

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 19 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630341

研究課題名(和文)液中レーザープロセスを利用した非相溶性合金粒子の創製

研究課題名(英文)Fabrication of immiscible alloy particles utilizing laser process in liquid

研究代表者

越崎 直人 (Koshizaki, Naoto)

北海道大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：40344197

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：ナノ粒子分散液にレーザー光を照射する液中レーザー溶融法を用いて、2成分ナノ粒子原料から合金サブミクロン球状粒子生成のメカニズム解明を目指した。レーザー光をAuナノ粒子と酸化鉄ナノ粒子の混合エタノール分散液原料に照射することで、酸化鉄が還元されFeとAuの合金サブミクロン球状粒子が得られた。全組成域でサブミクロン球状粒子が得られ、Auの低濃度領域では相分離、高濃度領域では均一分散していることがわかった。また、レーザー照射時間を長くすると平均組成が熱平衡組成に近づくことから、非相溶性合金組成サブミクロン球状粒子合成には短時間レーザー照射が有効だった。

研究成果の概要(英文)：Pulsed laser melting in liquid environment is a novel technique to produce submicrometer spherical particles of various materials by dispersing raw particles in liquid and irradiating pulsed laser with appropriate fluence. Here we investigate two-component raw particle mixture case aiming for fabricating submicrometer spherical particles of immiscible alloys. Raw nanoparticles of Au and iron oxide dispersed in ethanol were mixed with different weight ratio and irradiated by a third harmonic of Nd:YAG laser. Submicrometer spherical particles were formed in all concentration range. In low Au concentration range, phase-separated particles were observed, while in high range homogeneous particles were obtained, indicating Au-Fe alloy formation. Furthermore, by repetitive laser irradiation, composition ratio between Au to Fe was gradually approached to the thermodynamically stable alloy composition. Therefore, shorter laser irradiation time is favorable to obtain immiscible alloy particles.

研究分野：ナノ材料化学

キーワード：液中レーザー溶融法 パルス加熱 局所加熱 非相溶性合金 2成分コロイド溶液 レーザー照射 非集光 Au-Fe

1. 研究開始当初の背景

(1) サブミクロン球状粒子は分散性・安定性・結晶性・球状であるといった特徴から、光学分野、医学分野、工業分野での利用が期待されている。例えば、光学機能性のある TiO_2 サブミクロン球状粒子は光散乱体として、 ZnO サブミクロン球状粒子からなる薄膜は発振特性に優れたランダムレーザーとして動作させることが可能である。

(2) このような、サブミクロン球状粒子の製法は、研究代表者が見出した「液中レーザー溶融法」により作製できることがわかってきている。この手法では、液体中に原料ナノ粒子を分散し、これにパルスレーザー光を照射して、融点以上までに加熱溶融、液滴生成、急冷によりサブミクロン球状粒子を作製する方法である。

(3) また、2成分を組み合わせたサブミクロン球状粒子の研究も進められている。 Au-Co は非相溶性であり、通常の熱力学プロセスでは合金を形成しない。しかし、液中レーザー溶融法を用いることで合金を形成することが発見された。

(4) 生体親和性の高い金と鉄はバイオ応用のための研究が進められており、 Au-Fe 球状粒子は薬剤のキャリアや触媒としての利用が期待されている。したがってさまざまな構造の粒子を作製する技術が求められている。

2. 研究の目的

(1) これまでに Au 粒子と Fe_3O_4 混合粒子に対して液中レーザー溶融法を適用することにより Au-Fe 系サブミクロン球状粒子の合成を試みられ、 Au コア/ Fe シェル構造が形成されることが報告されている。しかし、組成が変化した場合粒子がどのような構造をとるのかまだ十分に解明されていな

い。そこで、さまざまな Au と Fe 混合比の原料粒子に対して液中レーザー溶融法を適用することにより、混合比と生成粒子の構造の関係を明らかにする。

(2) レーザー照射時間を変化させたときの粒子の形態や組成の変化を計測することにより、加熱冷却の繰り返しが粒子に及ぼす影響について明らかにする。

3. 研究の方法

(1) エタノールを溶媒とし、 Au ナノ粒子と Fe_2O_3 ナノ粒子を質量混合比 $\text{Au} : \text{Fe}$ が $10\% : 90\%$ から 10% 刻みに $90\% : 10\%$ となるように混合した 9 種類の溶液を用意した (以下、作製した溶液をそれぞれ $\text{Au}_{10}\text{Fe}_{90}$ 、 \dots 、 $\text{Au}_{90}\text{Fe}_{10}$ と略記する)。

