

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月19日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05733

研究課題名(和文)液相レーザーアブレーションによる炭化鉄微粒子の生成

研究課題名(英文)Production of iron carbide particles produced by laser ablation in liquid

研究代表者

山田 康洋 (Yamada, Yasuhiro)

東京理科大学・理学部第二部化学科・教授

研究者番号：20251407

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：固体試料を溶媒中でレーザーアブレーションして微粒子を生成する液相レーザーアブレーションを用いると、固体試料と溶媒の選択によって多様なナノ粒子を簡便に合成できる。有機溶媒中での鉄のレーザーアブレーションによって生成する炭化鉄微粒子に着目して、通常の合成法では得られない準安定相の組成をもった炭化鉄ナノ粒子の合成を行った。これまではレーザーアブレーション直後の生成過程と、生成直後に溶媒中に懸濁しているナノ粒子のレーザー照射による光化学変化を区別した研究が行われてこなかったが、新たに装置開発を行うことにより、液相レーザーアブレーションの反応機構に関する情報を得ることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ナノサイズの微粒子は通常の大きな固体とは異なった性質を持つことが知られている。溶液中で金属試料を強いレーザー光で照射すると金属プラズマが生成し、周囲の溶媒分子によって急激に冷却されたり、溶媒分子と化学反応を起こしたりするため、容易に金属ナノ粒子を生成することができる。このような手法によって炭化鉄のナノ粒子を合成した。炭化鉄は触媒として重要であることが知られているが、磁性材料としても有用である。本研究によって通常の合成法では得ることができない組成を持った炭化鉄ナノ微粒子をえることに成功した。また、液相レーザーアブレーションによってナノ粒子が生成する過程での反応機構に関する知見が得られた。

研究成果の概要(英文)：Laser ablation of a metal block target held in a solvent generates plasma vapor, and the vaporized metal atoms react with the surrounding solvent molecules, condensing rapidly to produce particles. Metastable particles are produced by the rapid quenching of highly excited states, and the metastable phase may stabilize as a result of the large surface effects of the nanoparticles. Laser ablation of an iron metal in organic solvents were performed to produce metastable iron carbide nanoparticles that were hardly obtainable using conventional methods. Laser ablation in liquid is typically performed in a stagnant solvent. However, if the particles remain suspended in the solvent after production, they can deteriorate because of the effects of prolonged laser irradiation. In order to investigate the formation mechanism, we carried out laser ablation in liquids using a cell with a circulating solvent to obtain particles produced solely by laser ablation.

研究分野：ナノ微粒子

キーワード：炭化鉄 液相レーザーアブレーション ナノ粒子 メスバウアー分光法 磁性材料 準安定相

## 1. 研究開始当初の背景

炭化鉄には様々な組成のものが存在し、一般に炭素含有量が多いものは不安定で、構造や物性に関する知見は十分でない。これらの準安定相の炭化鉄は微粒子にすることで安定化する場合がある。溶媒中に設置した固体試料をレーザー照射によって破砕して微粒子を得る液中レーザーアブレーション法は、簡便な微粒子生成法である。レーザーアブレーションによって生じた高温高压の蒸気は溶媒によって急冷されて微粒子となるが、同時に溶媒との反応が起きる。水中で鉄をレーザーアブレーションした場合には、酸化鉄微粒子が生成する。また、エタノールなどの有機溶媒中で鉄をレーザーアブレーションすると炭化鉄微粒子が生成するが、大気開放型の容器を用いると、溶存酸素の影響によって酸化鉄も同時に生成してしまう。われわれは、密閉型容器を用い、さらに有機溶媒を予め脱気精製して液中レーザーアブレーションを行うと、酸化鉄微粒子を含まない炭化鉄が得られることをすでに報告してきた。液中レーザーアブレーションによる微粒子生成機構は単純ではなく、液中で浮遊した微粒子がさらにレーザー光を吸収して反応・凝集が促進される場合がある。微粒子を懸濁させた溶液へのレーザー光照射も多くの研究がなされており、粒径変化や組成変化が起こることが報告されている。しかし、炭化鉄微粒子については報告例がなく、その影響を詳細に調べる必要があった。

