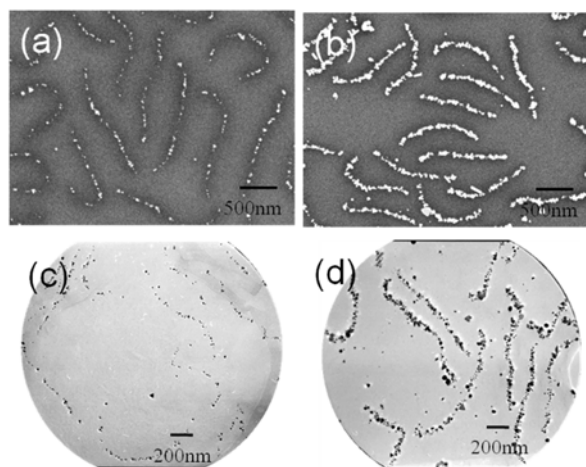


Figure 1. SEM and TEM micrographs of Au nanoparticles on PVP nanowires. Au NPs were formed by photoreduction in HAuCl_4 -containing MeOH solutions for (a, c) 5 and (b, d) 10 min.

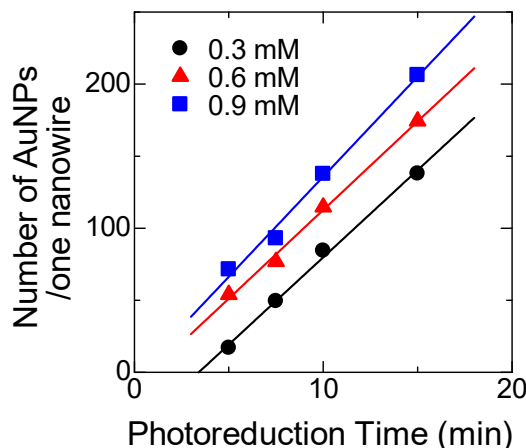


Figure 2. Relationship between number of Au NPs (per NW) and reduction time. Au NPs were formed by irradiation for 5-15 min in HAuCl_4 solution with concentrations 0.3, 0.6, and 0.9 mM. The lines are a visual aid.

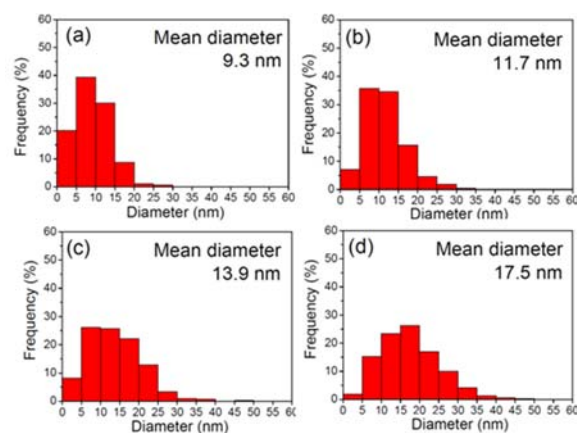


Figure 3. Size distribution of the Au NPs on the PVP NWs., showing dependence on photoreduction time. Irradiation times (a) 5, (b) 7.5, (c) 10, and (d) 15 min. (Using a 0.6 mM HAuCl_4 MeOH solution.)

3.2 Au/PVP ナノワイヤーの光学特性評価

ガラス基板上に作製した Au/PVP ハイブリッドナノワイヤーの紫外可視吸収スペクトルを Fig. 4 に示す。可視光領域に Au ナノ粒子の LSPR に起因した吸収スペクトルが観察された。Au ナノ粒子作成時の還元時間の増加に従い、吸光度の増加が観測され、これは、同じフルーエンスで PVP ナノワイヤーを作製した基板を用いて測定を行っているため、単純に Au

[16012]