(2) これらの溶液 5ml に対し、Nd:YAG レーザーの三倍高調波(波長 355 nm)を出力 $150 \text{ mJ pulse}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ 、繰り返し周波数 10 Hz の条件で 60 分間照射することによってサブミクロン球状粒子を作製し、作製される粒子の構造の原料組成依存性を調べた。

(3) $\text{Au}_{50}\text{Fe}_{50}$ の溶液に関して、照射時間を 10, 30, 60, 120 分と変化させ、照射時間による粒子構造の変化を調べた。

(4) 作製した粒子の形態は透過型電子顕微鏡 (TEM, Titan3 G2 60-300)にて観察し、その組成も合わせて分析した。また、X線回折 (XRD, Rigaku, ULTIMA) により結晶相の同定を行った。

4. 研究成果

(1) 混合比を変えて作製した粒子を TEM によって観察したものを Fig. 1 に示す。左の図が HAADF-STEM 法で観察した粒子の図である。また、右の図が HAADF-STEM 法で観察した粒子に EDS

マッピングを行った結果であり、赤色が Au の分布、緑色が Fe の分布を示している。Au₁₀Fe₉₀ ~ Au₆₀Fe₄₀ の粒子では、Au と Fe の分布がまだらな粒子や、Au コア/Fe シェルの粒子が存在することが確認できた。また、Au₇₀Fe₃₀ ~ Au₉₀Fe₁₀ の粒子では一部融合段階と見られる形の歪な粒子も見られたが、ほとんどの粒子が Au と Fe の 2 成分が均質に混合した粒子となっていた。

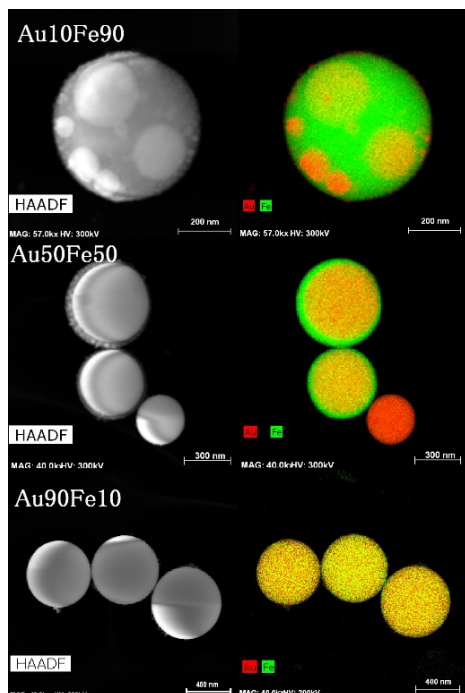


Fig. 1 混合比による粒子構造の変化。
(左)HAADF-STEM 像 (右)EDS マッピング

(2) これら作製した粒子を XRD により同定したところ、全ての組成領域で合金のピークが確認できた。また、一部で原料由来の Au ピークが検出された。AuFe の合金ピークは混合比に従ってピークが移動していることが確認できた。

(3) 得られた粒子を、成分分離しているかあるいは均質混合しているかで分類し、その構造とサイズとの関係について検討した。その結果、成分分離をした粒子の平均粒径は 540 nm だったのに対し、均質固溶した粒子の平均粒径は 380 nm であった。以上のように、大きい粒子の方が相分離しやすい

いことがわかる。

(4) Au₅₀Fe₅₀ の原料分散溶液について、照射時間を 10, 30, 60, 120 分と変化させて作製した粒子を TEM によって観察したものが Fig. 2 である。照射時間が 10 分では成分が分離したまだら状態の粒子や、コアシェル構造の粒子が確認できた。また照射時間が 30 分、60 分の粒子にもまだら状態の粒子や、コアシェル構造の粒子が存在していたが、その数は照射時間が 10 分のものよりも少なくなった。更に照射時間 120 分の粒子はほぼ全て成分が均質な粒子となった。

