

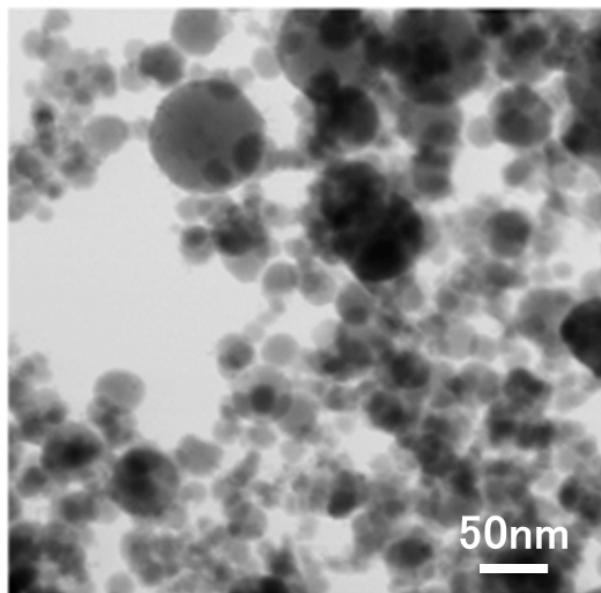
2016, Oct.
No. 343

レーザー・クロス CROSS

CONTENTS

- 液中レーザーアブレーションによる還元金属ナノ粒子の作製
- 第10回アジア太平洋レーザーシンポジウム
- (APLS 2016)会議報告
- 【光と蔭】時変わり人変わる
- 平成27年度 レーザー技術総合研究所 最優秀研究員表彰
- 倉橋慎理研究員、北村俊幸研究員
- 主な学会等報告予定

【表紙図】液中レーザーアブレーションにより酸化亜鉛から作製した還元亜鉛ナノ粒子の明視野STEM画像
(溶媒：エタノール)



液中レーザーアブレーションによる還元金属ナノ粒子の作製

■はじめに

液中レーザーアブレーション法は、ナノ粒子を簡便に作製する手法として近年注目されている。この手法では液体中に配置したバルク物質にパルスレーザー光を集光照射することにより高温状態を作り出し、物質を原子化・プラズマ化する。原子化した物質は、周囲の液体により瞬時に冷却され凝集・ナノ粒子化する。液体を冷却剤として用いることから、この手法は気相での反応を利用したナノ粒子作製法(気相法)等に比べ真空チャンバーや冷却ガス等を必要とせず、シンプルな装置作成が可能となる。このため、これまでも本手法による金属やセラミック、有機化合物等さまざまな材料を用いたナノ粒子作製研究が行われてきたが、その中で我々は、液中レーザーアブレーションにより金属酸化物を一段階で還元・ナノ粒子化して金属ナノ粒子を作製する手法について検討している。鉄やマグネシウム、アルミニウムや亜鉛等酸化されやすい金属は、ナノ粒子化すると水素発生源や空気電池の活物質として用いることが可能であるが、反応後の金属酸化物を簡単な過程で還元・ナノ粒子化して金属ナノ粒子に再

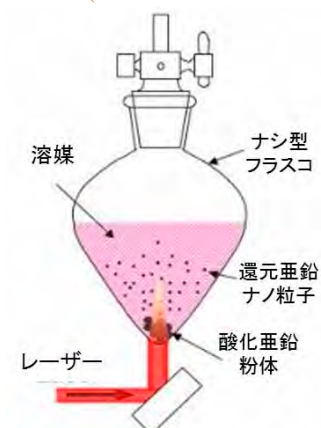
レーザーバイオ化学研究チーム 谷口誠治

生できれば、リサイクル可能なクリーンエネルギー源としての金属ナノ粒子の応用範囲はさらに大きく広がるものと考えられる。これまでに我々は主として原料に酸化鉄を用いた検討を行い、酸化第二鉄(Fe_2O_3)粉体の懸濁液にナノ秒パルスレーザーを照射することで酸化第一鉄(Fe_3O_4)あるいは鉄(Fe)への還元・ナノ粒子化が起こることを明らかとした(Laser Cross No.306, 2013. Sep.他)。今回、原料に酸化亜鉛(ZnO)を用い、液中アブレーションによりその還元・ナノ粒子化について検討した結果について報告する。亜鉛は燃料電池や空気電池への実用化例もあることから、本手法の有用性についてより実用に近い形で検証できる。

