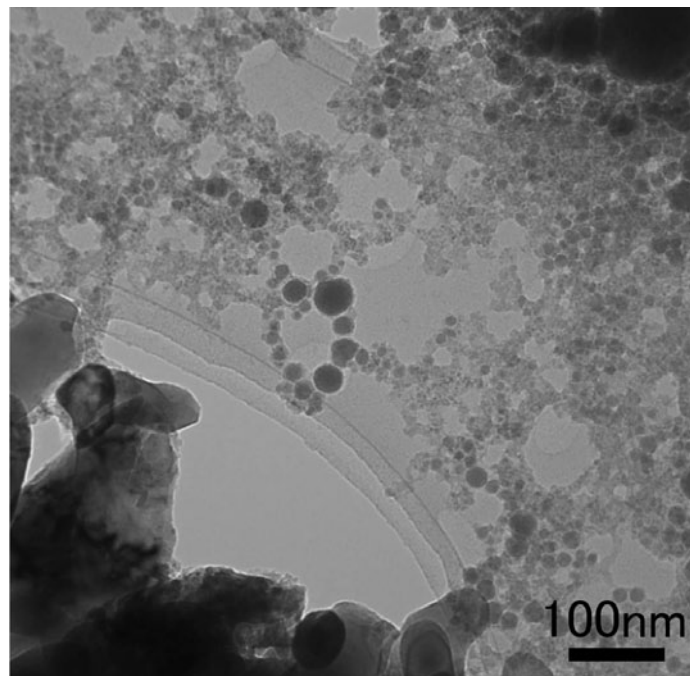


CONTENTS

- 液中レーザーアブレーションによる
ナノ粒子の作製：溶媒効果の検討
- CFRP加工の最新動向 -LiM2013国際会議報告-
- 【光と蔭】戦争と平和 3
- 主な学会等報告予定

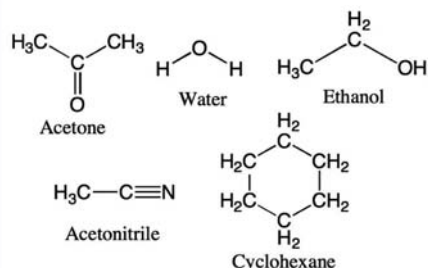


【表紙図】レーザー照射後の酸化第二鉄(Fe_2O_3)
(アセトン中)の電子顕微鏡(TEM)画像

液中レーザーアブレーションによる ナノ粒子の作製：溶媒効果の検討

■はじめに

液中レーザーアブレーション法は、真空系や冷却系等の装置を必要とせず、より簡便かつ低コストのナノ粒子生成法である。我々はこれまで、液中レーザーアブレーション法を利用して金属酸化物の還元、ナノ粒子化を一段階で行う手法を確立するため研究を行ってきた。その結果、酸化第二鉄(Fe_2O_3)の還元およびナノ粒子化に成功し、また還元鉄ナノ粒子を用いた水素生成実験により、比較的高い効率で水素の発生が起こることを確認した(Laser cross No.293, Aug. 2012)。本手法を技術的に確立するため考慮すべき要素の一つに、溶媒の選定がある。通常本手法には溶媒として水



【図1】溶媒の分子図

が多いが、生成するナノ粒子の物性によっては水と反応してしまう場合や、ナノ粒子の凝集性が強まる可能性がある。本稿では、分子構造およ

レーザーバイオ化学研究チーム 谷口誠治

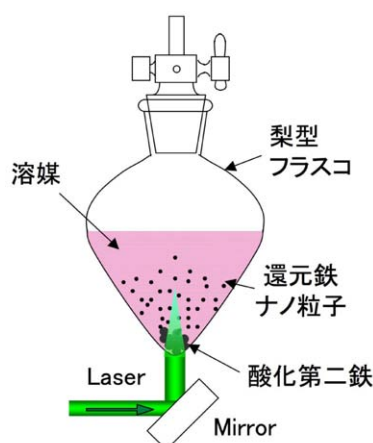
び物性が異なる数種の溶媒を用いて酸化鉄のレーザー照射実験を行い、酸化鉄の還元・ナノ粒子化過程の違いを比較検討した結果を報告する。また生成物を透過型電子顕微鏡(TEM)により観測し、その物性を検討した結果についても述べる。

