

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 9 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26870908

研究課題名(和文)局所加熱による溶融液相を用いたチタン酸化合物球状粒子の合成

研究課題名(英文)Titanate compound particle fabrication using a liquid phase formed by laser heating

研究代表者

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：液中レーザー溶融法において2種類の混合粒子を原料とし、それらの複合化合物の球状粒子合成を行った。TiO₂とMgCO₃の組み合わせからはいずれの原料組成比率の場合でも結晶性のMgTi₂O₅の生成が生成した。この系ではレーザー照射によって液相が生じるのがTiO₂のみであるが、複合酸化物が生成した。一方で、ヘマタイトFe₂O₃とB₄Cの組み合わせからFeBやFe₂B球状粒子を得るためには、両原料がレーザー照射によって液相になる必要があることが明らかとなり、複合化のメカニズムは組み合わせによって大きく異なることが考えられる。

研究成果の概要(英文)：Crystalline spheres of composite compound were obtained with a pulsed laser irradiation of a binary particle mixture dispersed in liquid. A chemical composition of formed composite compound by a laser irradiation of a mixture of TiO₂ and MgCO₃ was only MgTi₂O₅ even at any mixed composition ratio. Although TiO₂ can melt by laser irradiation with 355 nm wavelength, MgCO₃ remains as a solid state due to an optical transparency. In contrast, FeB and Fe₂B formation occurred with a laser irradiation of mixture α-Fe₂O₃ and B₄C, in which phase transitions to liquid phase of both α-Fe₂O₃ and B₄C was necessary. Thus, a composite compound sphere formation mechanism depends on materials of raw particle mixture in this technique.

研究分野：材料化学

キーワード：レーザープロセッシング 液中レーザー溶融法

1. 研究開始当初の背景

これまでに申請者らは、液中に分散させた金属や金属酸化物等のターゲットナノ粒子に適度なエネルギー密度のレーザー光を照射すると、原料の1次粒子よりも大きなサブミクロン球状粒子が得られることを見出した。このプロセスでは、原料粒子がアブレーションされるのではなく溶解液滴化し、直後に冷却を経ることで表面張力による球形を維持した粒子が生成する。申請者らはこの手法を、「液中レーザー溶解法」と称し、新しい球状粒子合成方法として研究を進めてきた。本手法で得られる粒子は、真球性に優れ、かつ内部構造を有しない高密度の結晶性球状粒子である点が大きな特徴である。

類似の材料として、真球性に優れたサブミクロンサイズ粒子として、ポリマーやシリカの球状粒子が既に市販されている。しかしこれらの粒子はアモルファス材料であり、積極的な機能は期待出来ない。一方で、本手法により得られる結晶性球状粒子は、結晶性に基づく機能を有した新しい材料として、医薬および光エレクトロニクス分野など広い領域での利用が期待されることから、本手法のさらなる発展を目指す。

2. 研究の目的

これまでの研究により、TiO₂やZnO、Fe₃O₄、CuOなどの酸化物をはじめ、AuやCu、Feなどの金属、さらにはBやB₄C、Wといった高温材料など、様々な結晶性球状粒子の合成が可能であることを確認している。そこで本研究では複数種類の材料の混合粒子を原料として複合化合物球状粒子の合成を試み、新たに合成可能な材料の拡張を目指す。本研究では、酸化チタンと2族(MgやCa、Sr、Baなど)の化合物の混合粒子より、チタン酸化合物球状粒子の合成を試みる。このような検討を通して、本手法に特徴的な急加熱・急冷却下における溶解液相-固相界面や、溶解液相表面-分散媒中の溶質間で起こる現象を明らかにし、液中レーザー溶解法において新しい反応の導入による複合化合物球状粒子合成の可能性について検証する。

3. 研究の方法

本研究ではTiO₂ナノ粒子と種々の2族(MgやCa、Sr、Baなど)の炭酸塩や酸化物の粉末を混合し、その混合分散液に355nmのレーザー光を照射することでチタン酸化合物のサブミクロン球状粒子の合成を目指す。

本研究では、レーザー照射における最適条件の探索や詳細な現象の解明を目的として、予備的検討である「(1)TiO₂単独分散液へのレーザー照射」を行い、「(2)TiO₂とアルカリ土類金属化合物との混合分散液へのレーザー照射」を行った。さらに、複合化メカニズムの理解を深めるため、「(3)鉄酸化物とホウ素含有粒子の混合分散液へのレーザー照射」を併せて実施した。