## 2. 研究の目的

液相レーザーアブレーションによって新しい磁性微粒子を作り出すことが主な目的である。これと同時にレーザーアブレーションの反応機構解明と装置開発を行うことにより微粒子生成手法として広く一般に用いられる手法開発を目指す。具体的には、有機液体中で金属鉄をレーザーアブレーションすることにより、炭化鉄微粒子を生成し、その構造と磁気的性質を探索する。炭化鉄の中でも炭素含有量の多い準安定相の構造をもつものを、ナノサイズ化することにより効率よく安定した化学形で取り出す。このため、磁気的性質の解明にはX線回折や電子顕微鏡観察のほか、メスbauer分光法やSQUIDを用いた磁性測定を行う。これまでは酸化鉄が磁性材料の主流であったが、多様な磁気構造を持つ炭化鉄の創生により、新たな磁性材料を供給することが可能となる。

アルコール溶媒中で鉄をレーザーアブレーションして得られる炭化鉄微粒子を透過型電子顕微鏡(TEM)とメスbauer分光法によってしらべた結果、照射レーザーパルス数によって微粒子の組成が変化することを見出し、レーザー光路上に浮遊する微粒子の反応に関する知見を得た。また、この反応を抑制するために、溶媒を循環させ、生成直後の微粒子をフィルターによって捕集する装置を製作し、同様の測定を行った。同様にヘキサンを溶媒としても用いて同様の測定を行った。

## 3. 研究の方法

ガラス製の容器にターゲット試料保持台とレーザー集光用凸レンズを取り付け、これにダイヤフラムポンプとフィルター(セルロースアセテート製、孔径0.45 μm)を接続し、溶媒循環型容器とした。この溶媒循環型容器は大気と遮断されるよう設計した。試料保持台には57Fe濃縮した金属鉄を取り付け、予め脱気精製した有機溶媒(メタノール、エタノール、n-ヘキサン)を200 mL充填した。Nd:YAGレーザーの第二高調波(Continuum, Surelite I-10, 532 nm, 100 mJ/pulse, 10Hz)を用いてレーザーアブレーションを行った。

溶媒にエタノールを用いて鉄のレーザーアブレーションによって生じた試料(laser ablation sample; LA)と引き続きレーザー照射によって変化した試料(laser irradiation sample; LI)を比較した。溶媒を循環させながら30分間レーザーアブレーションを行い、LAを得た。さらにLAを同様の溶媒へ再懸濁し、レーザー光を集光せずに3時間照射してLIを得た。得られた微粒子(LAとLI)は<sup>57</sup>Co/Rhによる透過型メスbauer分光測定、XRD、TEM、HR-TEMにより分析した。

## 4. 研究成果

### (1) アルコール溶媒中でのレーザーアブレーション

まず、アルコール溶媒中での炭化鉄微粒子について検討した。メタノールとエタノール溶媒中で鉄をレーザーアブレーションして生成した微粒子のTEM像には、球形の粒子が観測されたが、粒径のばらつきが大きく1-100 nm程度であった。溶媒の種類やレーザー光照射時間による形状の変化はほとんどなかった。これらの微粒子のメスbauerスペクトルを室温で測定したところメタノール溶媒中で生成した試料のメスbauerスペクトルは、全てのスペクトルでシングレット、ダブルット、内部磁場分布をもつセクステットの成分がみられた。シングレットはオーステナイト( $\gamma$ -Fe)であり、少量の炭素が侵入した金属鉄微粒子と考えられる。ダブルットは常磁性の無定形炭化鉄である。内部磁場分布をもつセクステットの形状は照射時間によって大きく変化し、照射時間1時間では $\alpha$ -Feが明確にみられた。内部磁場分布成分の最頻値は20 T付近であることからセメンタイト( $\text{Fe}_3\text{C}$ )が主成分であると考えられる。照射時間を3時間とすると明確な $\alpha$ -Feは消滅し、内部磁場の大きい内部磁場成分が見られた。照射時間が4.5時間の試料では内部磁場の大きい成分が減少し、 $\text{Fe}_3\text{C}$ が主成分になった。メタノールを溶媒とした場合には、レーザーアブレーション直後に金属鉄と炭化鉄の混合物が得られるが、液中で微粒子がさらにレーザー光照射されることによって炭化が促進されて、 $\text{Fe}_3\text{C}$ が主成分となることが示

