

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年3月31日現在

機関番号：16201

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：23760701

研究課題名（和文）

液相中レーザー溶融法による酸化チタン真球粒子の合成と光学特性評価

研究課題名（英文）

Titanium oxide spheres fabrication by pulsed laser melting in liquid and optical property evaluation

研究代表者

石川善恵 (ISHIKAWA YOSHIE)

香川大学・工学部・准教授

研究者番号：20509129

研究成果の概要（和文）：

本研究では、従来の液相レーザーアブレーション法よりも弱い強度（数 $100 \text{ mJ cm}^{-2} \text{ pulse}^{-1}$ ）のレーザー光を液相中に分散させた原料粉体に照射することによって、原料粉体が溶融するプロセスを利用した新しい真球粒子の合成技術開発に取り組んだ。サブマイクロ～ナノメートルの真球酸化チタン粒子の合成や、酸化亜鉛の合成とそのサイズ制御を試み、その光学応用を試みた。

研究成果の概要（英文）：

We have developed a new technique of submicron spheres fabrication by pulsed laser melting in liquid. In this technique, raw particles dispersed in liquid medium are irradiated by pulsed laser with adequate fluence, resulting in spherical particle formation via droplets generated by raw particle melting. In this program, we attempt a particle size control of TiO_2 and ZnO by this technique and an optical application of these particles.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：無機工業材料

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学 ・ ナノ材料工学

キーワード：ナノ材料・創製プロセス

1. 研究開始当初の背景

液相レーザーアブレーション法は、液相中の固体ターゲット（固定された基板もしくは分散させた粉体）にレーザー光を照射することによってターゲットのアブレーションを引き起こし、ナノ粒子を得る方法である。この手法は大変簡便であるため、様々な材料のナノ粒子が得られることが報告されてきた。それらの多くが、高強度のレーザー光（数 $10 \text{ J cm}^{-2} \text{ pulse}^{-1}$ ）を照射することでナノ粒子を得るものであり、特に粉体をターゲットとす

る場合、「フラグメンテーション」と呼ばれ、原料粉体よりも小さなナノ粒子が生成する現象が多数報告されていた。

これに対し申請者は近年、純水中に分散させたホウ素(B)ナノ粒子をターゲットとして比較的低い強度（数 $\text{J cm}^{-2} \text{ pulse}^{-1}$ ）のレーザー光を照射したところ、原料粒子より大きなサブミクロンの真球状B粒子が得られることを見出した。得られた粒子の形状より、ターゲット粒子のアブレーションは起こっておらず、レーザー光のエネルギー吸収により高

温となったB粒子の熔融液滴が生じ、その後冷却を経て真球B粒子が生成したと考えられた。そこで申請者はこの弱い強度のレーザー光の照射によりターゲット粒子を熔融液滴化し、サブミクロン真球粒子を合成する手法を「液相レーザー熔融法」と称し、新しい球状粒子合成法として様々な材料に対する適用が可能であることを確認してきた。

2. 研究の目的

本研究では汎用性に優れた材料である酸化チタンと酸化亜鉛の球状粒子合成を通し、本手法における下記の(1)と(2)について検証を行うことを目的とした。

(1) 真球性や粒子サイズに影響を及ぼす因子の解明とこれらの制御技術の開発

(2) 本手法で得られるサブミクロン真球粒子の光学特性

高度に真球でサイズ分散性の狭い球状粒子の合成技術が実現すれば、形状が単純であることを活かして様々なシミュレーションによる性能設計が容易となり、高性能・高品質な散乱体の創出が可能になると考えられる。

3. 研究の方法

(1) レーザーフルエンスの影響

直径が約30 nmと5 nmのアナタースTiO₂原料粒子をエタノール(和光純薬工業, 99.5%)中に分散し、355 nmのNd:YAGレーザー光で30分間、様々なフルエンスで照射して得られた粒子のサイズを評価した。