■液中レーザーアブレーションによる酸化亜鉛の還元・ナノ化

液中レーザーアブレーション実験の模式図を図1に示す。反応槽には底部が円錐状のナシ型フラスコを用いた。酸化亜鉛粉体と溶媒を加えた後、酸素の影響を抑制するためアルゴン置換を行い、フラスコの底部からレーザー光を打ち上げる¹⁾。この方式には、粒径の大きな酸化亜鉛粉末は底部に沈殿するためレーザー光を

次ページへつづく▶



【図1】液中アブレーション実験図

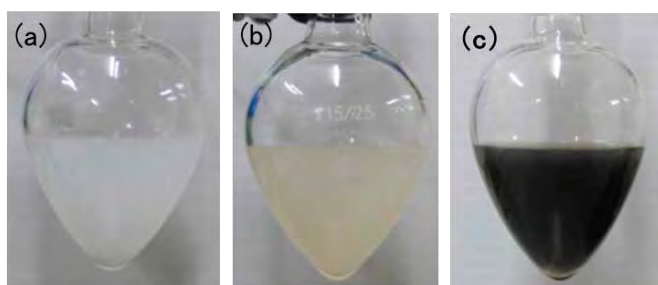
粉体に直接照射できる、照射により微細化した試料は溶媒内に分散するが、溶媒の熱対流により攪拌と同様の効果が得られる等の利点がある。試料には、酸化亜鉛粉体(ZnO、純度99.9%、粒径 $\sim 5\mu\text{m}$ 、和光純薬)を用い、溶媒には水、アセトン、エタノール(EtOH)、アセトニトリル(MeCN)を用いた。レーザー光源にはナノ秒パルスYAGレーザー(波長

1064nm、パルス幅8ns(FWHM)、ビーム径6mm ϕ 、強度 $<300\text{mJ/pulse}$ 、繰り返し周波数10Hz)を用いた。生成粒子の粒径観測および組成分析には走査透過電子顕微鏡(STEM)を使用した。

図2(a)～(c)に、それぞれ蒸留水、MeCN、EtOHの各溶媒30mlにZnO 5mgを加えた懸濁液試料へのレーザー照射(1064nm、2.8W、10Hz、1時間)後の写真を示す。照射前のZnO粉体は白色である。レーザー照射後のZnOは、水中では顕著な色の変化は見られなかったものの、MeCN中では黄～茶色に、EtOH中では黒色にそれぞれ変化した。レーザー波長を第二高調波(532nm、1.3W、10Hz、1時間照射)および第三高調波(355nm、0.35W、10Hz、1時間照射)に変更した場合にもそれぞれ同様の挙動が見られた。最近市販されはじめたZnナノ粒子(粉体)は黄色(American Elements社)または黒色(US research Nanomaterial社)と報告されていることから、有機溶媒中における試料の色彩変化はZnOがZnに還元されるとともにナノ化して亜鉛ナノ粒子が生成したことに起因するものと考えられる。一方でこの結果は同時に、亜鉛ナノ粒子の生成効率に溶媒効果があることを示している。水中での試料の色彩の変化がないのは、おそらく一旦ZnOから還元されたZnが溶媒の水と反応して再酸化され、ZnOに戻るためであると考えられる。水中でバルクのZnをアブレーションすると、水と反応してZnOナノ粒子が生成することはこれまでも報告されている²⁾。

