

液中レーザーアブレーションの特性を活用した 無機物-金属ナノコンポジットの新規作製法の開発

島根大学大学院 自然科学研究科

准教授 辻 剛志

(2019年度 一般研究開発助成 AF-2019207-B2)

キーワード：レーザーアブレーション，ナノ粒子，コロイド

1. 研究の目的と背景

液中レーザーアブレーション(以下 LAL)は、レーザーアブレーションを液中に置かれたターゲットに対して行う方法である。液中では、アブレーションによって噴出した物質が液体によって冷却されて凝固し、コロイド状のナノ粒子を形成する。このため、現在 LAL は、コロイド状ナノ粒子の新規作製方法として知られている^[1]。LAL が注目されている最大の理由は、操作の簡便性と材料種に対する高い汎用性であるが、作製されたナノ粒子、およびそのコロイドとしての物性にも特徴がある。

LAL におけるナノ粒子の生成は、ターゲット材料の液中での蒸発、凝固によって起きるため、生成したコロイドには、基本的にはターゲット材料のナノ粒子と溶媒のみが含まれる。このため、LAL で作製したコロイドを用いると、ナノ粒子の電荷などの物性を、他の物質の干渉を受けずに観察することができる。また、溶媒に何かの物質を添加した場合、その物質のナノ粒子への電荷付与や反応への影響を、他の物質の干渉を受けずに観察することが出来る。

最近筆者らは、エタノール中に分散した CaO 粉に対して LAL を行ったところ、生成した CaO ナノ粒子が、このような特徴によって、極めて興味深い現象を示すことを見出した^[2]。図 1 に CaO コロイド溶液にレーザー照射を行った際のコロイド溶液の外観の変化を示す。照射開始後約 30 分間は、粒子の微細化の進行によってコロイド溶液の濁度が増加するのみであったが、35~45 分の間にゲル状の外観を有する物質が浮遊する状態へと急激に変化するのが観察された。このような急激な変化から、このゲル状物質は、レーザーアブレーションによって生成した CaO ナノ粒子が弱く凝集して生成したものであると推定された。

図 2 に当初予想したゲル状凝集体の生成メカニズムを示す。鍵となるのは、①CaO ナノ粒子が原料 CaO を焼成によって作製した際に生じた正電荷を帯びていること、および②以前の研究結果から、エタノール中で LAL を行うと、生成する CaO ナノ粒子にはエタノール(電離によって生じたイオン体)が吸着し、負電荷が付与されると考えられること、である。つまり、ゲル状凝集体は、CaO ナノ粒子の正電荷がエタノールの吸着によって部分的に中和されることによって起きたと推定される。さらに、正電荷

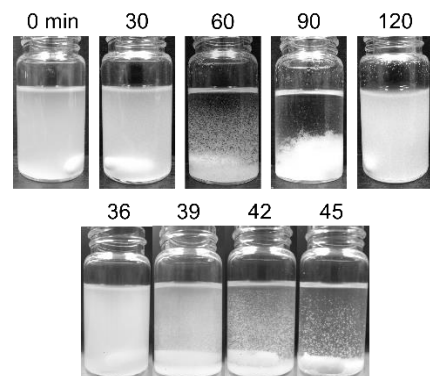


図 1: レーザー照射中の CaO コロイドの変化 (下段はゲルが生成する時間帯を詳しく観察したもの)