(2) 原料粒子の分散性が生成粒子サイズに及ぼす影響

2種類の異なるZnO粒子(Aldrich Chemical Company, Inc., product number 544906、この粒子をZnO-1と記す)と(Aldrich Chemical Company, Inc. product number 677450、ZnO-2と記す)をそれぞれ原料とし、超純水または様々な濃度のKNO₃水溶液中に分散しレーザー照射を行った。それぞれの条件での原料分散液および照射後の分散液の粒子の分散性やゼータ電位や、SEMによる得られた球状粒子のサイズの評価により、原料粒子の分散性が生成粒子サイズに及ぼす影響を調査した。

(3) 球状粒子の光学特性を利用したアプリケーションの開拓

①TiO₂散乱体による太陽電池効率の向上

量子ドット増感太陽電池の半導体電極の対極表面に、得られたサブミクロン球状酸化チタン粒子を散乱体として塗布し、半導体電極を透過した光の再利用による太陽電池効率の向上を試みた。

②ZnO球状粒子のランダムレーザーへの適用
光散乱体及び利得媒体としてのZnO球状粒子(平均粒径:212 nm)と、欠陥粒子としてのポリスチレン粒子(平均粒径:900 nm)を混合した分散液をガラス基板上に滴下し、乾燥させて厚さ約100 μmの膜を作製し、波長:355 nmのパルスレーザー光を励起光とし、ZnOからの励起子に由来した蛍光やレーザー発振光の検出を行った。

4. 研究成果

(1) レーザーフルエンスの影響

直径が約30 nmのアナタース粒子を様々なフルエンスで照射したところ、110 mJ pulse⁻¹ cm⁻²付近でサブミクロンサイズの球状粒子の生成が確認出来、さらに220、440 mJ pulse⁻¹ cm⁻²とフルエンスを増加させたところ、サブミクロン粒子に混じり、100 nm未満のナノサイズの球状粒子が多数生成していることを初めて確認した。この様に、サブミクロンサイズ球状粒子が生成するフルエンス領域において、フルエンスが増加するに従い、サブミクロンサイズの粒子は大きくなりかつナノ粒子の割合が増えていく傾向があることを確認した。この様な傾向は同程度のサイズのZnO原料の場合にも見られることが確認された。

また、5 nmのアナタース粒子を同様に照射したところ、800 mJ pulse⁻¹ cm⁻²での照射においても球状粒子が生成しなかった。

1個の粒子を熔融させるために必要なフルエンスは下記の式で表されると考えられる。

$$J = \frac{2\rho\Delta H}{3M} \cdot \frac{d}{\sigma_{abs}^{eff}(\lambda, d)}$$

J : レーザーフルエンス(J pulse⁻¹ cm⁻²)、

ρ : 密度(g m⁻³)

ΔH : $\Delta H_{heat}(RT \rightarrow mp) + \Delta H_{melt}$ (J mol⁻¹)

M : 化学式量(g mol⁻¹)

σ_{abs}^{eff} : 有効吸収断面積

σ_{abs}^{eff} は波長 λ と粒子サイズに依存し、波長355 nmで1個の粒子を熔融させるために必要

なフルエンスと粒子サイズの関係は図1で表される。

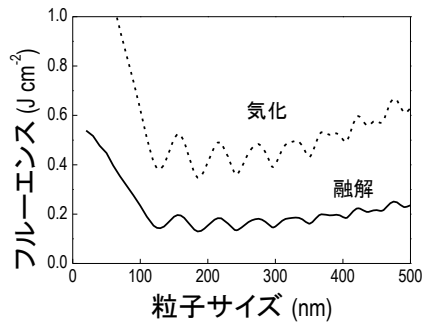


図1 $\lambda=355$ nm 酸化チタンにおける1個の粒子を溶解、酸化させるために必要なフルエンスと粒子サイズの関係。

この様に、サブミクロンサイズの粒子と比較して、ナノサイズの球状粒子を得るためには高いレーザーフルエンスが必要であり、本研究で得られた傾向と一致することが明らかとなった。