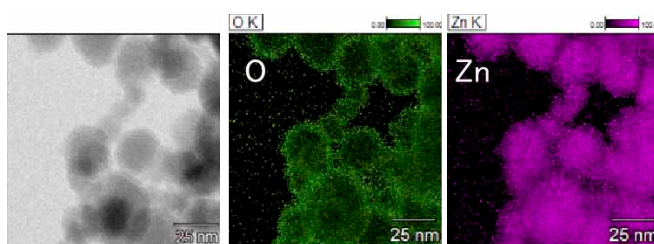
電子顕微鏡による生成物分析

ZnOの有機溶媒中でのレーザー照射により得られた生成物の粒子径および組成について分析するため、走査透過電子顕微鏡(STEM)による観測を行った。表紙図に、ZnO/EtOH中でのレーザー照射後の試料(図2(c))のSTEM画像を示す。粒径10～20nmの小粒径の粒子が多く生成し、形状はほぼ球形である。このことからZnOが液中反応によりナノ粒子化したことがわか



【図2】酸化亜鉛(ZnO)粉体(5mg)懸濁液への1時間レーザー照射(1064 nm、2.8 W、10 Hz)後の様子。溶媒: (a) 水、(b) アセトニトリル(c) エタノール

る。図3に、エネルギー分散型X線分析(EDX)法による同試料の組成分析結果を示す。分析の結果、生成したナノ粒子内部の組成は96%以上が亜鉛で、酸素の組成比は3%以内と低くさらに再酸化が起こりやすい粒子表面に集中しており、内部にはほぼ存在しないことが分かった。また、生成粒子に含まれる炭素成分は2%以下と低く、レーザー照射により熱的な分解が起こる可能性がある溶媒の影響は小さいことも明らかとなった。これらの結果から、EtOH中ではレーザー照射によりZnOの還元・ナノ粒子化が効率良く起こることが明確となり、また生成Znナノ粒子の純度も高いことが明らかとなった。一方、MeCNを用いた試料(図2(b))では、生成粒子の粒径は5nm以下のものが主に観測され、EtOH中と比べて小粒径であることがわかった。EDX分析では、顕微鏡の空間分解能の限界から酸素と亜鉛の定量的な分離は困難であったが、生成粒子には酸素と亜鉛が共に含まれることがわかった。これらの結果から、ZnOはいずれの溶媒中においてもナノ粒子化はするものの、Znへの還元過程についてはEtOHが効果的に働くことを示している。この要因の一つとして考えられるのは、溶媒の持つ還元力である。EtOHは還元性溶媒であり、EtOH中で酸化銅をアルコールランプ等で加熱すると、EtOHが酸化銅を還元して銅が生成することは理科実験等でも良く知られている。ZnOとEtOHの反応についての例はないが、レーザー照射によりZnO近傍の温度・圧力が非常に高くなった場合に周囲のEtOH分子との直接的な反応が起こる可能性は十



【図3】エタノール中レーザー照射試料(図2(c))のEDXによる組成分析結果
(左)明視野STEM画像、(中)酸素、(右)亜鉛

分にある。また、ZnOからZnナノ粒子を作製する手法についてはごく最近、液中プラズマ法を適用した結果が報告されている。溶媒にEtOHを用いると液中に発生させたプラズマによりEtOHが水素や炭素、OHラジカル等の還元能を持つ活性種に分解され、これら活性種がZnOの還元剤として働くことでZnナノ粒子が生成する³⁾。現状では溶媒効果の要因は明確ではないが、今後EtOHならびに他の溶媒中へのレーザー照射時に生成する活性種の(分光学的)計測、あるいはクロマトグラフ分析による有機生成物の同定等を行うことによりその要因を明らかにする予定である。

■まとめ

本研究では、液中レーザーアブレーション法により酸化亜鉛(ZnO)の還元・ナノ粒子化実験を行い、溶媒にエタノールを用いた場合に粒子径20~50nm、純度96%以上の亜鉛(Zn)ナノ粒子が生成することがわかった。また使用する溶媒により生成物の粒径や組成が変化したことから、酸化亜鉛のレーザー還元・ナノ粒子化過程には溶媒効果が深く関与することが明らかと

なった。今後はEtOHや他の溶媒中へのレーザー照射時に生成する活性種の計測、あるいは有機生成物の同定等を行うことによりその要因を明らかにする予定である。

謝辞

本研究は、関西大学システム理工学電気電子情報学科(佐伯拓准教授)との共同研究として行われたものである。また本研究の遂行にあたり、平成27年度大阪大学レーザーエネルギー学研究センター共同利用・共同研究(自由研究課題型B2-21)の支援を得た。

【参考文献】

- 1) T. Saiki, S. Taniguchi *et al.* : ISRN Renewable Energy, **2013**, 827681, 2013.
- 2) H. Zeng *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 18260, 2005.
- 3) N. Amaliyah, S. Mukasa *et al.*, *Mater. Res. Express*, **2**, 025004, 2015.

