

令和 6 年 5 月 28 日現在

機関番号：24405

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04833

研究課題名(和文) 微小液滴を反応場とする単一ナノメートル合金粒子の高効率合成と光学・磁気特性の探索

研究課題名(英文) Highly efficient synthesis and exploration of optical and magnetic properties of single nanometer-sized alloy particles in microdroplets

研究代表者

八ツ橋 知幸 (Yatsunami, Tomoyuki)

大阪公立大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：70305613

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：近赤外フェムト秒レーザーを用いて水の多光子イオン化により生じる水和電子によって還元電位が広範囲にわたる貴金属イオン(Au, Pt, Ag, Ir, Pd)を同時還元・析出させてハイエントロピー合金ナノ粒子を作製した。イオン混合水溶液の暗反応、レーザー照射中の変化と反応終点の見極め、保護剤の添加による生成コロイドの長期安定性について検討した。また、高繰り返し紫外ピコ秒レーザーによるFeCoNiミディアムエントロピー合金の水中レーザーアブレーションによって鉄をシェル、Niリッチな合金をコアとするコアシェル様粒子が10 μmを越える鎖状構造が形成することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近赤外フェムト秒レーザーを用いることで通常の還元法では困難な還元電位の大きく異なる金属イオンを同時に還元・析出・合金化できることを示した。本手法を用いると還元電位がさらに卑のイオン(Eu³⁺価、-0.36 V; Yb³⁺価、-1.07 V)も還元できることを明らかにしており、貴金属のみならず幅広い元素を対象に合金を作製できる手法として有用である。さらに、多光子反応によって還元電位が大きく卑なHfもナノ粒子化出来ることも特筆すべき点である。また、バルク合金を原料にした液中レーザーアブレーションでは特異な長鎖状構造の形成のみならずナノ粒子の元素組成ならびに構造を光によって制御出来る可能性を示した。

研究成果の概要(英文)：High-entropy alloy nanoparticles were produced by reducing noble metal ions (Au, Pt, Ag, Ir, Pd) with hydrated electrons generated by multiphoton ionization of water using a near-infrared femtosecond laser. We investigated 1) the stability of the mixture solution of reactants having wide range of reduction potentials, 2) tracing the changes during laser irradiation and determination of the reaction end point, and 3) the long-term stability of the resulting colloids in the presence and absence of protective agents. We fabricated Ni-rich FeCoNi core and Fe-shell nanoparticles forming chain structures of more than 10 μm in length by laser ablation of FeCoNi alloy in water using a high-repetition-rate ultraviolet picosecond laser with a galvanometric scanner.

研究分野：光物理化学

キーワード：高強度フェムト秒レーザー レーザー誘起プラズマ 貴金属イオン ハイエントロピー合金 ミディアムエントロピー合金 液中レーザーアブレーション

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、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

フェムト秒レーザーによる金属イオンの還元と価数変化反応に関する研究を世界に先駆けて行い、一連のランタノイド元素 (Eu^{3+} , Sm^{3+} , Yb^{3+}) や貴金属、そして遷移金属元素 (Pd^{2+} , Ag^+ , Fe^{3+}) について報告してきた。ただし、卑な金属であるランタノイドや鉄では 0 価までの還元が起こらないためナノ粒子は生じない。そこで、イオンではなく金属錯体を原料に用いたところ、卑な金属である鉄のナノ粒子化に成功した (Fe, *ChemPhysChem* **2018**)。さらに水溶性の錯体を用いること (Fe, *Chem. Lett.* **2020**)、水中油滴表面への一次粒子の吸着を利用すること (Au, *Langmuir* **2019**)、そして錯体を水中油滴内部へ閉じ込めること (Fe, *Chem. Phys. Lett.* **2020**) で界面活性剤などを添加せずにシングルナノメートルサイズの粒子を作製できることを見いだした。そこで、これまでの成果をふまえて本研究ではプラズマ (水の多光子イオン化により生じる水和電子) と同サイズの微小油滴中に複数種の金属錯体を適切な濃度で閉じ込め、プラズマの強力な還元力と超高温状態、そして溶媒による急速冷却によって遷移金属のハイエントロピー合金ナノ粒子を作製することを提案した。