された。一方、エタノール溶媒中で生成した試料のメスbauerアスペクトルは全てダブルレットとセクステットの組み合わせでフィットできた。ダブルレットは無定形炭化鉄である。1時間照射で得られるセクステットの成分は $Fe_3C$ と帰属でき、これは3時間照射の試料でも見られ、半値幅がやや大きくなり、これは $Fe_3C$ に格子欠陥が生じたためであると考えられる。4.5時間照射では内部磁場分布を持った成分となった。エタノール溶媒中ではレーザーアブレーション直後に生成する微粒子は主に $Fe_3C$ であるが、微粒子が液中でレーザー照射されることによって次第に格子欠陥が増大していくことが示された。

レーザー照射時間が短い段階では、メタノール溶媒中では $Fe_3C$ の生成量がごく僅かであるのに対し、エタノール溶媒中では $Fe_3C$ が主成分となった。これはエタノールの方が炭素の供給速度が大きいためであると考えられる。メタノール溶媒中でも照射時間が長くなると $Fe_3C$ が増大し、溶媒中に浮遊する微粒子のレーザー照射によって炭素供給が進むことがわかった。

次に、生成した微粒子のレーザー照射による反応を防ぐために、循環型容器を用いて微粒子を生成した。メタノール溶媒中で得られた微粒子は密閉容器中で1時間レーザー照射して得られた試料と同様のスペクトルが得られており、微粒子へのレーザー照射の影響が少ないことがわかる。これに対し、エタノールを溶媒とした試料では $Fe_3C$ の他に内部磁場分布を持つ成分がみられた。これは、密閉型容器を用いて1時間レーザー照射して得られた試料とは異なるものである。循環型容器を用いた場合には微粒子の捕集効率が上がっており、密閉型容器の実験では捕集できなかった微小な粒子も捕集されるようになり、粒径が小さく格子欠陥・表面成分が多い内部磁場分布をもつ微粒子も測定されるようになったためと考えられる。

以上のように、メタノール・エタノール溶媒中で鉄をレーザーアブレーションして球形微粒子(1 - 100 nm)を生成した。メタノール溶媒中では $\gamma$ -Fe、 $\alpha$ -Fe、 $Fe_3C$ 、アモルファスが得られ、エタノール溶媒中では $Fe_3C$ とアモルファスが得られた。溶媒中に浮遊する微粒子にレーザー照射すると生成粒子の組成が変化することが分かった。レーザーアブレーション直後に生成する微粒子の組成は、溶媒からの炭素の供給速度の差に依存することが示された。溶媒循環型容器を用いた実験では微粒子の捕集効率が大幅に上昇した。この場合にも、メタノール溶媒中では $\gamma$ -Fe、 $\alpha$ -Feを含み、エタノール溶媒中では $Fe_3C$ が主成分となることが分かった。