4. 研究成果

(1)TiO₂単独分散液へのレーザー照射

アナタースのTiO₂ナノ粒子を200ppmとなるようにエタノール中に分散した。このTiO₂エタノール分散液6mlをガラス容器中で、マグネティックスターラーを用いて攪拌しながらレーザー(Nd:YAG, 波長: 355nm, パルス幅: 7ns, パルス周波数: 30Hz)を10min間照射した。

Mie理論に基づき光の散乱を考慮すると、粒子の光学的吸収効率(吸収断面積)は粒子サイズと光の波長に依存する。この関係を用い、さらに粒子が吸収したレーザーのエネルギーが全て粒子の温度上昇に利用されると仮定すると、様々なサイズの粒子が溶解開始、溶解終了、気化開始するために必要なエネルギーフルーエンスを計算によって求めることが出来る。

TiO₂の場合のレーザー光照射による酸素欠陥の導入に起因した光学吸収の変化を考慮して求めた、波長355nmにおけるこれらのサイズ依存曲線を図1に示す。本手法において球状粒子が得られる条件の範囲は、溶解開始曲線(黒色)と気化開始曲線(緑色)の間の領域と考えられる。図1に、各フルーエンス照射で得られた球状粒子のサイズ分布を横棒で示したところ、各フルーエンスにお

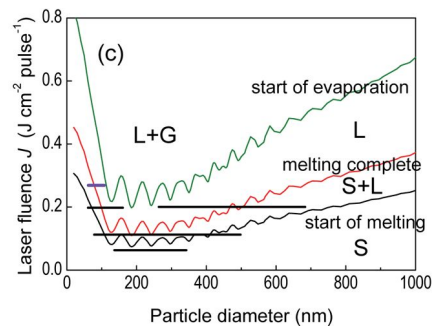


図1 波長355nmにおけるTiO₂の相変化に必要なエネルギーフルーエンスの粒子サイズ依存性と、各フルーエンス照射実験で得られた球状粒子のサイズ範囲。

る生成粒子サイズと球状粒子生成が可能と考えられる条件の領域がほぼ一致する結果が得られた。特筆すべきは、 $0.2 \text{ J cm}^{-2} \text{ pulse}^{-1}$ では 200 nm を中心に球状粒子がほとんど存在しないサイズ領域がある点である。このサイズ領域とフルーエンスでは、気化開始曲線に隣接していることから、サイズ選択的に気化が起こることによって最終的に存在する割合が減少したと考えられる。この様に、本手法で得られる球状粒子のサイズ範囲は、Mie 理論に基づいた粒子の光学的吸収効率の粒子サイズ依存性によってよく説明出来ることが明らかとなった。

図 2 に(a) $100 \text{ mJ cm}^{-2} \text{ pulse}^{-1}$ で得られた球状粒子と、(b) $225 \text{ mJ cm}^{-2} \text{ pulse}^{-1}$ で得られた球状粒子の断面の暗視野像の観察結果を示す。電子線回折によって両方の粒子共に単結晶であることが明らかになったが、(a) $100 \text{ mJ cm}^{-2} \text{ pulse}^{-1}$ では粒子全体に渡って特定の結晶面からの反射が見られた。一方で(b) $225 \text{ mJ cm}^{-2} \text{ pulse}^{-1}$ では部分的にコントラストが異なり、結晶のひずみが生じていると考えられる。