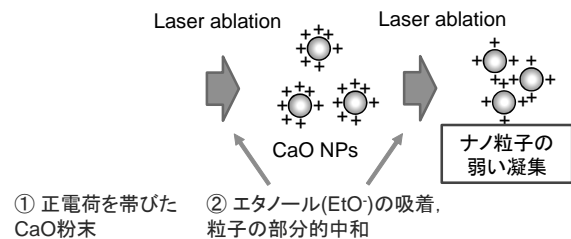


図 2: 推定される CaO ゲル状凝集体の生成メカニズム

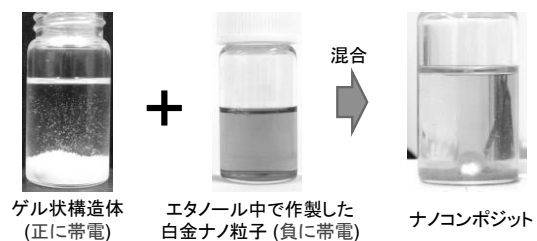


図 3: CaO ゲル状凝集体と白金ナノ粒子コロイドの混合

を帯びたゲル状凝集体に、エタノール中で LAL を行って作製した、負電荷を帯びた金や白金のナノ粒子を混合すると、静電引力によって金属-CaO ナノコンポジットが生成した(図 3)。このようなナノコンポジットは、触媒として利用できる可能性があるが、これをコロイドの本質的な性質を利用して極めて簡単に作製できることは、グリーンイノベーションの観点からも価値があると考えられる。そこ

で本課題では、ゲル状凝集体やナノコンポジットの生成メカニズムをさらに詳しく調べることにより、より効率的な作製条件や汎用性を示すことを目的とした。具体的には、下記を行うことを当初の目標とした。

- ① CaO 粉末の電荷の由来とアルコールによる電荷付与の解析
- ② ナノコンポジットの効率的作製方法の探索
- ③ 他の材料への応用
- ④ ナノコンポジットの触媒能の評価

検討の結果、①においてアルコール種によって CaO ナノ粒子に与える負電荷の量が変化することを明らかにし、これに基づいてゲル状凝集体の生成メカニズムの説明や生成効率の調整が可能になる、という興味深い結果が得られたので、本論文ではこれを中心に報告する。

2. 実験方法

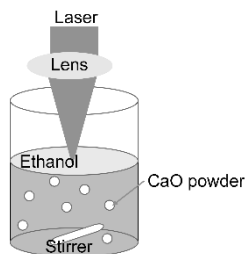


図4: LALを用いたCaOナノ粒子の作製の基本的なレイアウト

図4にLALを用いたCaOナノ粒子の作製法の基本的なレイアウトを示す。原料CaO粉末は炭酸カルシウム粉末を1000℃で1時間焼成して作製した。8mgのCaO粉末を10mLのアルコールに分散したコロイド溶液に対して、集光した波長266nm、出力25mJ/pulseのナノ秒パルスレーザーを照射した。今回の実験では、溶媒としてエタノールに加えて、メタノール、イソプロパノールおよびそれらのエタノールとの混合溶液を用いた。

金属ナノ粒子を作製する場合は、エタノール中に設置した金属板に対して、集光した波長1064nm、出力12mJ/pulseのナノ秒パルスレーザーを照射し、アブレーションを行った。

アルコール溶液中のCaO粉末やナノ粒子の電荷およびその量のアルコール種による相対的变化の観察には、電気泳動法を用いた。コロイド溶液中に2枚のステンレス板を設置し、それらの間に100V/cmの電場を印加し、ステンレス板上に堆積したCaO粒子の量を目視で観察した。

3. 結果と考察

3-1. CaO粉末の電荷の由来

粉体が摩擦などによって帯電することは良く知られている現象である。そこで本課題で用いているCaO粉末が帯電する段階を調べるために、焼成前の炭酸カルシウム粉

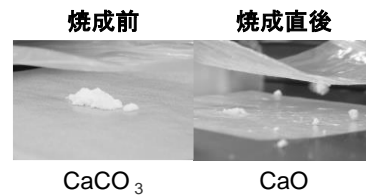


図5: 粉末の帯電

末、焼成直後のCaO粉末、容器に移す作業により摩擦が加えられたCaO粉末の電荷を、帯電したポリエチレン膜への吸着によって観察した。その結果、CaO粉末は焼成段階で正に帯電することが明らかになった(図5)。詳しい帯電のメカニズムは不明であるが、酸素雰囲気下で焼成を行った場合は帯電量が減少する傾向が見られたことから、焼成過程で一部の酸素がO₂として脱離することが原因であると推定している。また、焼成過程における帯電は、ZrO₂粉末でも観察された。

