フェムト秒レーザーによる液相化学反応およびナノ材料創成

岡本 拓也, 中島 信昭, ハッ橋 知幸

大阪市立大学大学院 理学研究科 (〒558-8585 大阪府大阪市住吉区杉本3-3-138)

Chemical Reactions and Nanomaterial Productions in Liquid Phase by Femtosecond Laser Pulses

Takuya OKAMOTO, Nobuaki NAKASHIMA, and Tomoyuki YATSUHASHI

Osaka City University, 3-3-138 Sugimoto, Sumiyoshi, Osaka 558-8585

(Received November 29, 2016)

We briefly review femtosecond laser induced chemical reactions and nanomaterial productions in a liquid phase. Focused intense femtosecond laser pulses create a high density of reactive species such as solvated electrons and cation radicals of the solvent. The solvated electrons efficiently reduce the metal ions followed by their nanoparticle formations. Multimetallic nanoparticles, which are expected to be utilized as electromagnetic materials and catalysts, are produced. In the cases of neat organic solvents, polyyenes and carbon nanoparticles are formed. We also presented the production of heteroatom-doped carbon nanoparticles, which are candidates of oxygen reduction catalysts in fuel cells. By using aqueous organic solutions and/or water/organic bilayer solutions, hydrophilic carbon nanoparticles are formed by the successive oxidation of organic molecules by hydroxyl radicals. Nanoparticle synthesis by reactive species in the liquid phase might be an alternative means of widely used laser ablation in liquid.

Key Words: Laser ablation in liquid, Nanoparticles, Reduction, Oxidation, Solvated electrons

1. はじめに

レーザーを用いたナノ材料の作製は、対象とする原料の状態によりFig. 1に示すa)気相、b)固相(気-固界面)、c)液相、そしてd)液-固界面の4つに分類できる。気相からの粒子生成(Fig. 1(a))は原料濃度に上限があるため収量は少なく、報告例はほとんどない。最近、時間および空間的に整形したフェムト秒パルスをもつレーザーをメタンに集光することで微量プラズマを発生させ、球状粒子(85-500 nm)が得られることが報告された¹⁾。これに対し、いわゆるレーザーアブレーション(Fig. 1(b))については多くの報告があり、レーザーPVDとして実用化されている²⁾。一方、有機溶媒にレーザーを照射する(Fig. 1(c))と煤が生じる事はよく知られていたものの、これまで取り立てて注目を浴びることはなかった。しかし、生成した煤が炭素ナノ粒子³⁾、あるいはダイヤモンドライクカーボン(DLC)類⁴⁾であることが分かり、その利用が期待されている。近年、液体中に浸漬した固体試料にレーザーを照射し、アブレーションにより微粒子を生成する液中レーザーアブレーション(Fig. 1(d))が界面活性剤などの添加物が不要なナノ粒子生成法として国内外で盛んに研究されている⁵⁾。当初はナノ秒レーザーが用いられたが、現在ではフェムト秒レーザーを用いた研究も多く報告されている。

液相高エネルギー反応はレーザー、真空紫外光、放射線、放電、超音波あるいはマイクロ波などにより行われてきた。最もよく研究されてきた対象は水である。水から生じた水素原子と電子は共存する金属イオンを還元し、さらに凝集を経てナノ粒子を生成する。一方、水から生じる活性酸素種の一つである水酸化ラジカルは共存する有機分子を容易に酸化する。そのため水に溶解した有害物質の無害化処理などがさかんに研究されてきた。

Fig. 1 Nanoparticle production in gas, solid, and liquid phases.

液体中にフェムト秒レーザーを集光すると、溶媒は容易にイオン化して溶媒と電子とカチオンラジカルを生じる。その結果Fig. 2 に示すフィラメント状の光強度の高い部分が形成され、同時に白色光(白色レーザー)が発生する。フィラメント中の電子密度は 10^{18} cm^{-3} ($1.7 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)程度と見積もられ、これは半導体や液晶製造のドライプロセスで用いられる高密度プラズマ源と同等である。ナノ秒レーザーでは $10^9 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 程度で容易に溶媒の絶縁破壊が生じるのに対し、フェムト秒レーザーでは $10^{13} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 程度まで強度を上げることができる。溶質の濃度にもよるが、近赤外フェムト秒レーザーを用いれば溶質の反応よりも溶媒のイオン化が優先的に起きる。

本解説ではこれまで注目されることの少なかった純液体そのものや溶液にフェムト秒レーザーを照射して化学反応を誘起する、あるいはナノ粒子を生成する研究例について紹介する。

2. 有機化合物の液相化学反応と粒子生成

フェムト秒レーザー照射によって有機溶媒の化学反応を試みた例はごく少ない(Table 1)。ヘキサン⁶⁾、オクタン⁷⁾、そしてアセトン⁸⁾からのポリイン生成が報告されている。液中レーザーアブレーションによるポリイン生成と

Fig. 2 A Schematic illustration of filament formation by NIR femtosecond laser pulse accompanied by white-light laser.

