

溶融塩中レーザーアブレーションによるナノ粒子作成

Fabrication of metal nano-particles by laser ablation in molten salt

レーザー総研¹, 大阪市立大² ○谷口 誠治¹, 中島 信昭^{1,2}

Institute for Laser Technology¹, Osaka City University², °Seiji Taniguchi¹, Nobuaki Nakashima²

E-mail: taniguchi@ilt.or.jp

【序】液中レーザーアブレーション法は簡便で低コストのナノ粒子生成法であることから、近年様々な材料のナノ粒子作成に関する研究が多く行われている。しかしながら、溶媒に水を用いた場合には、ナノ粒子間の凝集や水分子による材料の酸化等が起こる可能性があり、また有機溶媒を用いた場合には溶媒分子との化学反応が起こる可能性がある。このことから、より安定でナノ粒子の凝集を抑える作用を持つ溶媒の選定が本手法の重要な要素となると考えられる。この点に関して最近、溶媒に溶融塩を用いた手法が注目されている。溶融塩は高温でも化学的に安定で多くの物質を効率よく溶解させる等の特徴を持ち、噴霧熱分解法やプラズマ誘起電解法等各種ナノ粒子製造法に利用されつつある。本研究では、塩化物系の溶融塩を溶媒に用いた液中レーザーアブレーション法による金属ナノ粒子作成について検討した。

【実験】溶融塩には塩化リチウム (LiCl)、塩化カリウム (KCl) および塩化セシウム (CsCl) を重量比 1:1:1 で混合したもの (LiCl-KCl-CsCl) (3g) を用いた。融点は約 260℃である。溶融塩をセラミック製のるつぼに入れ加熱して溶解させた後、るつぼの底部にターゲット材料を配置し、上部から焦点距離 15cm のレンズにより集光したパルスレーザーを照射した。ターゲット試料には金を用いた。レーザー光源にはナノ秒パルス YAG レーザー (Surelite I (Continuum))、波長 1064nm、パルス幅 8ns (FWHM)、光径 6mm φ、繰り返し周波数 10Hz) を使用した。

【結果と考察】

Fig. 1 に照射光強度 50mW ($2 \times 10^9 \text{ J/cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{pulse}$) での実験時および実験後 (冷却後) の試料の写真を示す。融解した溶融塩がナノ粒子の生成により赤色化し、また冷却後も赤色が残っていることから、溶融塩中においても低粒径の金ナノ粒子が生成することがわかる。Fig. 2(a)に、実験後の試料に水を加え水溶液化した試料の吸収スペクトルを示す。Fig. 2(c)には、比較のため溶媒に水を用い、同様の照射条件で作成した金ナノ粒子の結果を併せて示す。溶融塩中のプラズモン吸収帯のピーク波長は 554nm で、水中での実験結果に比べ 20nm 長波

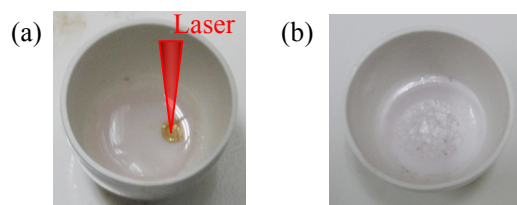


Fig. 1 溶融塩中における金のレーザーアブレーション実験写真 (a) レーザー照射中、(b) 照射後 (冷却後)

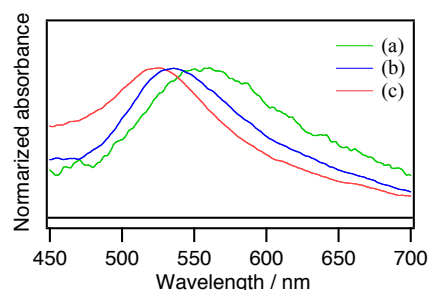


Fig. 2 (a) 溶融塩中、(b) 溶融塩水溶液 (10 wt%) 中、(c) 水中における、レーザーアブレーションにより生成した金ナノ粒子のプラズモン吸収スペクトル

長側にシフトしている。吸収ピーク波長から見積もられる生成金ナノ粒子の平均粒径は 80nm であり、水中での結果 (15nm) に比べ大きなものとなった。また Fig. 2(b)には、溶融塩の凝集抑制効果について調べるため、水に重量比 10%の溶融塩を加えた水溶液中で実験 (光強度 75mW、常温) を行った結果を併せて示す。ピーク波長から見積もった生成粒子の平均粒径は 50nm であり同条件での水中実験結果 (80nm) と比べ小さくなったことから、溶融塩が凝集抑制効果を示すことがわかった。各条件での生成ナノ粒子の粒径を比較すると、溶融塩中で得られたものが最も大粒径であった。この要因のひとつには溶融塩溶媒の温度が関連していると考えられる。金ナノ粒子の融点は粒径により変化するため、溶融塩の融点 (260℃) 付近では一旦生成した小粒径ナノ粒子同士が溶融塩中で融着する可能性がある。当日は、溶媒温度と粒径の関連性や溶融塩の凝集抑制効果、より高融点の材料 (チタン他) を用いた結果等についても報告する予定である。