3-2. アルコール種による負電荷付与量の変化

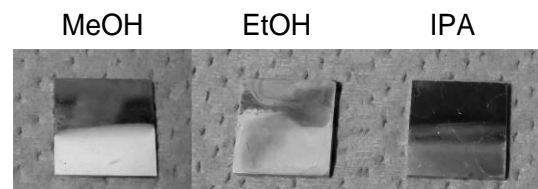


図6: CaO粉末をメタノール、エタノール、イソプロパノールに分散したコロイドに対して電気泳動を行った後の負極の写真

以前の研究で筆者らは、いくつかの有機溶媒中でLALを用いて作製された金ナノ粒子の負電荷量が、有機溶媒の種類に依存することを明らかにしている^[3]。そこで、本課題では、アルコール種によるCaO粒子への負電荷付与量の違いを観察した。

図6にCaO粉末を各種アルコールに分散したコロイド溶液に対して電気泳動を行った後の負極として用いたステンレス板の写真を示す。電極板へのCaO粒子の付着量は、イソプロパノール < エタノール < メタノールの順に多くなっており、CaO粒子に付与する負電荷の量がメタノール < エタノール < イソプロパノールの順に大きくなってことを示している。また、図6の結果は、アルコールによる電荷付与がレーザー照射前に既に起きていることを示している。図2の中では、レーザー照射時間と共に中和が進行することから、アルコールによる電荷付与はレーザー照射と何らかの関係があると推定していた。ところが今回の結果は、電荷付与がレーザー照射とは無関係であり、アルコールが固体に吸着した際に起こるものであることを示している。さらに、アルコールのアルキル鎖長によって系統的に付与量が増加することも明らかになった。

図7に今回の結果に基づいて推定したレーザー照射による中和の進行のメカニズムを示す。ここで、CaO粒子

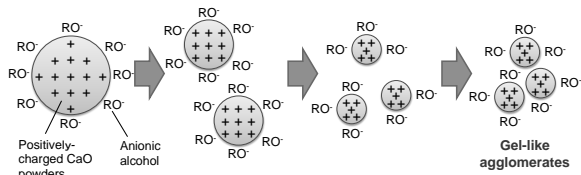


図7: 新たに推定したCaOナノ粒子の中和のメカニズム

表面の単位面積あたりに吸着しているアルコール分子の数は、レーザー照射とは無関係に常に一定であると考えている。その場合、CaO粒子1個に吸着しているアルコール分子の数、すなわち負電荷の量はCaO粒子がレーザーアブレーションによって微細化すると、粒径の二乗に比例して減少する。一方、CaO粉末の正電荷は、3-1で推定した発生メカニズムに基づけば、固体全体に分布していると考えられる。その場合、CaO粒子一個あたりの正電荷の量は体積、すなわち粒径の三乗に比例する。したがって、CaO粒子が微細化したときの電荷の減少は、負電荷の方は粒径の二乗に比例するのに対し、正電荷の方は粒径の三乗に比例する。つまり、正電荷の減少の割合が相対的に大きい。これがレーザー照射による中和の進行のメカニズムであると説明できる。

これらの結果を踏まえ、様々な比率でエタノールとメタノールまたはイソプロパノールを混合した溶媒に分散したCaO粉末にレーザー照射を行い、混合比とゲル状凝集体の生成時間との関係を調べた。図8にエタノール/メタノール混合溶媒を用いた場合の結果を示す。ゲル状凝集体の生成時間はメタノールの濃度の増加と共に長くなり、30%以上ではゲル状凝集体は生成しなかった。図6で示し

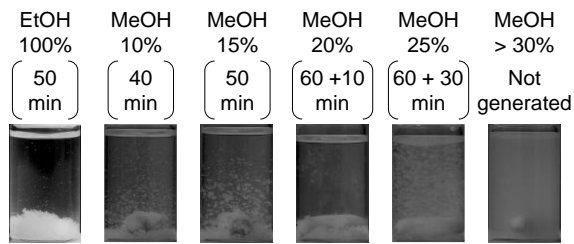


図8: EtOH/MeOH混合溶媒中でレーザー照射を行った後のCaOナノ粒子コロイド。()内はゲル状凝集体の生成時間。生成時間が60分以下の場合にはレーザー照射中に生成。60分以上の場合にはレーザー照射後に生成。