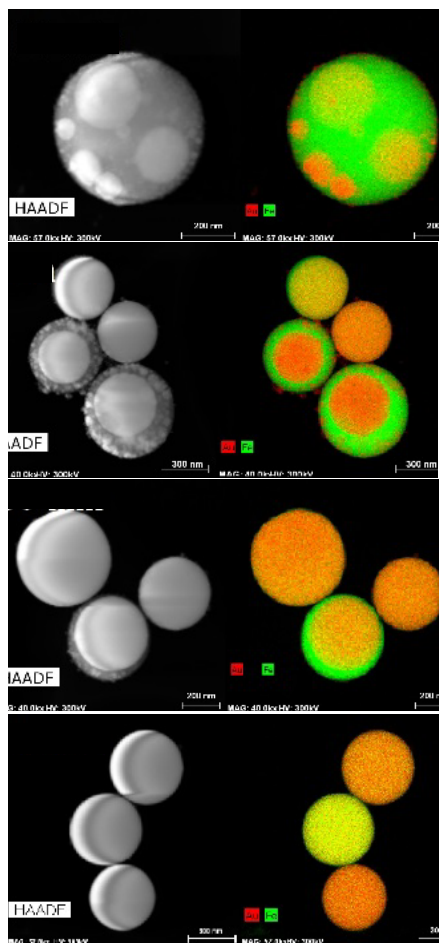


Fig. 2 照射時間による粒子構造の変化。
(左)HAADF-STEM 像 (右)EDS マッピング
上から 10 分間、30 分間、60 分間、120 分間の照射後の試料

(5) 上記の試料を XRD 分析した結果、照射時間 10 分では原料由来の FeO ピーク、Au ピークが見られたが、照射時間が増加

するにつれてそのピークは小さくなり、粒子の融合が進行していくことがわかった。また、AuFe 合金ピークは XRD 分析で確認できたが、照射時間増加に伴い、ピークが Au 側へシフトしていくこともわかった。この結果から、AuFe 合金の組成が変化していることも明らかになった。

(6) Au と Fe の原子比のレーザー照射時間依存性を EDS によって測定した。レーザー照射時間 10 分では原料混合比に近い Au 57wt%、Fe43 wt%であったが、照射時間が長くなるにつれて Au の濃度が濃く、Fe の濃度が薄くなり、照射時間 120 分では原料混合比と大幅に異なる Au 85 wt%、Fe15 wt%となっていることがわかった。繰り返しレーザー照射により鉄成分がイオン化し、溶媒へ溶出していると考えられた。

(7) これまでの実験結果から、粒子の生成メカニズムについて検討した。まず、組成比が Au リッチで粒径が比較的大きい粒子は、レーザー照射により原料が熔融液滴化し、周囲の原料と混ざり合うことでサブミクロン球状粒子が生成し、合金化する。しかし、Au-Fe 相図によると Au リッチで 1000℃以上の高温領域では相分離するため、成分が分離したまだら状態の粒子が生成することになる。更にこの状態にレーザーを照射すると、粒子は表面近傍から冷却されるため、Fe リッチ AuFe 合金が表面で凝固する。そしてそれに追いやられるように Au リッチ AuFe 合金が内側へ移動するためにコアシェル構造が形成されることになる。その後更にレーザーを照射していくと、Fe 成分がイオン化して溶媒へ溶出していくために、合金の組成比が Au リッチの固溶可能領域となるために成分が均質な粒子ができる。また、Au80 wt%以上では、固溶領域であるために、原料粒子にレーザ

ーを照射するとすぐに成分が均質な粒子が形成される。また、Au リッチでかつ粒径が小さいものは、相図的には相分離の領域であるが、粒子サイズが小さいために粒子の冷却速度が早く、相分離する前に凝固するため、均質な粒子が出来上がると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4 件)