2. 研究の目的

シングルナノメートルサイズの貴金属・遷移金属ハイエントロピー合金ナノ粒子の作製に油中水滴 / 水中油滴を微小反応場とする独自のアプローチで挑むことで従来のハイエントロピー合金ナノ粒子作製法の問題点を克服することを目指した。また、これまではレーザーの繰り返し周波数 (1 kHz) が小さいためナノ粒子の収量が極めて少ないことが問題であった。そこで、新たに高パルス繰り返しが可能な紫外ピコ秒レーザー (600 kHz) による作製を試みることにした。本研究ではピコ秒ならびにフェムト秒レーザーによるボトムアッププロセスによって有機金属錯体やイオンを原料とする合金ナノ粒子の作製を試みるとともに、バルクの合金試料を原料とする液中ピコ秒レーザーアブレーション (トップダウンプロセス) の両輪による合金ナノ粒子作製を試みた。

3. 研究の方法

トップダウンならびにボトムアッププロセスによるナノ粒子の作製のため初年度は高繰り返し (355 nm, 15 ps, 600 MHz) 紫外ピコ秒レーザーを用いて実験を行ったが、製造元の事情により当初の 3 倍の借用料が提示されたため使用を断念した。ただし、トップダウンプロセスによる遷移金属合金ナノ粒子作製に関する研究は期間内に完了した。一方、アセチルアセトナート錯体を原料とするボトムアッププロセスについては金属錯体の反応は起こるものの、反応をバッチ式で行ったためレーザー照射による液体の温度上昇が顕著であり、外部から冷却などの処置を行ったが結果は芳しくなかった。そこで、繰り返し周波数、パルス幅、そして出力では劣るが、他財源で新たに近赤外 (1064 nm)、可視光 (532 nm)、そして紫外光 (355 nm) の出力が可能なピコ秒レーザー (350 ps, 100 Hz) を購入し、ガルバノスキャナーを用いる各波長の集光掃引光学系を構築した。予定していた借用料分は新たに導入したピコ秒レーザーに必要な紫外、可視、近赤外ごとの光学部品に使用した。フェムト秒レーザー (0.8 μm , 35 fs, 1 kHz) はボトムアッププロセスのみで使用した。単体あるいは等モル比に調製したアセチルアセトナート錯体水溶液あるいは等モル比に調製した貴金属 (HAuCl_4 , AgNO_3 , H_2PtCl_6 , PdCl_2 , RhCl_3 および H_2IrCl_6) 混合水溶液にレーザーを集光照射した。コロイドの生成は紫外可視吸収 (減光) スペクトルにより追跡し、レーザー照射後のコロイド溶液をカーボン支持膜付き Cu あるいは Mo グリッド上に滴下して乾燥させたものを透過型電子顕微鏡および走査型電子顕微鏡による形態観測に用い、粒径分布を測定した。組成分析ならびに元素マッピングはエネルギー分散型 X 線分析により行った。

4. 研究成果

4.1 ボトムアッププロセスによる合金ナノ粒子の作製

第4周期遷移金属 (Fe, Co, Ni) のアセチルアセトナート錯体はいずれもフェムト秒レーザー照射によって反応が進行し、Fe では粒径が約 15 nm の凝集体が得られた。一方、Co と Ni 錯体では特性X線スペクトルから元素の存在は明らかなものの、粒子は電子顕微鏡の分解能以下の径であった。さらに、第4周期元素だけでなく、他の周期ならびに族の金属についても検討した。第4族の Zr (第5周期) と Hf (第6周期) のアセチルアセトナート錯体を原料としたところ、前者では白色コロイドが生成するものの、電子顕微鏡像では明確な球状粒子はみられず不定型な網状の生成物が得られた。一方、Hf では分散した粒径約 14 nm の球状粒子が得られた。Fe, Co, Ni に比べてどちらの元素の還元電位も約 -1.5 V と大きく卑であり、還元法では得ることの極めて困難な元素のナノ粒子が多光子反応により得られたといえる。また、錯体の吸収スペクトル、モル吸光係数、そしてレーザー照射に伴う変化もほぼ同じであるにも関わらず、周期によって Zr と Hf で大きな違いが出たことは反応機構を議論する上で重要な知見であるといえる。しかしながら、単体ではナノ粒子の生成がそれぞれ確認できたが、現在までに単一金属と同じ実験条件の下ではアセチルアセトナート遷移金属錯体の混合系から合金が生成できたという明瞭な結果は得られていない。