■レーザーによる酸化鉄の還元・ナノ粒子化：溶媒の効果

溶媒にはアセトン、水、エタノール、アセトニトリル、シクロヘキサンの5種を用いた(図1)。アセトン、水、エタノールは分子中に酸素を持つが、アセトンの酸素はカルボニル($=\text{O}$)基、エタノールはヒドロキシ($-\text{OH}$)基として存在する。アセトニトリル、シクロヘキサンは分子中に酸素を持たず、アセトニトリルは酸素のかわりに窒素が結合している。図2にレーザー照射実験の配置図を示す。反応槽に底部が円錐状の梨型フラスコを用い、その下方からレーザーを打ち上げる方式である。この方式では、粒径の大きな酸化鉄粉末はフラスコの底部に沈殿するためレーザーを効率よく酸化鉄に照射できる。照射試料はフラスコに30 mlの溶媒と20 mgの酸化第二鉄を加えた後、空気除去のためアルゴン置換を行った。レーザー光源には、ナノ秒パルスYAGレー

次ページへつづく▶

液中レーザーアブレーションによるナノ粒子の作製：溶媒効果の検討



【図2】レーザー照射実験配置図

鉄(Fe)が生成する。まず注目すべきは水中での挙動である。我々は以前YAGレーザーの基本波(1064 nm)による同様の実験(強度1 W、10Hz、照射時間30分)を行ったが、水中では酸化鉄の一部しか還元が起ころなかった。これに対し今回の実験(波長532nm)では、水中においても還元反応が進行することがわかった。おそらく波長の変化により酸化鉄の光吸収率が増大したためであると考えられる。その他の有機溶媒中では、アルコール中において反応がやや速く進行するものの、いずれも同様の挙動を示しており、溶媒の分子構造や分子中の酸素等の影響は顕著ではない。この結果は、酸化鉄の還元に関してこれらの溶媒分子との反応等の影響は小さいことを示唆するものである。次に生成物粒子の分散・凝集性を調べるため、レーザー照射後の試料を一定時間静置し、生成物が沈殿する様子を観察した。図3(b)に各試料を1時間静置した後の写真を示す。水およびシクロヘキサン中では1時間以内に生成物はほぼ沈殿し、粒子の凝集性は高い。アセトン、エタノール中では1時間後にも分散性はある程度保持している。一方、アセトニトリル中では、生成物粒子の多くは沈殿せず、15時間経過後も分散性を保っていた。これらの挙動は溶媒の密度や粘度との相関はないが、水を例外とすれば溶媒の誘電率(極性)との相関があるように思われる。アセトンで報告されているナノ粒子の凝集抑制作用は、分子中のカルボニル基がナノ粒子周囲に配向することにより起こると考えられるが、アセトニトリルの場合はシアノ(-CN)基が、エタノールの場合はヒドロキシ(-OH)基がその役割を果たすと考えられる。アセトニトリルは極性が大きいと粒子への配向性も高くなり、凝集抑制効果も大きくなるものと考えられる。また水中での凝集性については、水和物の形成等、水分子と鉄との化学的な反応が関連していると考えられるが、その要因については明確ではない。

