

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 14 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26289266

研究課題名(和文)局所的短パルス加熱による材料プロセスでの現象解明とその応用

研究課題名(英文)Material process analysis by space-selective pulsed heating and its application

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) 12,500,000円

研究成果の概要(和文)：液体中に分散したナノ粒子にパルスレーザー光を照射して結晶性サブミクロン球状粒子を作製する液中レーザー溶融法を取りあげ、このプロセスで起こっている現象の解明を目指して研究を進めた。球状粒子作製に必要なレーザーフルエンスのパルス幅依存性に関する実験結果から、レーザー光の吸収による粒子の急速な温度上昇により液体が気化して蒸気層を生成し、これが熱伝導の障壁となって、さらに急速に温度上昇を引き起こすことで融点を超えて液滴が生成し、その後の急冷により球状粒子が得られると考えられた。

研究成果の概要(英文)：We investigate the mechanism in crystalline submicrometer spherical particle formation by pulsed laser melting in liquid, in which pulsed laser is irradiated onto raw nanoparticles dispersed in liquid. From the experimental results regarding the pulse width dependence on the laser fluence threshold for spherical particle formation, we conclude that vapor phase layer formed by the rapid temperature increase due to laser light absorption acts as a barrier for thermal conductance, and that this further induces more rapid temperature increase to form molten droplets above the melting point and subsequent quenching to form spherical particles.

研究分野：ナノ材料科学

キーワード：ナノ材料 パルス加熱 局所加熱 球状粒子 表面処理

1. 研究開始当初の背景

提案者は、液体中に設置した固体ターゲットへのレーザー集光照射（パルス当たり数十 J/cm^2 ）によるナノ粒子合成法（液中レーザーアブレーション法）に取り組んできた。一方 2008 年頃に、液相中に分散したナノ粒子に対して、従来法と比較して 2 桁以上弱いフルーエンス（パルス当たり数百 mJ/cm^2 ）のレーザー光を照射することにより、ナノ粒子の溶融現象を引き起こすことでサブミクロン球状粒子を作製する液中レーザー溶融法を開発した（2010 年にプレス発表）。

この手法の汎用性は高く、金属、酸化物、半導体などさまざまな結晶性物質の一体型サブミクロン球状粒子（多くの場合単結晶であり、従来法では作製不可能）の作製が可能であることがわかってきた。本手法への評価は予想以上に大きく、既に関連論文のうち 5 報が $\text{IF} > 5$ の論文誌に掲載され、既に 400 報以上の論文で本手法に関する論文が引用されている。また、この手法によって得られる緻密な TiO_2 や ZnO の結晶性サブミクロン球状粒子は散乱体やレーザー媒体などの光学応用の可能性を示すデータも得られてきている。

本手法では、熱容量の小さなナノ粒子に対して選択的かつパルスの、粒子溶融に必要なエネルギーを投入して短時間の溶融状態を起こさせることで、球状粒子が得られる。このように本手法の本質は「局所的短パルス加熱」であり、従来の加熱方法である「大空間長時間均一加熱」とは本質的に異なるものである。このような理解に基づいたエネルギー収支モデルでサブミクロンサイズの粒子なぜ得られるかをある程度説明できることも明らかになってきていた。

しかしながら研究開始当初の段階では、どのような時間スケールで、原料固体や周りの液体、あるいはプロセス中に生成すると考えられる気体やプラズマがどのような役割を果たしつつ、高温反応が進行していくかについては、全く解明されていなかった。

2. 研究の目的

本研究では上記のような背景から、「局所的短パルス加熱」の詳細なメカニズム解明とその制御方法の開発を目指した研究に取り組んだ。

(1) 局所的短パルス加熱による生成物からのプロセス評価

局所的短パルス加熱を引き起こす液中レーザー溶融法をさまざまな条件で適用し、その生成物と原料粒子の推定温度との関係を検討し、相図との相関を検証する。特に、レーザーのパルス幅が生成物の形態に及ぼす影響について特に詳しく検討し、エネルギーバランスに関する知見を得る。