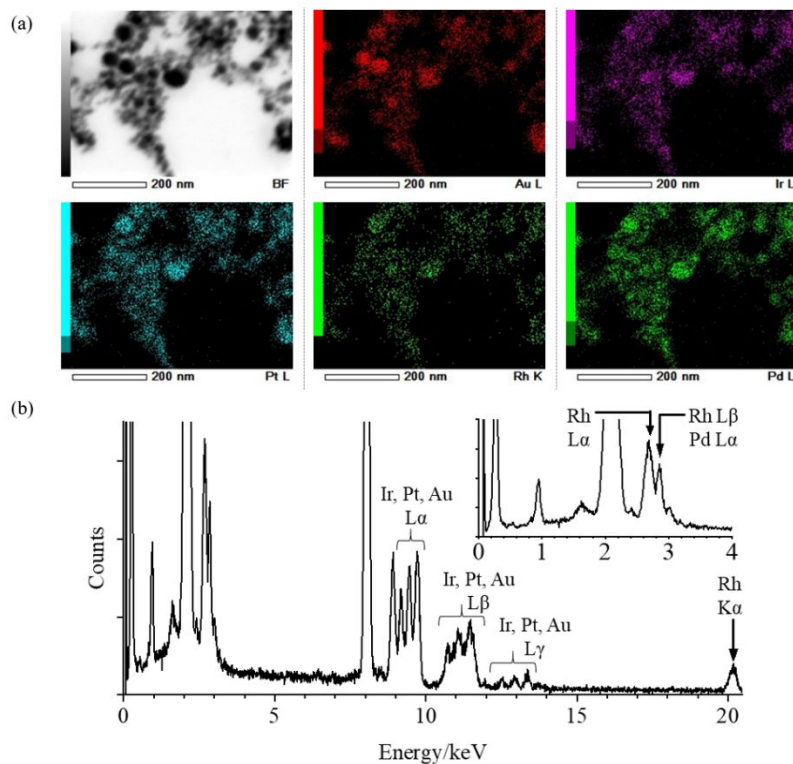


Fig. 1 Au-Pt-Ag-Ir-Pd HEA Ns の (a) 透過型電子顕微鏡の明視野像ならびに元素マッピング (b) 特性 X 線スペクトル

そこでイオンを原料とする貴金属合金ナノ粒子の作製を試み、5 元素 (Au, Pt, Ag, Ir, Pd) からなるハイエントロピー合金ナノ粒子の作製に成功した。作製にあたっては次の3点に留意した。 暗下反応: 原料となるイオンの還元電位 (vs. SHE) は Au の 1.5 V から Ir の 0.77 V と広範囲にわたっているため、単に原料となるイオン水溶液を混合しただけでも粒子が析出する可能性がある。 レーザー照射中の変化と反応終点の見極め、 生成したコロイドの安定性: 生じたナノ粒子が凝集することで分散液の状態を保てなくなる可能性がある。 については各イオン水溶液を混合後、数時間経過後には還元電位が最も貴な Au が還元されてプラズモン吸収が生じた。そこで吸収スペクトルの変化がほとんど現れない