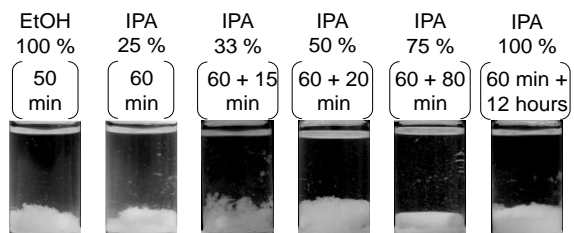


図9: EtOH/IPA混合溶媒中でレーザー照射を行った後のCaOナノ粒子コロイド。()内の表記は図2と同じ。

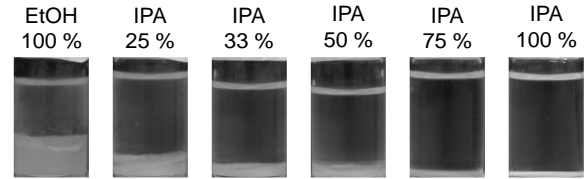


図10: レーザー照射後5日間静置した後のEtOH/IPA混合溶媒中のCaOコロイド溶液

たように、メタノールの負電荷付与能はエタノールに比べて低いと考えられることから、メタノールの比率の増加と共にゲル状凝集体の生成時間が長くなるという結果は、ゲル状凝集体の形成がアルコールによる中和によって引き起こされるものであるという推定を支持するものである。

図9はエタノール/イソプロパノールの混合溶媒を用いた場合の結果である。ゲル状凝集体の生成時間はイソプロパノールの濃度の増加と共に長くなった。図6の結果に基づくと、エタノールよりも負電荷付与能の高いイソプロパノールの比率の増加はゲル状凝集体の生成時間を減少させることが予測される。これは、図9の結果と矛盾するものである。そこで、イソプロパノールのCaOナノ粒子の凝集力に対する影響を調べるため、エタノール/イソプロパノール混合比と生成したゲル状凝集体の体積との関係を観察した。ナノ粒子間の凝集力が強いほど、凝集体の体積は小さくなると考えられる。図10は60分間のレーザー照射を行った後5日間静置したコロイド溶液の写真を示す。凝集体の体積(層の高さ)はイソプロパノール濃度と共に低くなった。これは、イソプロパノール濃度が高くなるほどCaO粒子の凝集力が強くなることを示している。つまり、イソプロパノールの負電荷付与能から予測されるCaO粒子の凝集のしやすさと同じく、IPAの割合が増えるにつれて凝集しやすくなる結果である。

それではなぜ、イソプロパノール濃度が高くなり、ナノ粒子を凝集させる働きが強くなった場合にゲル状凝集体の生成時間は長くなるのであろうか。筆者らは、イソプロパノールが添加されることによって過度の中和が起きることが原因であると推定している。ゲル状凝集体は、その外観から分かるように、CaOナノ粒子が弱く凝集したものである。つまり、ゲル状凝集体は中和の程度がナノ粒子を弱く凝集させる程度である場合に生成しやすいと考えられる。一方、中和の程度が低い場合だけでなく、中和によってナノ粒子の沈殿が起きるような強さの凝集が起きる場合もゲル状凝集体は生成しにくくなると推定される。このような推定を支持するものとして、レーザーアブレーション時間を長くした場合のゲル状凝集体の崩壊が挙げられる。エタノール中でLALを行った場合でもレーザー照射を90分間続けた場合は、ゲル状凝集体は崩壊し、そのコロイド溶液を静置するとナノ粒子は完全に沈殿するのが観察されている²⁾。

以上の結果をゲル状凝集体の効率的な作製条件の探索という視点から評価すると、エタノールが最もゲル状凝集体の作製に適した溶媒であると言える。

3-3. ナノコンポジットの効率的作製条件の探索

図 11a に異なる比率で金ナノ粒子コロイド溶液と CaO ゲル状凝集体コロイド溶液を混合したものを示す。どちらの比率でも金ナノ粒子はほぼ全て CaO ゲル状凝集体に吸着したが、ナノコンポジットの体積は金ナノ粒子の比率が高いほうが減少している。これは、負電荷を帯びた金ナノ粒子の量が増加したことによって中和が進行したことを示している。このような中和の進行は、ゲル状構造の安定性の低下に繋がることから、この結果は、吸着量と安定性を考慮して混合比率を調整する必要があることを示している。

