

エタノール中でのレーザー溶融法による酸化鉄の還元反応

Reduction of iron oxide by pulsed laser melting in ethanol

○高井 亮佑¹、越崎 直人¹、石川 善恵² (1. 北大工、2. 産総研)

○Ryosuke Takai¹, Naoto Koshizaki¹, Yoshie Ishikawa² (1.Hokkaido Univ., 2.AIST)

E-mail: ryosuke.takai@frontier.hokudai.ac.jp

原料ナノ粒子コロイド溶液に低フルーエンスの非集光レーザー光を照射して溶融させることで、さまざまなサブミクロンサイズの球状粒子が得られることが確認されている。どのくらいのレーザーフルーエンスで球状粒子が得られるかを予測することは極めて重要であり、それには粒子サイズフルーエンス相図が有効であることがわかってきている¹⁾。しかし、化学反応により生成粒子の組成が変わる場合の相図の妥当性は十分明らかになっていない。本研究ではレーザー照射前後で組成変化する酸化鉄の場合について検討した。

Fe₃O₄ 原料粒子 (粒子サイズ: 250 nm) のエタノール分散液 (濃度: 0.2 mg/ml) を超音波洗浄機で攪拌させながら、Nd:YAG レーザー (波長: 532 nm、パルス周波数: 10 Hz、パルス幅: 5 ns) を 10 分間照射した。その後、SEM による粒子の形状観察、XRD による生成物中の各成分の定量を行った。

Fig. 1 は、Mie 理論に基づいて得られた Fe₃O₄ 粒子の粒子サイズフルーエンス相図であり、図中に示した点は実験的に得られた生成粒子の大きさと照射フルーエンスの関係を示している。相図による予測の通り、50 mJ/pulse·cm²のフルーエンスで照射した粒子は溶融が起らないため形状はほぼ変わらなかったが、100 mJ/pulse·cm²以上のフルーエンスでは溶融・球状化し、200 mJ/pulse·cm²ではさらに生成粒子が大きくなった。

また、球状粒子化した条件で生成粒子中に FeO 成分ができており、100 mJ/pulse·cm²でのレーザー照射により 14 wt%の FeO が検出された。単純な Fe₃O₄ 粒子の熱分解反応 (Fe₃O₄(l) → 3FeO(l) + 1/2O₂) を考えると Fig. 1 中の破線以上の高フルーエンス条件でのレーザー照射が必要となり、この結果をうまく説明ができなかった。そこで、溶媒であるエタノールのさまざまな熱分解生成物と Fe₃O₄ 粒子との酸化還元反応による組成変化を考えた。その結果、Fe₃O₄ 粒子の熱分解には不十分なフルーエンス条件 (100 mJ/pulse·cm²) でのレーザー照射でも、酸化還元反応前後の自由エネルギー変化からの還元反応が進行し、酸化鉄の組成変化が起きることが説明できた。

[1] 越崎、Pyatenko、Wang、石川、レーザー学会誌、40,83-87(2012)。

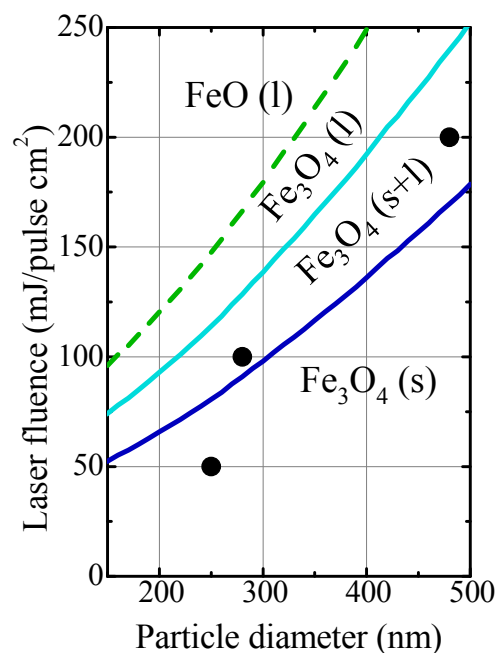


Fig. 1 Phase diagram between laser fluence and particle size of Fe₃O₄.