混合後3分以内にレーザー照射を開始した。ここで、フェムト秒レーザーを水に集光すると、水和電子と同時に強力な酸化剤である水酸化ラジカルが発生する。水酸化ラジカルを捕捉することで還元電位が -1.07 V であるYbの3価イオンが水中かつ空気下で還元できることを別途明らかにしている。そこで反応性の向上を期待して2-プロパノールを添加したが、アルコールの弱い還元作用によって暗下で還元がすすみAuナノ粒子が生じた。 に関しては生じたナノ粒子による散乱によって紫外から近赤外部の広い範囲で見かけの吸光度(減光度)の上昇が見られた。レーザー照射約30分で減光度は飽和し、反応の終点の目安にできることが分かった。 については3週間程度で減光度が約半分となり、ナノ粒子が凝集していると思われた。そこで、保護剤としてポリビニルピロリドンを添加してコロイドを作製したところ、110日後でも減光スペクトルに明確な変化は認められず、安定なコロイドの生成に成功したと言える。

4.2 トップダウンプロセスによる合金ナノ粒子の作製

電着によって用意したFeCoNiミディアムエントロピー合金薄膜($40\text{ }\mu\text{m}$)を超純水に浸漬し、ガルバノスキャナーとf0レンズを用いて表面に高繰り返し紫外ピコ秒パルスレーザーを集光掃引照射(掃引間隔 $50\text{ }\mu\text{m}$)した。レーザー出力(1 or 5 W),照射時間(30–1500 s)および掃引速度(100 or 2500 mm s^{-1})を条件として実験を行った。液中レーザーアブレーションにより粒径約 50 nm のナノ粒子が $10\text{ }\mu\text{m}$ を越える鎖状構造を形成する様子が観測された(Fig. 2)。この鎖状構造自体は一回のスキャンでも生成した。

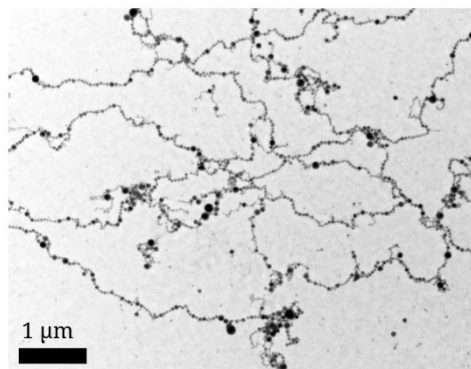


Fig. 2 コロイドのTEM像

一方、掃引しないとコロイドの生成はごく少なく、また鎖長も $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満であった。また、スキャン速度を速めてレーザーの照射間隔を $4.6\text{ }\mu\text{m}$ としても鎖長は短くなった。長時間(1500 s)の照射により鎖状構造は消失して直径 10 nm 以下の粒子が生じた。様々な照射条件下で得た粒子の元素マップと分布から、いずれも鉄をシェルとし、NiリッチなFeCoNiミディアムエントロピー合金コアを有するコアシェル状粒子が生成したことが分かった(Fig.3)。また、コロイド溶液にはそれぞれのイオンが検出された。これらのことから、ミディアムエントロピー合金ナノ粒子の組成が原料と異なる原因は、まず水の多光子過程でそれぞれの金属イオンが生じ、さらに還元電位から考えてNiの還元が優位になったためと推定した。コアシェル粒子の形成や元素組成の変化は低繰り返し(100 Hz)ピコ秒レーザーによる実験でも得られた。しかし、ナノ粒子は分散しており鎖状構造は観測できなかった。当初磁性が原因で鎖状構造を形成することも考えられたが、鎖状構造の形成は液中レーザーアブレーションでは通常用いられない紫外光ならびに重ね打ちを行う事で得られたものと言える。