同様に、一旦分子が断片化したのち炭素鎖の再構築によりポリインが生成するとされている。しかし、ポリインはごく一部生成するのみで主たる生成物ではなく、これが一般的な反応とはいえない。ベンゼンからは多様な生成物⁹⁾、ナノ粒子^{3,9)}、そしてDLC類⁴⁾の生成が報告されている。しかし、単一の炭化水素系溶媒から生じた炭素粒子は容易に凝結するため疎水性である。生物や医学などの分野で活用するためには官能基変換が容易な親水性炭素粒子の方が望ましい。筆者らはベンゼンと水の二層溶液の水相^{10,11)}、あるいはベンゼン水溶液¹¹⁾にフェムト秒レーザーを照射することで親水性の炭素ナノ粒子が生成できることを報告した。また、 CH_2Cl_2 水溶液からは塩素を含まない疎水性炭素粒子が¹²⁾、 C_6F_6 からはフッ素を高密度に含む親水性の炭素ナノ粒子が生成することを見出した(Fig. 3)¹³⁾。液体からのナノ粒子生成は液中レーザーアブレーション¹⁴⁾と同様に界面活性剤などの分散剤を用いずに水に分散する炭素ナノ粒子が生成できること、原料と生成物の分離が容易であること、レーザー照射条件の選択の幅が大きいことが特徴として挙げられる。その上、溶液を用いる事で原料選択の範囲は極めて広がる。しかし、親水性炭素ナノ粒子が生成した際の溶液には数十種類の分子が検出された。初期反応は推定できたものの、最終的にナノ粒子に至る過程の追跡は困難であった¹¹⁾。

Fig. 3 The appearance and TEM images of water-dispersible highly-fluorinated ($\text{F/C} > 0.4$) carbon nanoparticles.

Table 1 Summary of Chemical Reactions and Nanomaterial Productions in Liquid Organic Molecules by Femtosecond Laser Pulses.

Solute	Solvent	Wavelength (nm)	Pulse width (fs)	Energy (mJ)	Products ^{a)}	Ref.
none	$n\text{-C}_6\text{H}_{14}$	800	100	< 0.94	polyynes	6
none	$n\text{-C}_8\text{H}_{18}$	800	100	0.3	polyynes	7
none	acetone	800	90	0.3	polyynes	8
none	C_6H_6	800	120	0.3	polyynes, CNPs	3
none	C_6H_6	780	100	5	CNPs (DLC)	4
none	C_6H_6	780	30	< 2.2	PAHs, CNPs	9
C_6H_6	water	800	40	0.4	CNPs	10, 11
CH_2Cl_2	water	800	40	0.4	CNPs	12
C_6F_6	water	800	40	0.3	CNPs	13

a) CNPs: carbon nanoparticles, DLC: diamond-like carbon, PAHs: polycyclic aromatic hydrocarbons.

3. 金属イオンの反応と粒子生成

フェムト秒レーザーを金属イオン溶液に照射すると金属ナノ粒子が生成する(Tables 2-3). 純金属($\text{Ag}^{15)}$, $\text{Au}^{16)}$, $\text{Pt}^{17)}$, 2元系合金($\text{Pd-Pt}^{18)}$, $\text{Au-Pt}^{19,20)}$, $\text{Ag-Au}^{21,22)}$, $\text{Fe-Pt}^{20)}$, そして3元系合金($\text{Pd-Pt-Rh}^{23)}$)など様々な組成のナノ粒子が作製されている. 特に異種金属ナノ粒子は触媒, 磁性材料やプラズモニクスなどでの活用が期待されることから重要である. Fig. 4には中村らが作製したPd-Pt-Rhの3元系合金ナノ粒子について, 原料溶液中の元素比とナノ粒子の元素比の比較を示す²³⁾. 原料として用いた $\text{Rh}^{\text{III}}\text{Cl}_3$, $\text{Pd}^{\text{II}}\text{Cl}_2$, および $\text{H}_2\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6$ の仕込み比率がほぼそのままナノ粒子の元素組成になり, 3元系合金であっても組成比の制御が可能であることがわかる. 最近, 金属の混合溶液を一滴ずつ焼成することで合金あるいは相分離した異種金属ナノ粒子が生成できることが報告された²⁴⁾. しかし, 生産性という点では溶液へのレーザー照射の方が格段に優れている. 今後は状態(結晶, アモルファス)の制御を含めた異種金属ナノ粒子の合成に期待がもたれる.