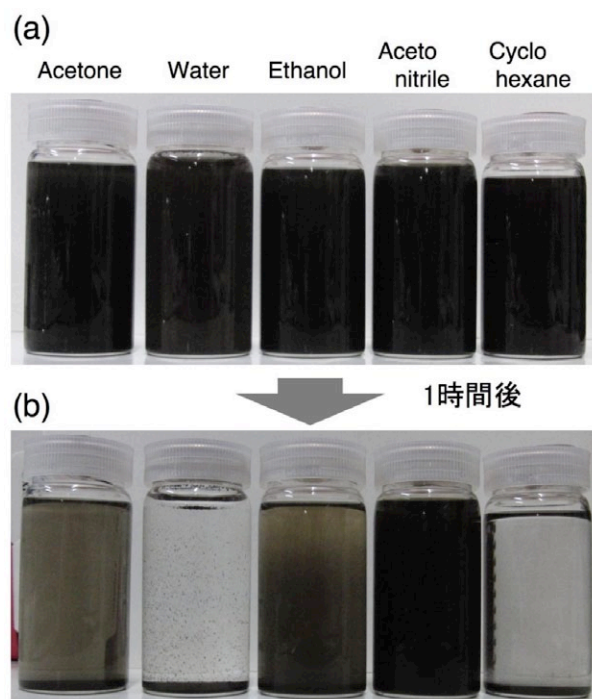
電子顕微鏡による分析

酸化第二鉄のレーザー照射後の試料について、透過電子顕微鏡による観測を行いその物性について検討した。表紙図にアセトン中でのレーザー照射後の生成

物の明視野TEM画像を示す。粒子の形状はいずれも球状であり、これはレーザーにより酸化第二鉄がアブレートされた後、溶媒により冷却され粒子化されたことを示す。一方粒径分布については、粒径1 μm 以上の大きな粒子の生成がみられたものの、表紙図のような粒径10~30 nm程度の小粒径のナノ粒子も多くみられた。大粒径の粒子はレーザーにより一旦生成した小粒径のナノ粒子が再度レーザー照射を受け、粒子同士が融着することにより生成したものと考えられる。また解像度の関係から画像からは判断しにくいものの、粒径がさらに小さな(< 10 nm)ナノ粒子が集積した部分もみられた。TEMによる電子線回折測定では、小粒径のナノ粒子(< 10nm)とそれ以上の粒子の部分では結果が異なっており、おそらく生成物(三酸化四鉄(Fe_3O_4)や鉄(Fe)等)の物性の違いによりその粒径も異なってくるものと考えられる。今後電子線回折の分析を進め、生成物の同定や存在比等を明らかにしていく。

まとめ

液中レーザーアブレーション法による還元鉄ナノ粒子の作製法の開発に関し、溶媒の効果について検討した。その結果、生成効率への効果は顕著ではないが、生成ナノ粒子の凝集抑制効果に差がみられた。また生成ナノ粒子の透過電子顕微鏡測定を行い、ナノ粒子の粒径は物質の組成に依存する可能性があることがわかった。今後電子線回折の分析等を進め、生成物の同定や存在比等を明らかにする予定である。尚、本研究における透過電子顕微鏡による観測は大阪大学超高压電子顕微鏡センターの協力を得て行われた。ご協力に感謝致します。



【図3】各溶媒中でのレーザー照射直後(a)、1時間静置後(b)の生成物の沈殿の様子

CFRP加工の最新動向 —LiM2013国際会議報告—



【写真1】World of Photonics Congressの会場入口

◆国際会議LiM2013開催される

去る5月13日～16日、ドイツ・ミュンヘンの国際会議場でLiM2013 (Lasers in Manufacturing 2013)が開

主席研究員 藤田雅之

催された。LiMは“World of Photonics Congress” (WoP) と呼ばれる巨大なイベントの一部となっており、2年おきに開催されている。WoPは今回で40周年を迎え、来訪者は74カ国からのべ27000人、海外からの参加者は54%とのことであった。巨大な展示会が併設されており、出展社数は1135と報告されている。WoPは基礎科学をカバーするCLEO-EuropeとIQEC、応用分野をカバーするLiM(レーザー加工)、EOSOF (Optofluidics)、EOSMOC(光学部品)、Optical Metrology(計測)、ECBO(生体/医療)といった主に7つの国際会議の集合体であり、いずれかに参加登録するとすべての会議および展示会に入場できる仕組みとなっている。