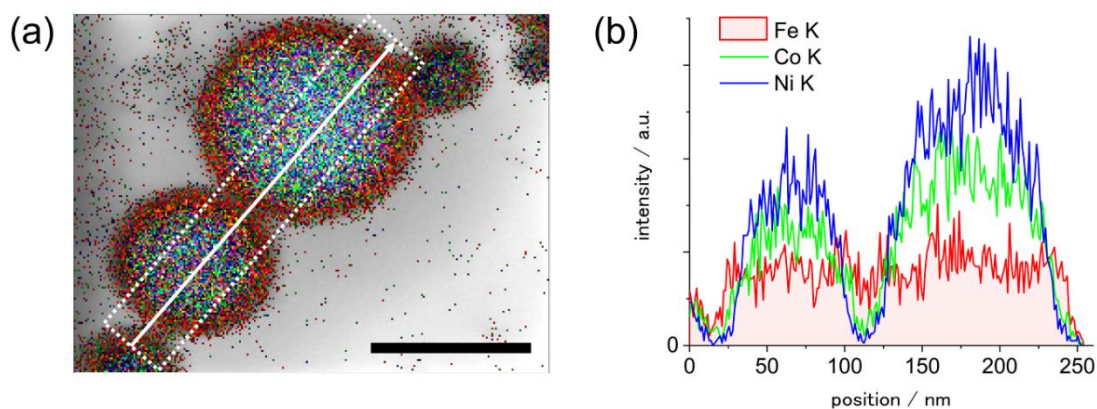


Fig. 3 FeCoNi 試料をアブレーションして得られた粒子の(a)元素マップと(b)元素分布

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Kitagawa Kosei, Fujihara Akimasa, Yatsuhashi Tomoyuki	4. 巻 12
2. 論文標題 Charge-Dependent Metastable Dissociations of Multiply Charged Decafluorobiphenyl Formed by Femtosecond Laser Pulses	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Mass Spectrometry	6. 最初と最後の頁 A0130 ~ A0130
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5702/massspectrometry.A0130	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Watanabe Atsuya, Yatsuhashi Tomoyuki	4. 巻 950
2. 論文標題 Fabrication of FeCoNi medium-entropy alloy nanoparticles by high-repetition-rate UV picosecond laser ablation in water	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Alloys and Compounds	6. 最初と最後の頁 169896 ~ 169896
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jallcom.2023.169896	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Matsuda Shohei, Nakashima Nobuaki, Yokoyama Keiichi, Taniguchi Seiji, Chosrowjan Haik, Somekawa Toshihiro, Yatsuhashi Tomoyuki	4. 巻 802
2. 論文標題 Laser-fluence dependence of resonance-enhanced multiphoton reduction of trivalent europium	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Physics Letters	6. 最初と最後の頁 139759 ~ 139759
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cplett.2022.139759	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Tamejima Kazuya, Mizuta Chihiro, Nakashima Nobuaki, Sakota Kenji, Shinoda Satoshi, Yatsuhashi Tomoyuki	4. 巻 427
2. 論文標題 Reduction and precipitation of aqueous europium (III) under an air atmosphere by near-infrared femtosecond laser pulses	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry	6. 最初と最後の頁 113853 ~ 113853
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jphotochem.2022.113853	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kawaguchi Takashi, Kitagawa Kosei, Toyota Kazuo, Kozaki Masatoshi, Okada Keiji, Nakashima Nobuaki, Yatsushashi Tomoyuki	4. 巻 125
2. 論文標題 Smallest Organic Tetracation in the Gas Phase: Stability of Multiply Charged Diiodoacetylene Produced in Intense Femtosecond Laser Fields	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 8014 ~ 8024
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.1c06390	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 ハッ橋知幸、岡本拓也、堀川雄輝	4. 巻 51
2. 論文標題 液 - 液界面を利用する均一粒径金属ナノ粒子のレーザー合成	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 光学	6. 最初と最後の頁 61 ~ 67
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 ハッ橋知幸	4. 巻 70
2. 論文標題 フェムト秒レーザーイオン化による多価分子イオン生成	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.	6. 最初と最後の頁 24 ~ 29
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yatsushashi Tomoyuki, Okamoto Takuya	4. 巻 1
2. 論文標題 Bottom-up Synthetic Approaches to Carbon Nanomaterial Production in Liquid Phase by Femtosecond Laser Pulses	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 High-Energy Chemistry and Processing in Liquids	6. 最初と最後の頁 331 ~ 356