- ① 越崎直人、レーザー熔融による結晶性サブマイクロメートル球状粒子合成、化学と工業、査読有、Vol. 68, No. 2, 2015, pp. 134-136
- ② 越崎直人, 辻 剛志, 石川善恵、液中レーザー熔融法によるサブミクロン球状金属粒子作製、まてりあ、査読有、Vol. 53, No. 3, 2014, pp. 87-93
DOI: 10.2320/materia.53.87
- ③ Alexander Pyatenko, Hongqiang Wang, Naoto Koshizaki, Growth mechanism of monodisperse spherical particles under nanosecond pulsed laser irradiation, Journal of Physical Chemistry Part C, 査読有、Vol. 118, No. 8, 2014, pp. 4495-4500
DOI: 10.1021/jp411958v
- ④ Alexander Pyatenko, Hongqiang Wang, Naoto Koshizaki, Takeshi Tsuji, Mechanism of pulse laser interaction with colloidal nanoparticles, Laser & Photonics Reviews, 査読有、Vol. 7, No. 4, 2013, pp. 596-604
DOI: 10.1002/lpor.201300013

〔学会発表〕(計 10 件)

- ① 布施北斗、越崎直人、石川善恵、液中レーザー熔融法によって作製した Au-Fe 系粒子の 2 成分混合比による構造変化、レーザー学会学術講演会第 35 回年次大会、2015 年 1 月 11 日、東海大学高輪校舎(東京都港区)
- ② Naoto Koshizaki, Yoshie Ishikawa, Alexander Pyatenko, Pulsed laser melting in liquid for submicron spherical particles of crystalline functional materials - fluence effect on particle size -, 9th International Conference on Photo-Excited Processes and Applications (ICPEPA-9), 2014 年 10 月 1 日、KUNIBIKI MESSE, Matsue (Japan), 招待講演
- ③ 安田圭佑、越崎直人、石川善恵、有機溶媒中での液中レーザー熔融法における添加剤効果、2014 年第 75 回応用物理学会秋季学術講演会、2014 年 9 月 17 日、北海道大学(北海道札幌市)

- ④ Zaneta Swiatkowska-Warkocka, Alexander Pyatenko, Naoto Koshizaki, Synthesis of the non-equilibrium bimetallic nano-alloys by pulse laser melting in liquid, 3rd Conference on Advanced Nanoparticle Generation and Excitation by Lasers in Liquids, 2014年5月20日, Hotel JAL City, Matsuyama (Japan)
- ⑤ 布施北斗, 石川善恵, 古賀健司, 越崎直人, 液中レーザー溶融法を用いた Au-Fe 系サブミクロン球状粒子の作製、2014年 第61回応用物理学会春季学術講演会、2014年3月19日、青山学院大学(神奈川県相模原市)
- ⑥ 越崎直人, Xiangyou Li, Zaneta Swiatkowska, 石川善恵、液中レーザー溶融法の2成分ナノ粒子原料系への適用、第5回日本化学会新領域研究グループ「液相高密度エネルギーナノ反応場」研究会、2013年8月9日、産業技術総合研究所臨海副都心センター(東京都台東区)
- ⑦ Naoto Koshizaki, Yoshie Ishikawa, Alexander Pyatenko, Yukiko Katou, Takeshi Tsuji, Fabrication and application of submicron spherical particles prepared by pulsed laser melting in liquid, The 6th International Congress on Laser Advanced Materials Processing (LAMP2013), 2013年7月24日, Toki Messe, Niigata (Japan)、招待講演
- ⑧ 越崎直人、レーザー利用粒子合成技術ーナノ粒子からサブミクロン球状粒子へー、第142回電子セラミック・プロセス研究会、2013年6月22日、波止場会館(神奈川県横浜市)、招待講演
- ⑨ 越崎直人, Alexander Pyatenko, 加藤友紀子, 石川善恵, 辻 剛志、液中レーザー溶融法による結晶性サブミクロン球状粒子の作製とその機能、ナノ学会第11回大会、2013年6月8日、東京工業大学百年記念館(東京都目黒区)
- ⑩ Naoto Koshizaki, Alexander Pyatenko, Yukiko Katou, Yoshie Ishikawa, Takeshi Tsuji, Fabrication of crystalline submicrometer spherical particles and their optical and medical applications, XLVIII Zakopane School of Physics, 2013年5月25日, Zakopane (Poland)、招待講演

[その他]

ホームページ等

<http://researchmap.jp/read0000321/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

越崎 直人 (KOSHIZAKI Naoto)

北海道大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：40344197

(2) 研究分担者

中村 貴宏 (NAKAMURA Takahiro)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：50400429