◆CFRPのレーザー加工研究の幅が広がる

LiM2013では、CFRPのレーザー加工に関する講

山中千代衛



戦争と平和 3

昭和20年日本を占領した連合国軍総司令部(GHQ)の方針は、全国に駐留し占領するが、直接軍政を布かず、恭順な日本の行政組織を指令下において完膚なきまでに日本帝国を解体することであった。

財閥解体の指令が出され、農地改革、自作農創設、公職追放令、物価統制令、憲法改正と矢継ぎ早に命令が出た。NHKはGHQの指図で「真相はこうだ」という特集番組をラジオで流し、占領政策に協力した。進駐軍は日本を解放したという趣旨である。天下挙げてまさに俎板の鯉だった。

猛烈なインフレが襲って来て旧円は封鎖され、米国と読める鎖のはまった図柄の10円札が発行になり、貯金は月一人500円までの払い出し制限が課された。敗戦の結果国はデフォルトに陥り、物価は日に日に上昇、当時の1銭銅貨は今日の10円銅貨相当であるから、今見ても1000倍の開きがある。実際は1万倍をこした。「千円で立派な家が一軒建ったのに今ではインフレでナイロンのストッキング1足しか買えない」と母がこぼしていた。戦時国債は紙屑となってしまった。

昭和21年筆者は大阪大学工学部電気工学科に正式に転科し、電気工学の勉強を始めた。日頃打ち続く停電状況を打破したく電気工学に望みを託したのだ。

当時全国的な食料危機に見舞われ、学校の授業の継続も困難な状況にあった。ヤミを拒否し栄養失調で山口良忠判事が死亡した。この頃米国のララ物資などによる乾燥たまごの配給があり日本人の顔色にやっとなつやが出たという。これは医学部の伴 忠康教授の言葉である。

極東軍事裁判が始まり多数の軍人、政治家が平和に対する罪とか人道に反する罪を問われ、3年後東条英機元首相ら7名が絞首刑に処せられた。外地でも裁判があり犠牲者が多数でた。

昭和22年には夏期実習生として三菱電機伊丹製作所で3週間研修した。中央研究所の喜連川 隆氏と知り合ったのもこの時である。

工場実習は当時必修でこれが終わるといよいよ卒業研究が始まる。新進の助教授吹田徳雄先生の研究室に配属になり、東野田の本館一階の何の設備もない実験室で旧軍の電子部品を使って仕事に打ち込んだ。

たまたま進駐軍の将校が視察に来たが火鉢で椅子の廃材を燃やしているのをみて呆れて帰って行った。

【名誉所長】

演が8件あった(独6件、ブラジル1件、日1件)。加えて、GFRP(ガラス繊維)のレーザー加工が独から1件あった。CFRPのレーザー加工はドイツにおいて盛んに行われており、広範囲な波長やパルス幅のレーザーを用いて融着、切断等の加工現象が調べられている。今回は加工と共に計測に関する講演が3件あったことが特徴的であった。また、ドレスデンのフラウンホーファー材料・ビーム技術研究所(IWS)がフェムト秒/ピコ秒レーザーを用いたGFRPの加工データを発表していた。以下に、レーザーセンター・ハノーバー(LZH)、フラウンホーファーレーザー技術研究所(Fraunhofer ILT)、IWSとその関連の研究所の発表を簡単に紹介する。

◆LZHが加工時の温度計測にトライ

LZHはこれまでUVナノ秒レーザーを用いたCFRPの切断や補修技術を主に発表してきたが、今回は加工時の試料温度計測を試みた発表があった。熱影響を低減するためには試料内部の温度分布を理解する必要がある。温度で色が変化する3種類のThermochrome(155℃で緑色、240℃で赤色、447℃以上でピンク色に変化)をCFRPのエポキシ樹脂に10%程度混ぜ、加工後に断面を観察していた。緑と赤の発色は不均一ではあるが確認されたものの、ピンクに変色した部分は観測されず、これはマトリックス樹脂が熱変性を受けすぎたためと解釈されている。また、熱電対をCFRPの積層時に埋め込み、内部温度の時間変化および空間分布を計測する手法も試みられていた。観測された最高温度は約180℃であり、切断部から10mmのところではほぼ室温になっている様子が示されていた。これらの結果が試料内部の温度を正確に反映しているとは思えないが、シミュレーションや理論計算を評価する際の相対的な指標になると期待される。