## (2) ヘキササン溶媒中でのレーザーアブレーション

引き続き n-ヘキサンを溶媒に用いて測定を行った。得られた LA 及び LI の TEM 像、HR-TEM 像、及び粒径分布を示す。LA (Fig. 1a) は平均粒径が 13 nm の球形粒子と無定形物質が混在して生成した。HR-TEM 像 (Fig. 1b) より球状粒子を覆う物質はグラファイト (面間隔  $d=0.35$  nm) であることがわかった。この無定形物質はエタノールを用いた場合に比べて多く見られた。レーザーアブレーションで生成する鉄プラズマは、冷却時に溶媒を分解して化合物微粒子が生成する。n-ヘキサンはエタノールに比べて1分子あたりの炭素原子数が多く、過剰な炭素が炭化鉄粒子の周りに生成したと考えられる。LI (Fig. 1c) は粒径分布が広がり、平均粒径は 26 nm に増大した。粒径の増大はレーザー照射により粒子と無定形物質が加熱されて粒子同士が溶融・凝集したためであると考えられる。

LA では $Fe_3C$ の XRD パターンが見られたが、LI では、LA に比べて明瞭な XRD パターンが見られなくなった。バックグラウンドと比較すると LA と同様の位置に不明瞭な回折が僅かに見られた。液中レーザーアブレーションでは XRD パターンにあらわれない微小な結晶子が集まった粒子やアモルファスとなることがある。それらを詳細に分析するためにメスbauer分光測定を行った。

Fig.2 に LA のメスbauerアスペクトルを示す。293 K と 7 K のどちらにおいても $Fe_3C$ のセクステットのみではフィットできず、他の成分の混在がみられた。293 K のスペクトル (Fig. 2a) では、 $Fe_3C$ の他に内部磁場分布をもつ成分、常磁性成分、 $Fe_3C$ よりも内部磁場の大きい成分がみられた。内部磁場分布を持つ成分は内部磁場の最頻値が 20 T であり、 $Fe_3C$ の格子欠陥をもつ成分であることが考えられる。常磁性成分は、炭化鉄において鉄と炭素のアモルファスとなっているものと、超常磁性によるものであることが考えられる。大きな内部磁場を持つ磁気分裂成分は、 $\alpha$ -Fe より小さな内部磁場を持っている。そのため $Fe_3C$ に比べて炭素固溶量が小さい炭化鉄であると考えられる。7 K で測定したスペクトル (Fig. 2b) では $Fe_3C$ 及び内部磁場分布を持つ成分、 $Fe_3C$ よりも内部磁場の大きい成分が見られた。293 K で見られた常磁性成分は消失し、

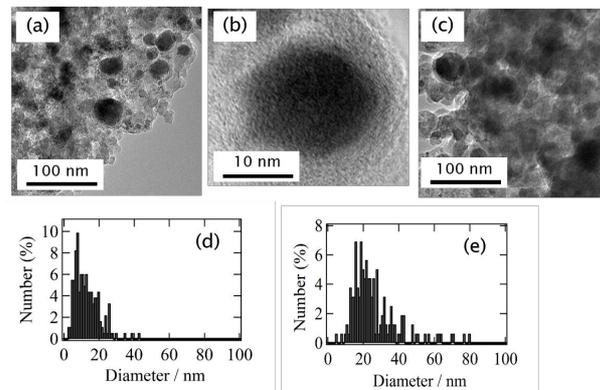


Fig.1 n-ヘキサン中で作られた LA ナノ微粒子の (a) TEM 像 と (b) HR-TEM 像。 (c) n-ヘキサン中に LA ナノ微粒子を懸濁してレーザー照射して得られた LI ナノ微粒子の TEM 像。 (d) LA と (e) LI それぞれの粒子サイズ分布