(2) 原料粒子の分散性が生成粒子サイズに及ぼす影響

2種類の異なる ZnO 粒子 (Aldrich Chemical Company, Inc., product number 544906、この粒子を ZnO-1 と記す) と (Aldrich Chemical Company, Inc. product number 677450、ZnO-2 と記す) では、純水中で同じ条件でレーザー照射を行っても、ZnO-1 ではサブミクロン球状粒子が生成するのに対し、ZnO-2 では生成しないという異なる結果が得られた。動的光散乱法を用い、それぞれの粒子のゼータ電位と平均粒子サイズを調べたところ、table 1 に示す結果が得られた。ZnO-1 では ZnO-2 と比べてゼータ電位が小さく、凝集しやすい傾向が明らかとなり、サブミクロンサイズの球状粒子を得るためには原料粒子がある程度凝集しやすい性質を有するこ

Table 1. Zeta potential and mean size of ZnO particles

ZnO name	Before irradiation		After irradiation	
	Zeta potential (mV)	Mean size (nm)	Zeta potential (mV)	Mean size (nm)
ZnO-1	14	656	7	438
ZnO-2	32	273	45	251

とが必要であることが示唆された。

そこで、サブミクロンサイズの球状粒子が得られなかった ZnO-2 の分散液に KNO_3 を添加したところ、添加濃度の増加に伴いゼータ電位が小さくなり、2次粒子サイズを示唆する平均粒子サイズの増大が確認された。照射後の平均粒子サイズの KNO_3 添加量に対する傾向は照射前の平均粒子サイズの傾向に沿っており、SEM 観察でも同様の傾向が確認された。これらの結果より、サブミクロンサイズ粒子の生成には原料粒子の液中での凝集が必要であり、粒子の凝集性を制御することで得られるサブミクロン粒子のサイズを制御することが可能であることが明らかとなった。

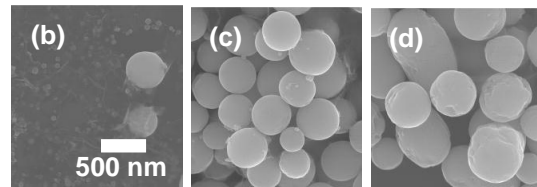
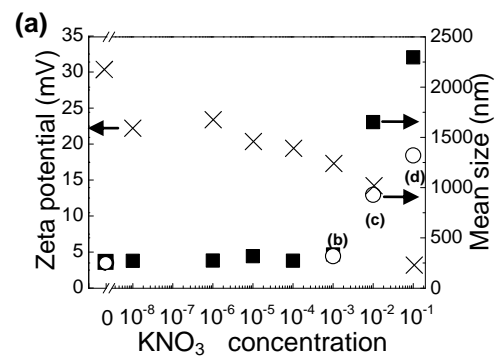


図2 (a) ZnO-2 の照射前のゼータ電位(\times)と、平均粒子サイズ(■)、照射後の平均粒子サイズ(\circ)の KNO_3 濃度依存性。 KNO_3 濃度が (b) 10^{-3} M、(c) 10^{-2} M、(d) 10^{-1} M の水溶液中で得られた粒子の SEM 像。

(3) 球状粒子の光学特性を利用したアプリケーションの開拓

① TiO_2 散乱体による太陽電池効率の向上

サブミクロン球状 TiO_2 粒子を散乱体として半導体電極の対極側に塗布して作製した量子ドット増感太陽電池の断面を図3に示す。散乱体無しの場合と比較して、10%の光電変換効率の向上に成功した。今後は散乱体の粒子サイズをより高度に制御することにより更なる効率化に取り組む予定である。