Fig. 4 Elemental compositions of reactant solutions (□) and nanoparticles (■) produced by femtosecond laser pulses. Data were taken from Table 6 in Ref. 23.

フェムト秒レーザーを用いたとしても, 溶液に数mJ程度のエネルギーを集光した場合は溶媒の絶縁破壊が起こる. また, 溶質の多光子吸収も考慮する必要がある. 中島らは, 数百 μJ 程度のパルスを用いてランタノイド類($\text{Eu}^{25)}$, $\text{Sm}^{26)}$ の光還元反応(Table 4)を行った際に白色光と共に激しい泡の発生を報告している. 一方, 溶媒の絶縁破壊しきい値よりも小さい μJ 程度のエネルギーのパルスでも金属の還元($\text{Yb}^{27)}$ が起こること(Table 4), $\text{Ag}^{27)}$, $\text{Au}^{28)}$, そして $\text{Pd}^{28)}$ 溶液からナノ粒子が生成することを報告している(Table 2). これらの実験では溶質である金属錯体の濃度は小さく, 多光子吸収により錯体は直接原子化されない. その一方で, 溶媒である純水は μJ 程度のエネルギーであっても, その約15%を多光子吸収する. これらの結果は金属の還元とナノ粒子の生成が水から放出された電子によるものであることを明確に示しているといえる.

4. 有機金属化合物の反応と粒子生成

無機塩溶液を原料とした場合はTables 2-3に示すように金属ナノ粒子が生成する. これらの反応では粒子生成に溶媒の関与は認められない. 液中レーザーアブレーションにおいても, 溶媒はこれまで単なる冷媒として認識されてきた. しかし, 例えばInPを原料とした液中レーザーアブレーションではInP粒子に加えてInのみの粒子や溶媒とPの反応によるリン酸類の生成が報告されている²⁹⁾. また, エタノール中の $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ の液中レーザーアブレーションにおいては $\text{Sr}(\text{HCOO})_2$ が生成物のうち76%を占めること, その生成量がレーザー強度に依存することが報告されている³⁰⁾. これらの結果は溶媒をナノ粒子生成過程に積極的に関与させることが可能であることを意味している. 一方, 有機金属化合物を原料に用いた場合には配位子の脱離・分解が起こると予想されるため, 配位子由来の軽元素が粒子に含まれるかどうかに興味を持たれる. しかし, フェムト秒レーザー照射を用いた試みはごく少なく, フェロセンのベンゼン溶液から炭素殻(4-25 μm)や有機金属粒子³¹⁾が生成するという報告のみである. これに対し, 可視あるいは紫外ナノ秒レーザー照射による有機金属粒子の生成の報告は少なからずあるが³²⁾, この場合は光反応が主であって溶媒由来の活性種の寄与はほとんどないと考えられる.

Table 2 Summary of Various Nanomaterial Productions in Metal Complex Solutions by Femtosecond Laser Pulses.

Solute	Solvent	Additives ^{a)}	Wavelength (nm)	Pulse width (fs)	Energy	Products ^{b)}	Ref.
$\text{Ag}^{\text{I}}\text{NO}_3$	water	none/PVP	800	100	6 mJ	Ag NPs	15
$\text{HAu}^{\text{III}}\text{Cl}_4$	water	none/PVP	780	100	6 mJ	Au NPs	16
$\text{H}_2\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6$	water	none/PVP	780	100	5 mJ	Pt NPs	17
$\text{Ag}^{\text{I}}\text{ClO}_4$	water, 2-propanol	PANa	800	100	2-10 μJ	Ag_n^+	27
$\text{Ag}^{\text{I}}\text{ClO}_4$	water, 2-propanol	SDS	800	100	< 5 μJ	Ag NPs	28
$\text{HAu}^{\text{III}}\text{Cl}_4$	water	SDS	800	100	< 5 μJ	Au NPs	28
$\text{Pd}^{\text{II}}\text{Cl}_2$	HCl, water, ethanol	none	800	100	< 6 μJ	Pd NPs	28
$\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cp}_2$	benzene	none	800	100	300 μJ	FeC shells	31

a) PANa: sodium polyacrylate, SDS: sodium dodecyl sulfate, PVP: polyvinylpyrrolidone, b) NPs: nanoparticles.