内部磁場分布成分の一部となったと考えられる。面積強度から成分比を見積もると、293 K での内部磁場分布をもつ成分と超常磁性成分の和が、7 K における内部磁場分布をもつ成分がほぼ等しくなった。大きな内部磁場の大きい成分は、293 K 測定の場合と比較して、7 K で内部磁場がさらに大きくなった。準安定相の炭化鉄のメスbauerパラメーターが理論計算によって予測されており、大きな内部磁場を持つ成分の内部磁場の値は  $\text{Fe}_4\text{C}$  の計算値と近いことがわかった。 $\text{Fe}_4\text{C}$  は高温で安定な  $\gamma\text{-Fe}$  と同じ fcc 構造を有し、四面体サイトまたは八面体サイトに炭素が侵入した構造をもつと考えられている。準安定相の  $\text{Fe}_4\text{C}$  は液中レーザーアブレーションの高温高压反応場で生成したのち急冷却され、さらに微粒子化したことで得られた

と考えられる。また、この成分は XRD パターンでは見られず長周期的構造を有していない。Fig.3 に LI のメスbauer スペクトルを示す。293 K のスペクトル (Fig. 3a) では  $\text{Fe}_3\text{C}$  と内部磁場分布をもつ成分、および常磁性成分が見られた。LA で見られた  $\text{Fe}_4\text{C}$  は LI では見られず、レーザー照射により安定な  $\text{Fe}_3\text{C}$  へ変化したと考えられる。この変化は粒子周りの無定形炭素から炭素原子が  $\text{Fe}_4\text{C}$  へ供給されたためである。6 K のスペクトル (Fig. 3b) では常磁性成分が消失し、 $\text{Fe}_3\text{C}$  と内部磁場分布をもつ成分のみが見られた。このことから、293 K のスペクトルにおけるダブルットは超常磁性成分であり、6 K のスペクトルでは内部磁場分布をもつ成分の一部となっていると考えられる。以上のように、n-ヘキサンを溶媒としたサンプル

において、LI では XRD パターンとメスbauer スペクトルからエタノールとは異なる傾向が見られた。エタノールでは LI 後に平均粒径の増大、XRD パターンが明瞭になり、メスbauer スペクトルでは室温、低温の測定で両方共  $\text{Fe}_3\text{C}$  の磁気分裂成分のみが観測された。つまり LI で粒径増大に伴い結晶成長が同時に起こった。一方で n-ヘキサンを用いた場合、平均粒径の増大は見られたが、XRD パターンは不明瞭になり、メスbauer スペクトルでは超常磁性成分が観測された。これらの変化は、結晶成長によっておこるものとは逆の結果であり、LI で結晶子が小さくなったことが示唆された。 $\text{Fe}_4\text{C}$  から  $\text{Fe}_3\text{C}$  へ組成変化するときには結晶構造が変化し、同時に加熱されて結晶成長が起こると考えられる。そのため、エタノールでは組成変化と結晶成長の両方が見られた。一方、n-ヘキサンを用いた場合、出発物質である LA は粒子以外の炭素がエタノールに比べて多く生成しており、 $\text{Fe}_4\text{C}$  から  $\text{Fe}_3\text{C}$  への組成変化は起こるが、結晶成長はそれによって阻害されていると考えられる。

## 5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 7 件)

1. "Iron-based Nanoparticles and Their Mössbauer Spectra", Yasuhiro Yamada and Naoki Nishida, *Radioisotopes*, 68, 125-143 (2019).
2. "液中レーザーアブレーションで生成した炭化鉄微粒子のレーザー光照射による変化", 天笠翔太・西田直樹・小林義男・山田康洋, *KURRI-EKR-22*, 75-78 (2018).
3. "Synthesis of Cu-doped  $\delta\text{-FeOOH}$  nanoparticles by a wet chemical method", Naoki Nishida, Shota Amagasa, Yoshio Kobayashi, Yasuhiro Yamada, *Journal of Nanoparticle Research*, 20(7), 4582-4589 (2018).  
<https://doi.org/10.1007/s11051-018-4275-6>
4. "溶媒中に懸濁した鉄化合物微粒子のレーザー照射による反応", 天笠翔太・西田直樹・小林義男・山田康洋, *KURRI-EKR-18*, 55-59 (2017).
5. "Effect of laser irradiation on iron carbide nanoparticles produced by laser ablation in ethanol", S. Amagasa, N. Nishida, Y. Kobayashi, Y. Yamada, *Hyperfine Interact.*, 238:83 (2017). <https://doi.org/10.1007/s10751-017-1454-2>. 112.
6. "液中レーザーアブレーションによって生成した炭化鉄微粒子のメスbauer スペクトル", 天笠翔太・西田直樹・山田康洋・小林義男, *KURRI-EKR*, 6, 34-39 (2016).
7. "Mössbauer study of iron carbide nanoparticles produced by laser ablation in alcohols", Shota Amagasa, Naoki Nishida, Yoshio Kobayashi, Yasuhiro Yamada, *Hyperfine Interact.*,