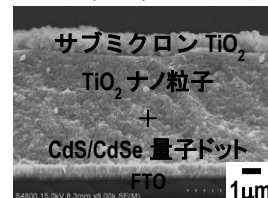


図3 サブミクロン球状 TiO_2 粒子を散乱体として用いた量子ドット増感太陽電池の断面。

②ZnO 球状粒子のランダムレーザーへの適用
 球状 ZnO 球状粒子と欠陥粒子であるポリスチレン粒子分散液の塗布により作製した膜の模式図を図 4 に、欠陥粒子の直上で測定した発光スペクトルを図 5(a)に示す。それぞれしきい値の 0.5 倍、1.0 倍、2.0 倍の強度の励起光を照射した結果である。およそ波長 380 nm の単一の鋭いレーザー発振ピークが観測された。励起光の強度をしきい値の 5 倍まで上げても、レーザー発振ピーク波長のふらつきや他のピークの発生は確認されなかった。また、一般的なランダムレーザーに見られるようなバックグラウンド信号の蛍光ピークの狭線化や増大も観測されなかった。一方で、サイズの揃っていない ZnO 原料粒子を用いて同様に作製した膜の欠陥粒子の直上で得られるスペクトルを図 5(b)に示す。多重ピークが 388 nm 付近に観測され、従来の典型的なランダムレーザーの挙動とよく似ていた。これらの結果より、本手法により得られるサブマイクロメートルサイズの球状粒子が、良好なレーザー発振を得るために重要な役割を果たしていることを示している

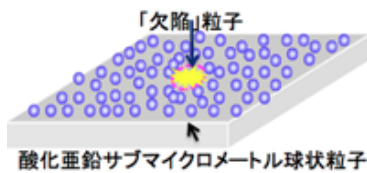


図 4 球状 ZnO 球状粒子と欠陥粒子のポリスチレン粒子分散液の塗布により作製した膜の模式図。

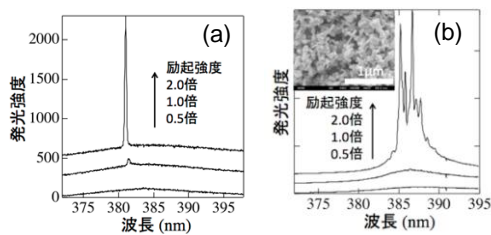


図 5 欠陥粒子の直上で測定した発光スペクトル。(a) 本手法で得られたサブマイクロメートル ZnO 粒子を使用した場合と、(b) 原料の ZnO 粒子を使用した場合。

5. 主な発表論文等

1 “Low-threshold and quasi-single-mode random laser within a submicrometer-sized ZnO spherical particle film”, Hideki Fujiwaral, Ryo Niyuki, Yoshie Ishikawa, Naoto Koshizaki, Takeshi Tsuji4, and Keiji Sasaki, Applied Physics Letters, Vol. 102, Issue 6, pp. 061110-1-4 (2013)

2 “Preparation and investigation of the formation mechanism of submicron-sized spherical particles of gold using laser ablation and laser irradiation in liquids”, Takeshi Tsuji, Tatsuya Yahata, Masato Yasutomo, Kazunobu Igawa, Masaharu Tsuji, Yoshie Ishikawa, Naoto Koshizaki, Physical Chemistry Chemical Physics, Vol. 15, No. 9, pp. 3099-3107 (2013)

3 “レーザー利用サブマイクロメートル球状粒子合成技術とその後の展開”, 石川善恵, 越崎直人, 化学装置, vol. 54, No. 11, pp. 132-135 (2012)

4 “液中レーザー溶融法による酸化チタン球状粒子の合成”, 石川善恵, 越崎直人, Pyatenko Timofeevich Alexander, レーザー研究, Vol. 40, No. 2, pp. 133-136 (2012)

5 “液中レーザー溶融法によるサブマイクロメートル球状粒子作製”, 越崎直人, Pyatenko Timofeevich Alexander, WANG Hongqiang, 石川善恵, レーザー研究, Vol. 40, No. 2, pp. 83-87 (2012)

6 “液中レーザー溶融法による球状粒子合成” 石川善恵, 越崎直人, レーザ加工学会誌, Vol. 18, No. 3, pp. 199-201 (2011)