これらの結果より、レーザーのエネルギーフルーエンスは生成する球状粒子の結晶性にも影響を及ぼすことが明らかとなった。

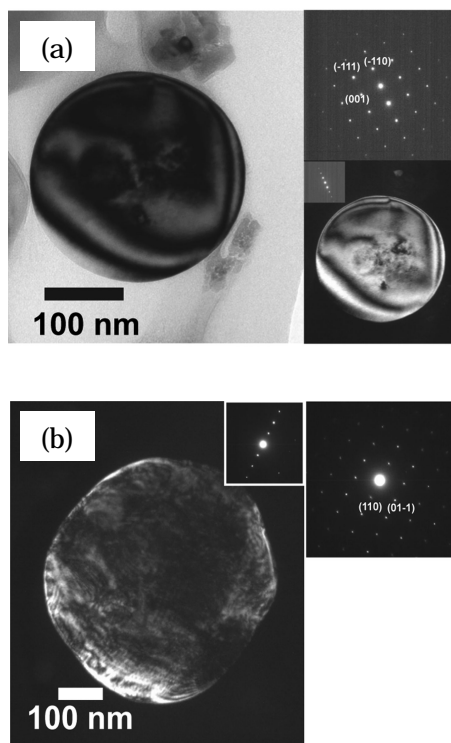


図 2 (a) $100 \text{ mJ cm}^{-2} \text{ pulse}^{-1}$ 、(b) $225 \text{ mJ cm}^{-2} \text{ pulse}^{-1}$ の照射で得られた TiO_2 球状粒子の断面の TEM 観察結果。

(2) TiO_2 とアルカリ土類金属化合物との混合分散液へのレーザー照射

アナタース TiO_2 のナノ粒子と、炭酸マグネシウム MgCO_3 または酸化バリウム BaO を種々の割合で混合したものをエタノール中に分散した。この分散液 6 ml をガラス容器中で、マグネティックスターラーを用いて攪拌しながら、種々のフルーエンスでレーザー (Nd:YAG, 波長: 355 nm , パルス幅: 7 ns , パルス周波数: 30 Hz) を照射した。照射後に回収した粒子は、 HCl 水溶液を用いて未反応のアルカリ土類金属化合物を除去し、その後純水で洗浄を行った。

図 3 に TiO_2 と MgCO_3 を 1:1 のモル比で混合した場合の(a) $100 \text{ mJ cm}^{-2} \text{ pulse}^{-1}$ で得られた粒子と(b) $166 \text{ mJ cm}^{-2} \text{ pulse}^{-1}$ で得られた粒子を示す。いずれの場合も多く球状粒子が観察されたが、図(c)に示す球の一部が欠けた粒子が一部で観察され、その観察頻度とレーザーフルーエンスの関係は、本研究で実施した照射条件の範囲では確認出来なかった。XRD 分析結果によると、この様にして得られた球状粒子は照射するレーザーフルーエンスや照射時間にかかわらず、全て MgTi_2O_5 であった。

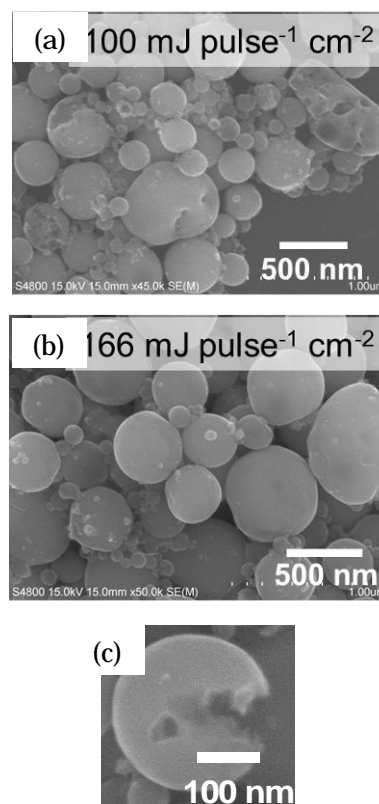


図 3 (a) $100 \text{ mJ cm}^{-2} \text{ pulse}^{-1}$ 、(b) $166 \text{ mJ cm}^{-2} \text{ pulse}^{-1}$ の照射で得られた MgTi_2O_5 球状粒子と(c)欠陥を有した球。

さらにTiO₂とMgCO₃の混合モル比を1:3、1:1、3:1と変化させて得られた粒子の結晶構造を調べた。TiO₂:MgCO₃比が1:3の場合、ルチルTiO₂の構造のみが観察され、複合化合物の生成は確認出来なかった。一方でTiO₂:MgCO₃比が1:1の場合でもMgTi₂O₅のみが、さらに3:1の場合は、MgTi₂O₅とルチルTiO₂が確認された(図4)。