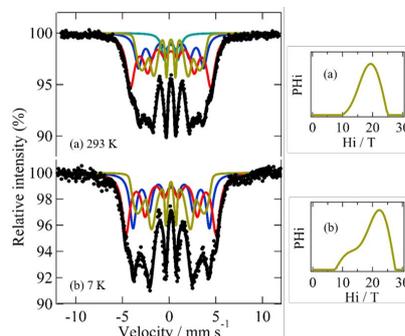


Fig. 2 LA 微粒子のメスbauer スペクトル。測定温度は (a) 293 K と 7 K。右はそれぞれの内部磁場分布。

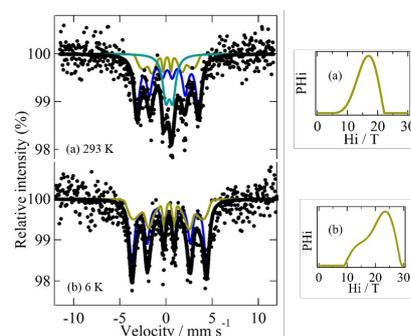


Fig. 3 LI 微粒子のメスbauer スペクトル。測定温度は (a) 293 K と 6 K。右はそれぞれの内部磁場分布。

〔学会発表〕(計 6 件)

1. S. Amagasa, N. Nishida, Y. Kobayashi, Y. Yamada, “Effect of laser irradiation on iron carbide particles produced by laser ablation in ethanol”, The International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect, St. Petersburg, Russia, Sept 3 – Sept 8, 2017.
2. 天笠翔太、西田直樹、小林義男、山田康洋, “有機溶媒中のレーザーアブレーションで生じた炭化鉄微粒子のレーザー照射による変化”, 第 54 回アイソトープ・放射線研究発表会, 東京・東京大学, 2017 年 7 月 6 日.
3. 天笠翔太・西田直樹・小林義男・山田康洋, “Photochemical reactions of iron compound particles produced by laser ablation in a hexane solvent”, 第 18 回メスバウアー分光研究会シンポジウム, 東京・東京理科大学, 2017 年 3 月 16 日
4. 天笠翔太、西田直樹、山田康洋、小林義男, “溶媒中に懸濁した鉄化合物微粒子のレーザー照射による反応”, 平成 28 年度 KUR 専門研究会 短寿命 RI を用いた核分光と核物性研究 III, 大阪府・京都大学原子炉実験所, 2016 年 12 月 21 日.
5. 天笠翔太・西田直樹・小林義男・山田康洋, “水中のレーザーアブレーションで生成する酸化鉄微粒子”, 第 53 回アイソトープ・放射線研究発表会, 東京・東京大学, 2016 年 7 月 7 日.
6. S. Amagasa, N. Nishida, Y. Kobayashi and Y. Yamada, “Mössbauer Study of Iron Carbide Nanoparticles Produced by Laser Ablation in Alcohols”, 2nd Mediterranean Conference on the Applications of the Mössbauer Effect, Cavtat, Croatia, May 31-Jun 3, 2016.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

6 . 研究組織

(1)研究分担者

なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。