REPORT

第10回アジア太平洋レーザーシンポジウム (APLS 2016) 会議報告

副所長 中塚正大

2016年の5月11日~14日まで、済州島(Jeju Do)のKALホテルで開催された、第10回アジア太平洋レーザーシンポジウム(10th Asia-Pacific Laser Symposium, APLS 2016)(共催:ALTA(15th Workshop on Advanced Laser and Their Applications))の抄報である。APLSは約2年ごと日韓中の3極の持ち回りで開催されてきた。当初、日本のレーザー学会、韓国の光学会、中国の光学会を世話人として開催を始めたが、すでに10回目(20年)の節目を迎えた。

参加者は400名余、セッションは10で3会場の平行。口頭報告はシンポジウム形式が主で、通常25分、招待講演は50分。他の講演はすべてポスターである。海外からは日中米欧露などで20名足らずだが、広い範囲から集めている。(<http://apls2016.org/ab-1138>)

セッションごとの講演数は、超高強度レーザー(12)、非線形光学(9)、固体レーザー(9)、光化学(10)、医用と生体(9)、計測学(10)、テラヘルツ波(12)、材料プロセス(12)、ファイバレーザー(12)、ナノホトニクス(10)で総計105

山中千代衛



時変わり人変わる

八月も今日一日で終り、年変わり、月移り、阪大レーザー研のかつての若手技官も段々定年を迎えている。考えてみれば30年、きわめて強力なレーザー

研究集団であった。若手のバリバリも次第に年と共に阪大を去ってゆく。

先日北村寿男君からメールを頂いた。岡本光学に再就職した由。採用当初は中々元気で労働時間でいろいろ不足を述べていたのだが、次第にレーザーの研究に魅せられ世界に向けて技官として大成していった。山中研究室のお宝であった。彼のような技官チームが存在したことは何より阪大レーザー研の強みであった。彼自身もそのことは十分に理解している。実際阪大レーザー研は当時人材の宝庫であった。

今にして思えば皆山中センター長の命に懸命に従ってくれた。今から思えば阪大レーザー研の成長はまことに見るべきものがあつた。筆者としてもレーザー研人材の充実に心から感謝している。

定年退官の諸君に栄光がありますように願っています。

【名誉所長】

件であった。ポスター総数は約80件でほとんどが学生と若手研究者によるものである。

ポスターに面白いものが10件ほど、うち3件を示す。レーザー光波を別の波動に変えて研究したもの(レーザーからTHzへとレーザーから収束可能な音波へ)。

前者は(Thu-P-79 "High Power Terahertz Generation from Laser-Produced Plasma Sheets" by D.Kuk *et al.* Univ. Maryland)。レーザープラズマ中でTHz波を発生させ、さらに増幅作用も得ようとするものらしい。ターゲットに ω 光と 2ω 光を同時照射する。プラズマ中の非線形効果によって $\omega_{THz} = \omega_L + \omega_L - 2\omega_{SH}$ で発生する。照射系も円形レンズではなく線集光レンズで、線プラズマの長さによってTHz出力が変化し、通常レンズに比べて円柱レンズでは一桁近く強くなる。

後者は(Thu-P-56 "Temperature-Dependent Micro-Cavitation under Laser-Generated Focused Ultrasound" by Seungjin Lee, *et al.* Sungkyunkwan Univ)。YAG レーザー 2ω でOptoacousticレンズを照射して音波を生じさせる。Geレンズの表面にCNT(Carbon nanotube)とpolydimethylsiloxane (PDMS)をコートしてある。なぜ音波変換が可能かは不明。

10 ns, 2ω , 5.5 mJ照射で焦点近傍のoptical hydrophoneに信号が出る。Negative phaseの100nsパルスで立ち上がりは15 nsくらいである。負圧の信