7 “Single-crystalline rutile TiO₂ hollow spheres: room-temperature synthesis, tailored visible-light-extinction and effective scattering layer for quantum-dot-sensitized solar cells”, WANG Hongqiang, Masahiro Miyauti, Yoshie Ishikawa, Pyatenko Timofeevich Alexander, Naoto Koshizaki, Yue Li, Liang Li,

Xiangyou Li, Yoshio Bando, Dmitri Golberg, Journal of the American Chemical Society, Vol. 133, No. 47, pp. 19102-19109, (2011)

[学会発表] (計 23 件)

1 “液中レーザー溶融法による金属系サブミクロン球状粒子の作製”, 越崎直人, 加藤友紀子, Pyatenko Timofeevich Alexander, 石川善恵, 辻 剛志, 日本金属学会 2013 年春期(第 152 回)講演大会, 2013 年 03 月 29 日, 新宿区神楽坂

2 “酸化亜鉛ナノ粒子フィルムにおける単一モードランダムレーザー発振の実現”, 煮雪 亮, 石川善恵, 越崎直人, 辻 剛志, 藤原英樹, 笹木敬司, 2013 年 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 2013 年 03 月 28 日, 厚木

3 “Quasi-single-mode random lasing within a ZnO nanoparticle film”, Hideki Fujiwara, Ryo Niyuki, Yoshie Ishikawa, Naoto Koshizaki, Takeshi Tsuzi, Keizi Sasaki, SPIE Photonics West 2013, SPIE Photonics West 2013, San Francisco, USA

4 “液中レーザー溶融法による球状ナノ粒子の生成”, 石川善恵, 越崎直人, 加藤友紀子, 馮 旗, レーザー学会学術講演会第 33 回年次大会, 2013 年 01 月 29 日, 姫路

5 “液相レーザー溶融法によるサブミクロン球状粒子の合成とその応用展開”, 越崎直人, 石川善恵, 辻 剛志, 加藤友紀子, Pyatenko Timofeevich Alexander, 第 50 回粉体に関する討論会, 2012 年 11 月 01 日, 京都

6 “Submicrometer Sphere Fabrication by Pulsed Laser Melting in Liquid”, 石川善恵, 越崎直人, IUMRS International Conference on Electronic Materials (IUMRS-ICEM2012), 2012 年 09 月 26 日, Yokohama, Japan

7 “レーザー照射によるセラミック粒子合成法”, 越崎直人, 石川善恵, 公益社団法人日本セラミックス協会 第 25 回秋季シンポ

ジウム, 2012 年 09 月 18 日, 名古屋

8 “液中レーザー溶融法による ZnO サブミクロン球状粒子生成とその副生成物評価”, 加藤友紀子, 陶 究, 石川善恵, 越崎直人, 2012 年 秋季 第 73 回応用物理学会学術講演会, 2012 年 09 月 12 日, 松山

9 “液中レーザー溶融法による酸化チタン球状粒子の合成における分散液の pH 依存性”, 大平雅之, 石川善恵, 越崎直人, 馮 旗, 2012 年 秋季 第 73 回応用物理学会学術講演会, 2012 年 09 月 12 日, 松山

10 “液中レーザー溶融法による酸化チタン球状粒子の合成”, 大平雅之, 石川善恵, 越崎直人, 馮 旗, 応用物理学会 中国四国支部 2012 年度 支部学術講演会, 2012 年 07 月 28 日, 宇部

11 “Titanium dioxide nano-sphere preparation by pulsed laser irradiation in liquid”, Yoshie Ishikawa, Masayuki Ohira, Naoto Koshizaki, Qi Feng, ANGEL 2012 - 2nd Conference on Laser Ablation and Nanoparticle Generation in Liquids, 2012 年 05 月 22 日, Taormina, Italy