◆Fraunhofer ILTは超高速掃引技術を開発

Fraunhofer ILTはCO₂レーザー(パルス幅500ns、繰り返し20kHz、出力1KW)を用いたCFRPの切断加工を発表していたが、内容はEUV(極端紫外)光源の励起用として開発されたCO₂レーザーをCFRPに試してみた、といった感じであった。というのも、一方で彼らは展示会のブースにおいて、フェムト秒レーザー(パルス幅500fs、繰り返し6MHz、出力150W)をポリゴンミラーにより掃引速度40m/s(最大150m/s)で照射するシステムを展示していたのである。このシステムでCFRPを切断加工し、除去レートが2mm³/sであるというデータも示されていた。また配付されていたパンフレット

には、掃引速度360m/sが可能なポリゴンスキャナシステムを開発した、と書かれていた。スポット径を20μmとすると、照射スポットのオーバーラップなしで繰り返し18MHzまでのビームスキャンが可能となる計算である。次にIWSの動向を述べるが、ドイツ勢はCFRPに対しても超短パルスレーザー加工を適用していこうという動きにシフトしている。

◆GFRPを超短パルスレーザーで加工

これまでCWファイバーレーザーによるCFRP(炭素繊維)のリモート加工の発表が多かったドレスデンのIWS関連の研究所から、一転して超短パルスレーザー(パルス幅10ps、500fs)によるGFRP(ガラス繊維)加工の発表があった。それも、赤外波長の基本波だけではなく、二倍波(グリーン)、三倍波(UV)も使った実験結果が報告された。異なるパルス幅/波長でのアブレーションレートを比較し、フェムト秒の基本波を用いた時が最もレートが大きくなることを報告していた。近いうちに、CFRPの超短パルスレーザー加工の報告が出てくるものと期待される。

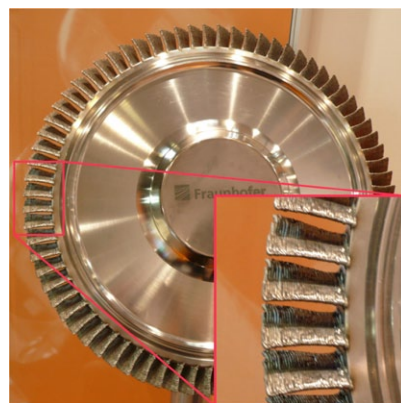
◆Fraunhofer ILTがLAMに注力

Fraunhofer ILTは展示会で、通常のブースの隣にレーザーアシスト機械加工レーザー積層加工(Laser Additive Manufacturing, LAM)に特化したブースを出していた。Poprawe所長自らが説明に立ち、積極的にLAMの重要性をアピールしていた。写真2に展示してあったLAMで作られたタービンブレードの写真を示す。ブレード1枚当たりの積層加工時間は約2分、この後に研磨を必要とするが、研磨に要する時間は2分以上とのことであった。

会議全体ではLAMと題したセッションが二つで10件の講演があったが、LAM或いは金属の三次元造形の研究はまだまだ基礎的な段階であるという印象を受けた。

◆次回の開催予定

次回は2年後、2015年6月21日～25日に開催される予定である。



【写真2】Fraunhofer ILTのブースに展示してあった三次元造形で作られたタービンブレード

主な学会等報告予定

10月7日(月)～10日(木) ICALEO2013(米・マイアミ)

藤田 雅之「Laser Selective Transfer Process of Barium Strontium Titanate (BST) on a Sapphire Substrate」

11月19日(火)～21日(木) 日本分光学会年次講演会(大阪大学豊中キャンパス)

染川 智弘「レーザーラマン分光法による変圧器油中アセチレン分析」