Table 3 Summary of Various Nanomaterial Productions in Mixed Metal Complex Solutions by Femtosecond Laser Pulses (100 fs).

Solute	Solvent	Additives ^{a)}	Wavelength (nm)	Energy (mJ)	Products ^{b)}	Ref.
Pd ^{II} Cl ₂ , H ₂ Pt ^{IV} Cl ₆	water	none	800	5	Pd-Pt NPs	18
HAu ^{III} Cl ₄ , H ₂ Pt ^{IV} Cl ₆	water	none	800	5	Au-Pt NPs	19
HAu ^{III} Cl ₄ , H ₂ Pt ^{IV} Cl ₆	water	PVP	780	3	Au-Pt NPs	20
H ₂ Pt ^{IV} Cl ₆ , Fe ^{III} Cl ₃	water	PVP	780	3	Fe-Pt NPs	20
HAu ^{III} Cl ₄ , Ag ^I NO ₃	water	PVP	800	6	Ag-Au NPs	21
HAu ^{III} Cl ₄ , Ag ^I NO ₃	hexane	DDA	800	5.7	Ag-Au NPs	22
Rh ^{III} Cl ₃ , Pd ^{II} Cl ₂ , H ₂ Pt ^{IV} Cl ₆	water	TCD, PVP	800	5.3	Pd-Pt-Rh NPs	23

a) PVP: polyvinylpyrrolidone, TCD: trisodium citrate dihydrate, DDA: dodecylamine, b) NPs: nanoparticles.

Table 4 Summary of Various Chemical Reactions in Metal Complex Solutions by Femtosecond Laser Pulses.

Solute	Solvent	Wavelength (nm)	Pulse width (fs)	Energy (μJ)	Products	Ref.
Eu ^{III} Cl ₃	methanol ^{a)}	800	45	< 307	Eu ²⁺	25
Sm ^{III} Cl ₃	methanol ^{a)}	800	43	5 × 10 ²	Sm ²⁺	26
Yb ^{III} Cl ₃	methanol ^{a)}	800	43	2–26	Yb ²⁺	27
Yb ^{III} Cl ₃	methanol ^{a)}	970	130	3–40	Yb ²⁺	27
Yb ^{III} Cl ₃	methanol ^{a)}	1930	–	4–10	Yb ²⁺	27
K ₃ Fe ^{III} (C ₂ O ₄) ₃	water ^{b)}	800	100	0.2–12	Fe ^{2+d)}	27
K ₃ Fe ^{III} (C ₂ O ₄) ₃	D ₂ O ^{c)}	1190	100	1.3–12	Fe ²⁺	27

a) degassed, b) with H₂SO₄, c) with D₂SO₄, d) two-photon reduction of Fe³⁺.

5. まとめ

純有機溶媒へのフェムト秒レーザー照射の試みは数例にすぎないが、通常的手法では合成が困難なポリインなどが生成することが報告されている。一方、有機物の水溶液からはヘテロ原子を高密度に含む親水性炭素ナノ粒子が生成するなど、元素組成を制御した炭素粒子の生成が期待できる。また、金属イオンの混合溶液にフェムト秒レーザーを照射することで組成を制御した合金ナノ粒子が合成できる。それぞれ燃料電池の酸素還元触媒や磁性材料などへの活用が期待できる材料になりうる。今後は対象の拡大、反応機構の解明、そして液中レーザーアブレーションとの併用などによって粒径、形態、表面の性質、元素組成、そして状態(結晶、アモルファス等)を制御したナノ粒子生成法の開発を期待したい。

参考文献

- 1) S. L. Shumlas, K. M. Tibbetts, J. H. Odhner, D. A. Romanov, R. J. Levis, and D. R. Strongin: *Mater. Chem. Phys.* **156** (2015) 47.
- 2) D. Bäuerle: *Laser Processing and Chemistry* (Springer-Verlag, Berlin, 2000).
- 3) M. J. Wesolowski, S. Kuzmin, B. Moores, B. Wales, R. Karimi, A. A. Zaidi, Z. Leonenko, J. H. Sanderson, and W. W. Duley: *Carbon* **49** (2011) 625.
- 4) T. Nakamura, Y. Mochidzuki, and S. Sato: OSA Technical Digest on Conference on Lasers and Electro-Optics/Quantum Electronics and Laser Science Conference and Photonic Applications Systems Technologies, Baltimore, May, 2007, JThD89.
- 5) F. Mafuné, J. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow, and H. Sawabe: *J.*