号はcavitationの起こっている証拠だと。Cavitationの起こる閾値は液体(ここでは水)の温度の関数で、5 mJ入力では20℃では生じないが、49℃では大きく生じている。この負圧力(50MPaにもなる)は医療治療に用いることができる。音波収束域は100 μ m程度になるので局所治療が可能である(参考文献: H. W. Baac *et al.*; Carbon nanotube composite Optoacoustic transmitters for strong and high frequency ultrasound generation, APL, 97, 234104 (2010))。

利用価値の大きいもの。東海大の山口氏のグループで、数WのLDでファイバ先端に3,500Kもの温度を発生させている。ファイバの先にTiO₂のtip(~100 μ mのサイズ)を付け、それにレーザー光を吸収させる。取り付け方に工夫があるのだろう。医療応用での点熱源に使えるというが、その他の方面にも新展開が期待される。

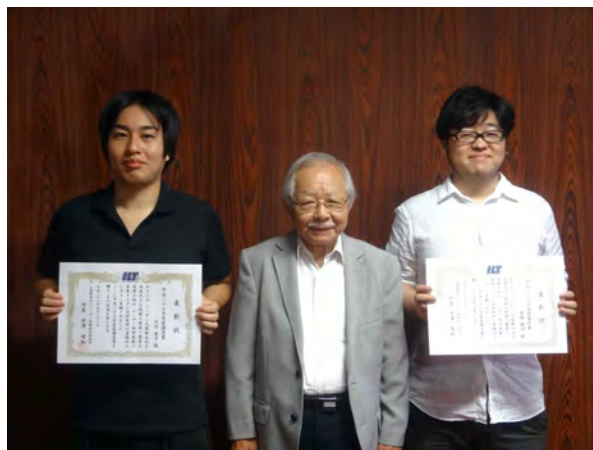
最近、日中韓で世話をするアジア系の国際会議が多方面で進められているが、この会議はそれらの中でも古いものに属している。世話人たちも世代新しくなりつつある。日本としても「成長から成熟へ」といわれて数年になる。日本のソフトパワーをもってアジアの新発展に寄与できるような国策のシステム作りと一段と広い研究者ネットワーク構築が求められている。2年後は中国光学会の担当であり、西安での開催が予告された。

TOPICS

平成27年度 レーザー技術総合研究所 最優秀研究員表彰 倉橋慎理研究員、北村俊幸研究員

当研究所では、前年度に最も優秀な研究成果を収めた研究員を所内で選定し、表彰を行っています。平成27年度は、レーザー欠陥検出法の高速化技術を開発したレーザー計測研究チームの倉橋慎理研究員、レーザープロセス研究チームの北村俊幸研究員が最優秀研究員に選定され、表彰式を行いました。両研究員は、コンクリート壁を素早くスキャンして振動を計測できる「高速掃引レーザー計測システム」開発の中心メンバーとして取り組んだことが評価されました(Laser Cross No.337, 2016 Apr.)。今後も両研究員の益々の活躍にご注目いただきたく思います。

【写真】表彰時の記念写真
(左から北村研究員、井澤所長、倉橋研究員)



主な学会等報告予定

10月30日(日)～11月2日(水) 日本光学会年次学術講演会OPJ2016 (筑波大学東京キャンパス)

染川 智弘「白色光偏光ライダーの開発」

10月31日(月)～11月4日(金) 58th Annual Meeting of the APS Division of Plasma Physics (米国・サンノゼ)

砂原 淳 「Diffusion of external magnetic fields into the cone-in-shell target in the fast ignition」

Laser Cross No.343 2016, Oct.

<http://www.ilt.or.jp>

発行/公益財団法人レーザー技術総合研究所 編集者代表/谷口誠治 〒550-0004 大阪市西区靱本町1-8-4 大阪科学技術センタービル 4F TEL(06)6443-6311 FAX(06)6443-6313

掲載記事の内容に関するお問い合わせは、編集者代表・谷口誠治(E-mail:taniguchi@ilt.or.jp)までお願いいたします。