(2) 局所的短パルス加熱現象の高速分光評価

液体中に分散した粒子が加熱されたとき周囲の液体は瞬間的に気化すると考えられる。この際に生成する粒子を取り囲む蒸気層が粒子分散液の消光スペクトルに影響を及ぼすことが考えられる。このような測定により、加熱現象の温度変化や蒸気相生成の様子の測定を試みる。

(3) 局所的短パルス加熱現象のシミュレーションによる解析

球状粒子へのパルスレーザー照射による過渡的な光吸収とこれによって引き起こされる温度の時間的・空間的な変化を有限要素法によりシミュレーションすることで解析し、その現象を理解する。

3. 研究の方法

(1) 局所的短パルス加熱による生成物からのプロセス評価

球状粒子生成に必要なフルーエンス（エネルギー密度）の大きさは、レーザー光のエネルギーが最も有効に使われたとき最小になると考えられ、その最小値は、レーザー光の全エネルギーが熱損失なしに粒子の加熱に全て使われたとする断熱仮定によって求められる。したがって球状粒子生成しきい値がエネルギー効率に関する情報が得られる指標になると考えられる。そこで、球状粒子生成のためのフルーエンスしきい値をさまざまな条件で測定することで、エネルギー効率に関する知見を得ることを試みた。具体的には、パルス幅が 40ps、7ns、50ns、70ns と異なるレーザー光を利用してサブミクロン球状粒子を作製し、得られた粒子の形態観察からサブミクロン球状粒子生成レーザーフルーエンスのしきい値を求め、比較検討した。

(2) 局所的短パルス加熱現象の高速分光評価

局所的短パルス加熱により粒子表面には周囲を取り囲む液体が気化した蒸気層が形成すると考えられる。このような蒸気層が形成すると、粒子の消光係数が変化するものと考えられ、蒸気相の生成消滅に関しての情報が得られるものと考えて実験的検討を進めた。具体的には、パルスレーザー照射時にプローブレーザーを直交させてその吸収スペクトルの時間変化を測定した。

(3) 局所的短パルス加熱現象のシミュレーションによる解析

粒子の急速加熱とこれに伴う液相の気化により蒸気相の生成の過程を理解するために、有限要素法による伝熱解析を行い、加熱・冷却過程における温度変化、蒸気層の生成過程と消滅過程における時間的・空間的な変化の様子に関する知見を得ることを試みた。

4. 研究成果

(1) 局所的短パルス加熱による生成物からのプロセス評価

図1は、水中に分散した酸化亜鉛原料粒子にパルス幅が50 nsと70 nsの2種類のレーザー光をさまざまなフルーエンスで照射してサブミクロン球状粒子が生成するしきい値を実験的に求めた結果を示した。図から明らかのように、球状粒子が生成し始めるレーザーフルーエンスの値は、パルス幅が長いほどしきい値が大きくなることがわかった。供給するレーザーのエネルギーが全て粒子の加熱に使われたとする断熱過程を仮定すると、サブミクロン球状粒子の生成フルーエンスの値をパルス幅に依存しないと考えられ、この実験結果をうまく説明できない。そこで、エネルギー損失を考慮に入れたモデルを用いてシミュレーションを行い、粒子と液体の界面に蒸気層が生成する仮定したモデルにより、このような現状をうまく説明することができた。また、これを利用してエネルギー効率を計算したところ7 ns以下ではほぼ100%であるが、50 nsでは80%程度まで低下することも明らかになった。