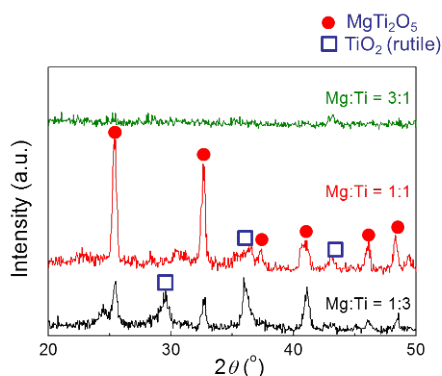


図4 種々のTiO₂のMgCO₃のモル比で混合して得られた粒子の結晶構造解析の結果。

混合分散液のレーザーが照射されると、TiO₂は355 nmの吸収を有するためにレーザー照射によって溶融が起こる一方で、MgCO₃は355 nmの光学吸収を有しないことから固体のままと考えられる。従って、球状粒子の形状を決定しているのが溶融したTiO₂であり、その溶融TiO₂にMgCO₃が接していた場合に固体MgCO₃から溶融TiO₂液滴にMgが拡散することによって複合酸化物が生成したと考えられる。図2(c)に示す球の一部が欠けた粒子は、TiO₂とMgCO₃が接してTiO₂が球状化し、HCl処理によってMgCO₃が選択的に溶解除去されたことによって生じたと考えられる。原料の混合比にかかわらず、生成した複合酸化物の構造がMgTi₂O₅であった理由として、TiO₂からMgTi₂O₅、MgTiOとMgの含有比率が高くなるにつれ、355 nmの光学吸収が減少するため、レーザーによる再溶融からMgの拡散のプロセスがおこりにくくなるためと考えられる。

また、酸化バリウムを用いたチタン酸バリウムの合成も試みた。TiO₂とBaOの種々の混合比で様々なレーザー照射条件を試みたところ、結晶性の球状粒子は得られず、得られた球状粒子はアモルファスであった。

(3) 鉄酸化物とホウ素含有粒子の混合分散液へのレーザー照射

355 nmのレーザー光照射において、TiO₂とMgCO₃混合分散液の場合は、TiO₂のみが光学吸収により溶融し、一方でMgCO₃は固体のままの系であった。そこで一つの波長で混合する

二つの成分の両方を溶融出来る系での検証を行う目的で、同重量の炭化ホウ素B₄Cと酸化鉄α-Fe₂O₃のエタノール混合分散液に対し、両方の成分ともに光学吸収が可能な532 nmのレーザー光を照射した。照射後の粒子を磁気回収することでFe含有球状粒子を回収した。

様々なエネルギーフルーエンスでの照射後に磁気回収した粒子は、いずれの場合も球状粒子であった。これらの結晶構造を調べたところ、100 mJ cm⁻² pulse⁻¹以下の照射ではγ-Fe₂O₃やγ-FeOOHの成分のみの含有を確認したが、150 mJ cm⁻² pulse⁻¹以上の照射では、γ-Fe₂O₃とγ-FeOOHに加え、FeBやFe₂Bといったホウ素-鉄合金が含まれることが明らかとなった。(図5)

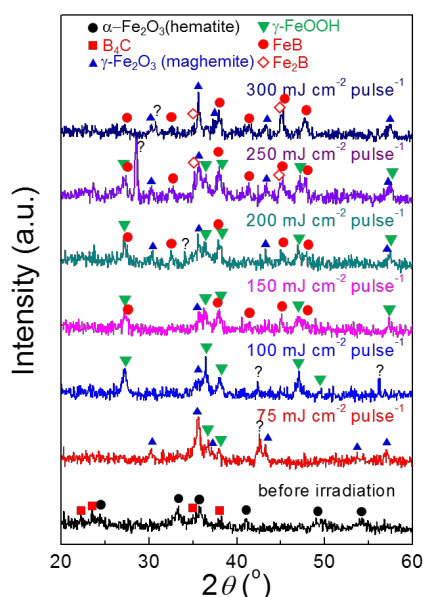


図5 B₄Cとα-Fe₂O₃の混合分散液に種々のフルーエンスで照射後、磁気回収して得られた粒子の結晶構造解析の結果。

原料であるα-Fe₂O₃とB₄Cに関して、粒子が吸収したレーザーのエネルギーが全て粒子の温度上昇に利用されると仮定して求めた溶融開始、溶融終了、気化開始のために必要なエネルギーフルーエンスを計算した。100 mJ cm⁻² pulse⁻¹以下では、α-Fe₂O₃の溶融は起こりえるが、B₄Cについては溶融が起こらないことが推定された。一方で150 mJ cm⁻² pulse⁻¹以上ではα-Fe₂O₃の溶融に加えてB₄Cの溶融も起こることが推定された。