- Phys. Chem. B* **104** (2000) 8333.
- 6) Y. Sato, T. Kodama, H. Shiromaru, J. H. Sanderson, T. Fujino, Y. Wada, T. Wakabayashi, and Y. Achiba: *Carbon* **48** (2010) 1673.
- 7) A. A. Zaidi, A. Hu, M. J. Wesolowski, X. Fu, J. H. Sanderson, Y. Zhou, and W. W. Duley: *Carbon* **48** (2010) 2517.
- 8) A. Hu, J. Sanderson, A. A. Zaidi, C. Wang, T. Zhang, Y. Zhou, and W. W. Duley: *Carbon* **46** (2008) 1823.
- 9) S. L. Kuzmin, M. J. Wesolowski, and W. W. Duley: *Appl. Opt.* **52** (2013) 8169.
- 10) T. Yatsuhashi, N. Uchida, and K. Nishikawa: *Chem. Lett.* **41** (2012) 722.
- 11) T. Hamaguchi, T. Okamoto, K. Mitamura, K. Matsukawa, and T. Yatsuhashi: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **88** (2015) 251.
- 12) 宮坂 枝理奈, 濱口 智行, ハツ橋 知幸: *電気学会論文誌C* **135** (2015) 1075.
- 13) T. Okamoto, K. Mitamura, T. Hamaguchi, K. Matsukawa, and T. Yatsuhashi: *ChemPhysChem* doi: 10.1002/cphc.201600602.
- 14) M.-Y. Choi, D.-S. Kim, D. S. Hong, J. H. Kim, and Y.-T. Kim: *Chem. Lett.* **40** (2011) 768.
- 15) T. Nakamura, H. Magara, Y. Herbani, and S. Sato: *Appl. Phys. A* **104** (2011) 1021.
- 16) T. Nakamura, Y. Mochidzuki, and S. Sato: *J. Mater. Res.* **23** (2008) 968.
- 17) T. Nakamura, K. Takasaki, A. Ito, and S. Sato: *Appl. Surf. Sci.* **255** (2009) 9630.
- 18) T. Nakamura and S. Sato: *J. Nanosci. Nanotechnol.* **15** (2015) 426.
- 19) T. Nakamura, Y. Herbani, and S. Sato: *J. Nanopart. Res.* **14** (2012) 785.
- 20) J. L. H. Chau, C.-Y. Chen, and C.-C. Yang: *Arab. J. Chem.* doi: 10.1016/j.arabjc.2013.04.014.
- 21) Y. Herbani, T. Nakamura, and S. Sato: *J. Nanomater.* **2100** (2010) 154210.
- 22) Y. Herbani, T. Nakamura, and S. Sato: *J. Phys. Chem. C* **115** (2011) 21592.
- 23) M. S. I. Sanker, T. Nakamura, and S. Sato: *J. Nanopart. Res.* **17** (2015) 259.
- 24) P.-C. Chen, X. Liu, J. L. Hedrick, Z. Xie, S. Wang, Q.-Y. Lin, M. C.

- Hersam, V. P. Dravid, and C. A. Mirkin: *Science* **352** (2016) 1565.
- 25) D. Nishida, M. Kusaba, T. Yatsuhashi, and N. Nakashima: *Chem. Phys. Lett.* **465** (2008) 238.
- 26) D. Nishida, E. Yamade, M. Kusaba, T. Yatsuhashi, and N. Nakashima: *J. Phys. Chem. A* **114** (2010) 5648.
- 27) N. Nakashima, K. Yamanaka, A. Itoh, and T. Yatsuhashi: *Chin. J. Phys.* **52** (2014), 504.
- 28) N. Nakashima, K. Yamanaka, M. Saeki, H. Ohba, S. Taniguchi, and T. Yatsuhashi: *J. Photochem. Photobiol. A* **319** (2016) 70.
- 29) 加賀谷 俊介, 江原 祥隆, 北本 仁孝, 舟窪 浩, 原 正彦, 山崎 陽太郎, 小田原 修, 和田 裕之: *レーザー研究* **40** (2012) 117.
- 30) F. Yoshimura, K. Nakamura, F. Wakai, M. Hara, M. Yoshimoto, O. Odawara, and H. Wada: *Appl. Surf. Sci.* **257** (2011) 2170.
- 31) M. J. Wesolowski, S. Kuzmin, B. Wales, J. H. Sanderson, and W. W. Duley: *J. Mater. Sci.* **48** (2013) 6212.
- 32) Y. Hayasaki, T. Fukuda, T. Hasumura, and T. Maekawa: *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* **3** (2012) 035010.