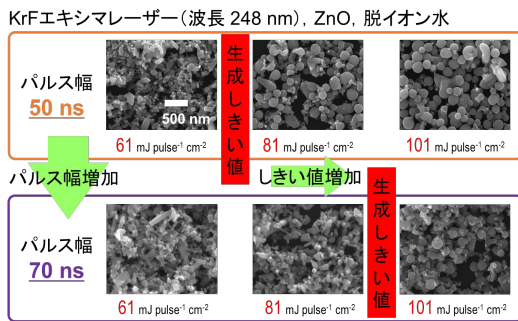


図1 パルス幅の違いによる球状粒子生成フルーエンスの変化(50 nsと70 nsの場合)

一方7 nsと40 psとの比較でも、図2のように40 psの方が球状粒子生成しきい値の低下が認められた。また、粒子サイズを比較すると40 psの場合の方が小さくなる傾向が認められた。これは、40 psでは加熱時間が短すぎるため、粒子全体が加熱されずに溶解が粒子全体で起こりにくくなるためと考えられた。

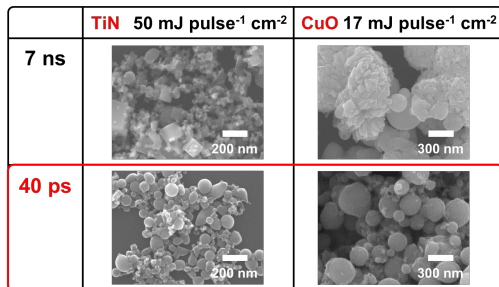


図2 パルス幅の違いによる球状粒子生成フルーエンスの変化(7 nsと40 psの場合)

以上のように、パルス幅が小さくなると球状粒子生成しきい値が小さくなり、エネルギー利用効率が断熱仮定に近づいていくことがわかった。しかし、psのようにパルス幅が小さくなると電子加熱から格子加熱に遷移する時間領域になるため、球状粒子生成が起こりにくくなる可能性や粒子内熱伝導の時間に関する検討も必要になると考えられた。

(2) 局所的短パルス加熱現象の高速分光評価

粒子が分散した液体中に粒子を加熱するためのパルスレーザー光を照射した際に、数十 ns の時間スケールで消光スペクトルが変化することがわかった。この変化は粒子の周りに蒸気相ができたと仮定すると予想される消光強度の変化に対応していることから、蒸気相の生成を捉えたものと考えられた。フルーエンスを大きくすると消光強度の変化が大きくなることから支持された。このデータは現在(3)のシミュレーションデータの対応を検討している段階である。

(3) 局所的短パルス加熱現象のシミュレーションによる解析

COMSOL という有限要素法計算ソフトウェアを利用して熱拡散解析を行った。光の入射に伴う粒子の加熱は材料によって、表面が主に加熱されるもの、内部が主に加熱されるものなどがあるが、粒子が均一に加熱され、かつ粒子を取り囲む液体がスピノーダル温度において気化して蒸気層を形成するという仮定の下で計算を行った。

図3はシミュレーションによる粒子周辺の温度変化の空間分布(左)と粒子表面から3 nmの位置での温度の時間変化(右)を示したものである。粒子表面近傍で、蒸気層の厚さは水の場合で20 nm、エタノールの場合90 nmと推定された。また、高温状態を保っている時間も水では200 ns程度、エタノールでは1000 ns程度と大きく異なった。エタノールの場合このような高温に上がると熱分解を起こすと考えられ、これが粒子を還元させる駆動力になっているものと考えられた。

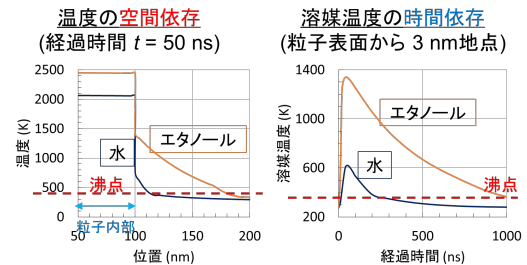


図3 シミュレーションによる粒子周辺の温度変化の空間分布(左)と粒子表面から3 nmの位置での温度の時間変化(右)。それぞれ水とエタノールの場合を比較。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 22 件)