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/978-981-16-7798-4_17	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計14件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 中前 佑哉、迫田 憲治、ハツ橋 知幸
2. 発表標題 液中ピコ秒レーザーアブレーションによる第4周期金属ナノ粒子の作製
3. 学会等名 2023年光化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 梅村 尚毅、迫田 憲治、ハツ橋 知幸
2. 発表標題 液中ピコ・フェムト秒レーザーパルス照射による第4族金属ナノ粒子の作製
3. 学会等名 2023年光化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 水田 千尋、迫田 憲治、ハツ橋 知幸
2. 発表標題 近赤外フェムト秒レーザーによる貴金属合金ナノ粒子の作製
3. 学会等名 2023年光化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 ハツ橋知幸、渡邊充哉
2. 発表標題 水中レーザーアブレーションによるコアシェル型FeCoNiミディアムエントロピー合金ナノ粒子の鎖状構造形成
3. 学会等名 2023年光化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 ハッ橋知幸、渡邊充哉
2. 発表標題 高繰り返し紫外ピコ秒レーザーアブレーションによるFeCoNiミディアムエントロピー合金コロイド合成
3. 学会等名 2022年光化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 渡邊充哉、ハッ橋知幸
2. 発表標題 紫外ピコ秒レーザーアブレーションによるFeCoNiミディアムエントロピー合金ナノ粒子の作製
3. 学会等名 第16回分子科学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Atsuya Watanabe and Tomoyuki Yatsuhashi
2. 発表標題 Fabrication of FeCoNi medium-entropy alloy by laser ablation in water using UV picosecond laser pulses
3. 学会等名 International Workshop on High-entropy Alloys (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Atsuya Watanabe, Tomoyuki Yatsuhashi
2. 発表標題 Fabrication of FeCoNi medium-entropy alloy nanoparticles by high-repetition-rate UV picosecond laser ablation in water
3. 学会等名 The 24th International Symposium on Laser Precision Microfabrication (LPM2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 水田 千尋、溜島 和哉、迫田 憲治、中島 信昭、八ツ橋 知幸
2. 発表標題 Euイオンの近赤外フェムト秒レーザー還元と硫酸塩生成
3. 学会等名 2022年光化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 水田 千尋、溜島 和哉、迫田 憲治、中島 信昭、八ツ橋 知幸
2. 発表標題 近赤外フェムト秒レーザーによるユウロピウム3価イオンの還元と硫酸塩生成過程の検討
3. 学会等名 第1回学際化学若手育成シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Kazuya TAMEJIMA, Nobuaki NAKASHIMA, Kenji SAKOTA, Tomoyuki YATSUHASHI
2. 発表標題 Reduction and Precipitation of Aqueous Europium (III) under Air Atmosphere by Near-Infrared Femtosecond Laser Pulses
3. 学会等名 2021年光化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 川口貴士、北川晃正、豊田和男、八ツ橋知幸
2. 発表標題 4原子からなる4価有機カチオンの安定性
3. 学会等名 第15回分子科学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 八ッ橋知幸、岡本拓也、堀川雄輝
2. 発表標題 水中油滴を利用する均一粒径金属ナノ粒子のレーザー合成
3. 学会等名 レーザー技術を駆使した材料生成とその制御
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 渡邊充哉、水田千尋、八ッ橋知幸
2. 発表標題 高繰り返し紫外ピコ秒レーザーによる金属ナノ粒子生成
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Yoshie Ishikawa, Takahiro Nakamura, Morihisa Saeki, Tadatake Sato, Teruki Sugiyama, Hiroyuki Wada, Tomoyuki Yatsunami	4. 発行年 2022年
2. 出版社 Springer Nature Singapore Pte Ltd.	5. 総ページ数 356
3. 書名 High-Energy Chemistry and Processing in Liquids	

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>Yatsunami's Home Page http://laserchem.jp/ 光物理化学研究室 https://www.omu.ac.jp/sci/chem-photophys/</p>
--

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	水田 千尋 (Mizuta Chihiro)		
研究協力者	梅村 尚毅 (Umemura Naoki)		
研究協力者	中前 佑哉 (Nakamae Yuuya)		
研究協力者	渡邊 充哉 (Watanabe Atsuya)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関