以前の研究により、エタノール中で鉄酸化物を照射すると低酸化状態の成分(FeOやFe)の球状粒子が生成することがわかっている。これらの結果より、100 mJ cm⁻² pulse⁻¹以下

では B_4C が固体状態であり鉄酸化物との複合化に関与せず、 $\alpha-Fe_2O_3$ より低酸化状態の Fe_3O_4 の生成を経由した $\gamma-Fe_2O_3$ の生成が起こったと考えられる。一方で $150 \text{ mJ cm}^{-2} \text{ pulse}^{-1}$ 以上では B_4C も熔融液滴化することによって、 $\alpha-Fe_2O_3$ の熔融液滴との複合化が起こったと考えられる。

この様に、「(2) TiO_2 とアルカリ土類金属化合物との混合分散液へのレーザー照射」で得られた、2種類の混合原料のうち的一方が固体の状態でも複合化が起こる組み合わせがあるのに対し、 B_4C と $\alpha-Fe_2O_3$ の場合のように、複合化が起こるためには両方が溶融化していなければならない組み合わせもあることが明らかとなった。

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 2 件)

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, The Journal of Physical Chemistry C, 査読有り, Vol. 120, 2016, 2439-2446
DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b10691

石川 善恵, 越崎 直人, 液中レーザー溶融法により得られるサブミクロン球状粒子の応用展開, レーザー研究, 査読なし, Vol. 45, 2017, 262-266
DOI: 無し

[学会発表](計 8 件)

布施 北斗, 石川 善恵, 越崎 直人, Internal composite structures of Au-Fe submicrometer spherical particles fabricated by pulsed laser melting in liquid, 第 34 回プラズマプロセッシング研究会 / 第 29 回プラズマ材料科学シンポジウム (合同会議), 2017. 01.17, 北海道大学 (北海道・札幌市)

石川 善恵, 越崎 直人, Size-selective nanoparticle fabrication utilizing particle vaporization conditions for pulsed laser melting in liquid, 第 34 回プラズマプロセッシング研究会 / 第 29 回プラズマ材料科学シンポジウム (合同会議), 2017. 01.17, 北海道大学 (北海道・札幌市)

石川 善恵, 越崎 直人, Nano-sphere formation by pulsed laser melting in liquid, 4th Conference on Advanced Nanoparticle Generation and Excitation by Lasers in Liquids (ANGEL), 2016.5.12, Essen (Germany)

石川 善恵, 越崎 直人, Pyatenko Timofeevich Alexander, 液中レーザー溶融法による微小球状粒子の作製とその応用, レーザー学会学術講演会第 36 回年次大会, 2016.1.11, 名城大学 (愛知県・名古屋市)

石川 善恵, 越崎 直人, 液中レーザー溶融法によるサブミクロン結晶性球状粒子の合成, 公益社団法人日本セラミックス協会第 28 回秋季シンポジウム, 2015.9.18, 富山大学 (富山県・富山市)

石川 善恵, 越崎 直人, 液中レーザー溶融法におけるフルーエンスが生成粒子に及ぼす影響, レーザー学会学術講演会 第 35 回年次大会, 2015.1.11, 東海大学高輪キャンパス (東京)

石川 善恵, 越崎 直人, 液中レーザー溶融法により得られた球状粒子の内部観察, 第 75 回 応用物理学会秋季学術講演会, 2014.9.17, 北海道大学 (北海道・札幌市)

石川 善恵, 越崎 直人, Reactive fabrication of $MgTi_{205}$ spherical particles by pulsed laser melting in liquid from raw particle mixture, 3rd Conference on Advanced Nanoparticle Generation and Excitation by Lasers in Liquids (ANGEL), 2014.5.20, 松山 (日本)

[図書](計 0 件)

[産業財産権]

出願状況 (計 0 件)

[その他]
特になし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石川 善恵 (ISHIKAWA, Yoshie)
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

(2) 連携研究者

越崎 直人 (KOSHIZAKI, Naoto)
北海道大学・大学院工学研究院 量子理工学部門・教授
研究者番号: 40344197