図 11b には、金コロイド溶液に CaO 粉末を分散した状態でレーザー照射を行った結果を示す。金ナノ粒子の濃度が低い場合にはゲル状構造を保ったナノコンポジットが生成したが、濃度が高くなるにしたがってゲル状構造を保ちにくくなっているのが分かる。これも図 11a の結果と同様に、金ナノ粒子による CaO ナノ粒子の中和によって説明できる。一方、同じ混合比率でも、図 11b の方がゲル状凝集体の安定性が低くなっていることは、CaO 粒子の微細化の過程で金ナノ粒子が存在する方が金ナノ粒子が CaO 粒子により均一に吸着するためであると推定される。図 11a、b いずれの条件が触媒等の作製に適しているかは、実際の触媒性能によって評価する必要がある。

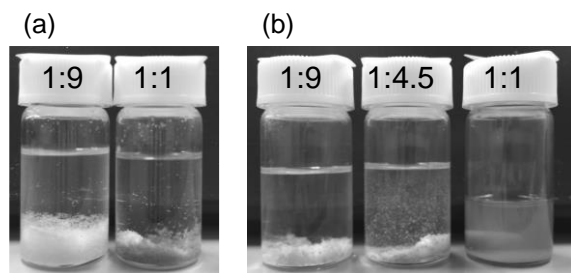


図 11: エタノール中で作製した金ナノ粒子と CaO ゲル状凝集体のコロイド溶液を混合して作製したナノコンポジット。(a) それぞれのナノ粒子の作製後に混合したもの。(b) 金コロイド溶液に CaO 粉末を分散しレーザーアブレーションをおこなったもの。数値は混合比率

3-4. 他の物質への適用

上記の結果は、正電荷を帯びた粉末をアルコールに分散したものに対して LAL を行えば、ゲル状凝集体やナノコンポジットを作製できることを示唆している。そこで、代表的な触媒担体である ZrO_2 に対して、この方法を適用した。

3-1 で述べたように、焼成によって正電荷を帯びた ZrO_2 粉末を作製し、エタノール中に分散後も正電荷を保っていることが電気泳動によって確かめられた。しかしながら CaO と同じ条件でレーザーアブレーションを行ったが、2 時間照射を行ってもゲル状凝集体の生成は観察されなかった。また、コロイドの外観からは微細化もあまり起きていないようであり、アブレーション効率の低さがゲル状凝集体の生成が起きなかった原因であると考えられる。

4. まとめと今後の展望

今回の研究で得られた結果は、基本的には予想していたゲル状凝集体の生成メカニズムに基づいて説明出来るものであった。また、電荷の由来に関してはより詳しい情報が得られた。特にアルコール種による負電荷付与量の変化はコロイド科学的にも興味深い知見である。

さらに、今回の結果は、ゲル状凝集体やナノコンポジットの作製にレーザーが必須のものではなく、ボールミル等の他の微細化を用いても原理的には可能であることを示唆しており、今後生成量の増加を検討する際に有用となる情報である。

一方、今回の研究期間内では他の材料を用いたゲル状凝集体やナノコンポジットの作製には至らなかった。アブレーション効率の高い材料の探索やアブレーション条件の検討を今後行いたいと考えている。

謝 辞

本課題は、公益社団法人天田財団の一般研究開発助成 (AF-2019207-B2) の助成を受けて行われたものである。ここに深く感謝の意を表す。

参考文献

- [1] A. Fojtik, A. Henglein, Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. Chem. Phys., 97 (1993) 252.
- [2] T. Tsuji, M. Kaneko, M. Fujiwara, D. Atarashi, H. Miyazaki, J. Laser Micro/Nano Eng., 14 (2019) 147.
- [3] T. Tsuji, T. Mizuki, M. Yasutomo, M. Tsuji, H. Kawasaki, T. Yonezawa, F. Mafune, Appl. Surf. Sci., 257 (2011) 2046.