12 “Pulsed laser melting in liquid for fabrication of submicrometer spherical particles”, Naoto Koshizaki, Pyatenko Timofeevich Alexander, WANG Hongqiang, Yoshie Ishikawa, Takeshi, Tsuzi, ANGEL 2012 - 2nd Conference on Laser Ablation and Nanoparticle Generation in Liquids, 2012 年 05 月 22 日, Taormina, Italy

13 “液相レーザー溶融法によるサブミクロン球状粒子作製 - ナノ粒子作製法との比較 - ” 越崎直人, Pyatenko Timofeevich Alexander, 石川善恵, 日本化学会第 92 春季年会, 2012 年 03 月 25 日, 横浜・慶應大

14 “2 成分ナノ粒子原料系への液相レーザー溶融法の適用”, 越崎直人, Pyatenko Timofeevich Alexander, LI Xiangyou, SWIATKOWSKA ZANETA, 石川善恵, 2012 年春季 第 59 回 応用物理学関係連合講演会, 2012 年 03 月 15 日, 東京・新宿区・早稲田

大

15 “液相レーザー熔融法によるサブミクロン球状無機粒子の作製とその生成機構”，越崎直人，WANG Hongqiang, Pyatenko Timofeevich Alexander, 石川善恵，(社)レーザー学会学術講演会第 32 回年次大会，2012 年 02 月 01 日，仙台

16 “サブミクロン球状セラミックス粒子の作製法（2）”，越崎直人，Pyatenko Timofeevich Alexander, 石川善恵，セラミックス基礎科学討論会第 50 回記念大会，2012 年 01 月 13 日，東京

17 “High temperature chemical reaction induced by pulsed laser melting in liquid”，石川善恵，越崎直人，Pyatenko Timofeevich Alexander, 第 21 回日本 MRS 学術シンポジウム，2011 年 12 月 20 日，横浜

18 “Submicron spherical zinc oxide particles as optical scatterers”，越崎直人，WANG Hongqiang, 石川善恵，2011 MRS Fall Meeting & Exhibit, 2011 年 12 月 01 日，Boston, USA

19 “結晶性サブミクロン球状粒子の新規合成法”，越崎直人，石川善恵，粉体工学会 2011 年度 秋期研究発表会，2011 年 10 月 18 日，大阪

20 “液相レーザー熔融法によるサブマイクロメートル球状金属酸化物粒子合成における液相の効果”，石川善恵，越崎直人，馮旗，2011 年秋季 第 72 回 応用物理学会学術講演会，2011 年 09 月 01 日，山形

21 “Spherical titanium oxide particle fabrication by laser melting in liquid”
大平雅之，石川善恵，越崎直人，馮旗，The 12th International Symposium on Laser Precision Microfabrication (LPM2011)，2011 年 06 月 09 日，Takamatsu, Japan

22 “液相レーザープロセスによるサブミクロン球状粒子作製法”，越崎直人，

Pyatenko Timofeevich Alexander, 石川善恵，ミニシンポジウム「液相中の固体とレーザー光との相互作用：ナノ材料作製のための基礎から応用」，2011 年 06 月 12 日，高松

23 “液相レーザー熔融法による炭化ホウ素球状粒子の合成”，石川善恵，越崎直人，ミニシンポジウム「液相中の固体とレーザー光との相互作用：ナノ材料作製のための基礎から応用」，2011 年 06 月 12 日，高松

〔産業財産権〕
○出願状況（計 1 件）

1 名称：酸化チタン球状粒子及びその製造方法並びに酸化チタン球状粒子を用いた光電子デバイス

発明者：越崎直人，WANG Hongqiang, 宮内雅浩，石川善恵，李越，Pyatenko Timofeevich Alexander, LIXiangyou
権利者：同上

種類：特許

番号：特願 2011-180904

出願年月日：2011 年 8 月 22 日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石川善恵 (ISHIKAWA YOSHIE)

香川大学・工学部・准教授

研究者番号：20509129

(3) 連携研究者

越崎直人 (KOSHIZAKI NAOTO)

産業技術総合研究所

ナノシステム研究部門

主任研究員

研究者番号：40344197