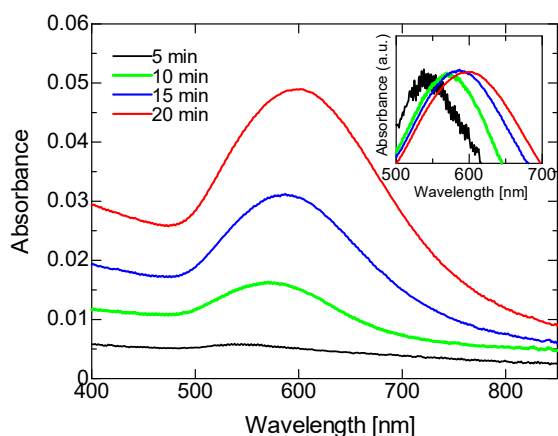


Figure 4. UV-vis absorption spectra of the Au/PVP NWs on glass substrates. Photoreduction in 0.6 mM HAuCl₄ solution for 5–20 min. (b) shows normalized traces for wavelength comparison.

ナノ粒子が増加することによって単位面積当たりの粒子数が増加したことに起因する。また、還元時間の増加で、吸収波長の長波長シフトも起きている。長波長シフトの要因としては、二つの要因が考えられ、一つは、粒子サイズの増加である。Au ナノ粒子のコロイド溶液等においても粒子数の増加に依存し、吸収波長が長波長シフトすることが知られており^[4]、Fig. 3 で示したように、PVP ナノワイヤー上での Au ナノ粒子のサイズも還元時間の増加に従い、単調増加するため、長波長シフトの要因の一つと考えられる。また、もう一つの要因は、粒子数の増加による Au ナノ粒子の粒子間距離であ

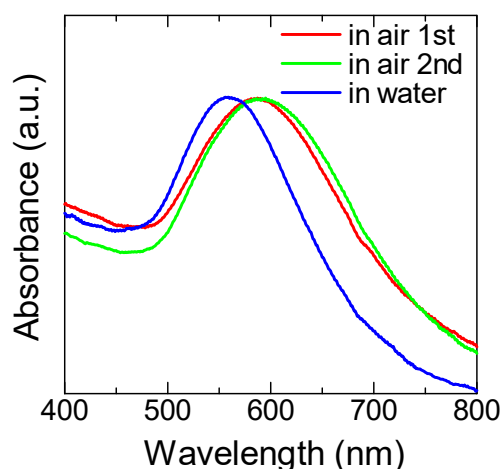


Figure 5. UV-vis absorption spectra of the Au/PVP NWs in air and water. Au NPs fabricated by photoreduction in 0.6 mM HAuCl₄ solution for 20 min.

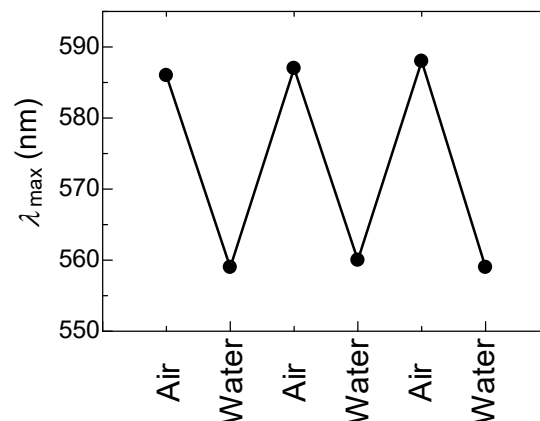


Figure 6. LSPR peak shift of Au/PVP NWs over three cycles in air and water. Au NPs fabricated by photoreduction in 0.6 mM HAuCl₄ MeOH solution for 20 min.

る。本手法においては、Au ナノ粒子は選択的に PVP ナノワイヤー上に形成されるため、単純に粒子数が増加すると有限のサイズを持つナノワイヤー上での Au ナノ粒子の数密度は増加する。そのため、個々の粒子の粒子間距離は相対的に減少する。Au ナノ粒子の粒子間距離が、狭くなると粒子間でのプラズモンカップリングが生じ、吸収波長が長波長シフトすることが報告されている^[5]。このため、Fig. 4 で見られた還元時間に依存しての吸収波長の長波長シフトは、粒子サイズと粒子数（粒子間距離）の二つの要因が合わさった結果であると結論付けた。