Shota Sakaki, Hiroshi Ikenoue, Takeshi Tsuji, Yoshie Ishikawa, Naoto Koshizaki, Pulse-width dependence of the cooling effect on sub-micrometer ZnO spherical particle formation by pulsed-laser melting in a liquid, ChemPhysChem, 18, 9, 1101-1107, 2017

DOI: 10.1002/cphc.201601175

Zaneta Swiatkowska-Warkocka, Alexander Pyatenko, Naoto Koshizaki, Kenji Kawaguchi, Synthesis of various 3D porous gold-based alloy nanostructures with branched shapes, Journal of Colloid and Interface Science, 483, 281-286, 2016

DOI: 10.1016/j.jcis.2016.08.051

Yoshie Ishikawa, Naoto Koshizaki, Alexander Pyatenko, Noriyuki Saitoh, Noriko Yoshizawa, Yoshiki Shimizu, Nano- and submicrometer-sized spherical particle fabrication using a submicroscopic droplet formed using selective laser heating, Journal of Physical Chemistry C, 120, 4, 2439-2446, 2016

DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b10691

越崎直人, レーザー溶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, 68, 2, 134-136, 2015

<http://www.chemistry.or.jp/journal/chemical-industry/vol68-no2.html>

Kosuke Kawasoe, Yoshie Ishikawa, Naoto Koshizaki, Tetsuji Yano, Osamu Odawara, Hiroyuki Wada, Preparation of spherical particles by laser melting in liquid using TiN as a raw material, Applied Physics B-Lasers and Optics, 119, 3, 475-483, 2015

DOI: 10.1007/s00340-015-6101-5

他 17 件

[学会発表](計 84 件)

榊祥太、越崎直人、池上浩、石川善恵、辻剛志、液中レーザー溶融法によるサブミクロン球状粒子の合成に及ぼす冷却過程の影響、2017/1/8、一般社団法人レーザー学会学術講演会 第 37 回年次大会、徳島大学 常三島キャンパス(論文発表奨励賞)
近藤 光彦、宍戸 信之、神谷 庄司、石川 善恵、越崎直人、サブミクロン球状粒子の機械的特性の計測、2016/9/12、日本機械学会 2016 年度年次大会、九州大学 伊都キャンパス(若手優秀講演フェロー賞)
越崎直人、榊祥太、安田圭佑、石川善恵、空間選択的パルス加熱による球状粒子合

成、2016/9/9、公益社団法人 日本セラミックス協会 第 29 回秋季シンポジウム、広島大学 東広島キャンパス(招待講演)
Naoto Koshizaki、"Pulsed laser melting in liquid for submicrometer spherical particles - formation mechanism and applications"、2016/5/9、4th Conference on Advanced Nanoparticle Generation and Excitation by Lasers in Liquids (ANGEL)、Essen, Germany(基調講演)
越崎直人、液中レーザープロセスの研究展開 - 物理プロセスと化学プロセスの融合 -、2016/3/20、2016 年第 63 回応用物理学会春季学術講演会、東工大 大岡山キャンパス、(招待講演)

他 79 件

[産業財産権]

取得状況(計 2 件)

名称: 球状ナノ粒子の製造方法

発明者: 越崎直人、川口建二、石川善恵、他 4 名

権利者: 国立研究開発法人産業技術総合研究所

種類: 特許

番号: 5979394

取得年月日: 2016 年 8 月 5 日

国内外の別: 国内

名称: 球状ナノ粒子の製造方法および同製造方法によって得られた球状ナノ粒子

発明者: 越崎直人、川口建二、石川善恵、他 4 名

権利者: 国立研究開発法人産業技術総合研究所

種類: 特許

番号: 5866690

取得年月日: 2016 年 1 月 15 日

国内外の別: 国内

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

石川 善恵 (ISHIKAWA, Yoshie)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・ナノ材料研究部門・主任研究員

研究者番号: 20509129