3.3 Au/PVP ナノワイヤーの可逆的 LSPR 吸収シフト

Fig. 5 にガラス基板上に還元時間 20 分で作製した Au/PVP ナノワイヤーを大気中、及び水中で紫外可視吸収スペクトルを測定した結果を示した。大気中での測定 (Fig. 5 赤ライン) に対して、水中で測定 (青ライン) した場合、その吸収波長は、短波長側にシフトした。Fig. 4 で示したように還元時間 20 分で作製した Au/PVP ナノワイヤーは、高密度に Au ナノ粒子が配置されているため、プラズモンカップリングを起こし、単離状態の個々の LSPR 吸収よりは、長波長シフトしている。PVP ナノワイヤーは、水溶性の高分子をイオンビーム照射による高分子架橋反応により作製していたハイドロゲルである。そのため内部の架橋網目構造に水を含むことにより膨潤すること、また内部の架橋点分布を反映し、異方性の膨潤特性を示すことをすでに報告している^[7]。このため、Au/PVP ハイブリッドナノワイヤーにおいても、水中では、母材となる PVP ナノワイヤーが膨潤し、この膨潤による体積変化が生じた場合、Au ナノ粒子も大気中での凝集状態から孤立に分散した単離状態へ変化することが容易に予測される。凝集状態から単

[16012]

離状態への変化は、個々の粒子間距離の増大を引き起こしプラズモンのカップリングが消失する。結果として吸収波長の短波長シフトが起きたと示唆される。また、一度水に浸した状態から基板を引き上げ、乾燥させると Fig. 5 の緑のラインで示すように、長波長シフトを起こし、水につける前の大気中での測定結果と非常に一致する。この大気－水中での吸収波長のシフトは、3 サイクルの間で可逆的に起きることも確認している(Fig. 6)。以上の結果より、ゲルワイヤーの乾燥 - 膨潤に起因した体積膨潤変化によりワイヤー上の Au 粒子の粒子間距離(LSPR カップリング)を可逆的に制御し、光学級数は長を制御することに成功した。

4. まとめ

本研究では、単一粒子ナノ加工法により作製した PVP ナノワイヤー上に選択的に Au ナノ粒子を作製することに成功した。Au ナノ粒子の粒子数、粒子径は還元条件により制御可能である。Au/PVP ナノワイヤーの紫外可視吸収スペクトル測定から、Au ナノ粒子の LSPR に起因した可視光領域の吸収特性を示すこと明らかとした。そして、大気中 - 水中で、ゲルナノワイヤーの膨潤 - 収縮体積変化により、Au ナノ粒子の粒子間距離を制御することにより、吸収波長の可逆的なシフトを実現することができた。バルクゲルに比べてナノサイズ化したゲルは、外部刺激にたいして感度は格段に高いため、本手法で作製した Au/PVP ナノワイヤーは、高感度のセンサーやアクチュエーターへの応用が期待できる。

参考文献

- [1] S. Seki, K. Maeda, S. Tagawa, H. Kudoh, M. Sugimoto, Y. Morita and H. Shibata, *Adv. Mater.*, 13, 2001, 1663-1665.
- [2] S. Tsukuda, S. Seki, M. Sugimoto and S. Tagawa, *Appl. Phys. Lett.*, 87, 2005, 233119.
- [3] M. Omichi, A. Asano, S. Tsukuda, K. Takano, M. Sugimoto, A. Saeki, D. Sakamaki, A. Onoda, T. Hayashi and S. Seki, *Nature Communications*, 5, 2014, 3718.
- [4] L. M. Liz-Marzán, *Langumir*, 2006, 22, 32-41.
- [5] P. K. Jain, W. Huang, and M. A. E.-Sayed, *Nano Lett.*, 7, 2007, 2080-2088.
- [6] P. Chen, and B. Liedberg, *Anal. Chem.*, 86, 2014, 7399-7405.
- [7] S. Tsukuda, M. Omichi, M. Sugimoto, A. Idesaki, V. S. Padalkar and S. Seki, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, 2016, 54, 1950-1956.