



北海道大学 大学院工学院 量子理工学専攻 プラズマ応用工学研究室

修士2年 竹内 将人











基礎研究で行った実験 キャビテーションバブル内粒子の時間分解レーザー散乱分光計測



実験の大まかな流れ

①常温,常圧水中に設置したチタンターゲットに対して,アブレーション用レーザーを照射する.

②アブレーション用レーザー照射後,時刻T が経過した後に,ターゲット表面に誘起され たキャビテーションバブル内に散乱計測用 レーザーを照射する.

③バブル内粒子によるレーザー散乱光を レーザー波長除去能力,迷散乱光除去能力 に優れた三重回折格子型分光器(TGS)に導 き,レーザー散乱光を分光する.

④TGS付属のICCDカメラにて分光された レーザー散乱光のスペクトルを時間分解撮 影し,分析する.



実験結果の一例(T=60µsにおけるデータ)





T=10~460µsにおけるバブル内粒子のレーザー散乱光スペクトル





ナノ粒子生成過程に関する基礎研究のまとめ

液相レーザーアブレーションによるナノ粒子生成過程のより進んだ知見を得るため、アブレーション
ン誘起キャビテーションバブル内粒子のレーザー散乱分光計測を行った。

・バブル内粒子はいずれの時刻においても、波長シフトを有する連続的なスペクトルであることを確認した.

→いずれの時刻においてもバブル内粒子のレーザー散乱光はTiO₂(ルチル型, アナターゼ型,ブルッカイト型)のラマンピーク(150cm⁻¹)を示さなかった.



波長シフトを有する散乱(ラマン散乱)は分子の振動,回転,結晶の格子振動 などによる散乱であるため,メタルのチタンの状態では起こらない.



・バブル内粒子は波長シフトを有するスペクトルを示す.
→<u>粒子は酸化した状態であることが伺える.</u>
・ピークをもたない連続的なスペクトル形状を示す.
→<u>アモルファスの状態,もしくは,結晶化が進行する過程にあるのではないか,ということ</u>が伺える.



新規材料創製への応用で行った実験 高温・高圧水中でのレーザー照射によるブルッカイト型TiO2の合成





常温~400℃で作成した各サンプルのラマンピーク位置と ブルッカイト型, ルチル型参照ラインの比較



・常温ではルチル型参照ラインとの一致が見られる. ・280℃では、多くのピークがブルッカイト型参照ラインとの一致が見られる. ・280℃より高い水温になると、ピークがルチル型参照ラインに近づく傾向が見られる.



新規材料創製への応用のまとめ

・本研究室で足がかりの得られている高温・高圧水中でのレーザー照射によるブルッカイト型TiO₂のより良い合成特性の探索を行った.

・レーザー照射されたターゲット表面のラマンスペクトルを分析したところ, 常温ではルチル型に一致する傾向, <u>280℃ではブルッカイト型に一致する傾向</u>, それ以上の水温になるとルチル型に一致 するような傾向を得た.

一般的にルチル型は熱的に最安定な相、ブルッカイト型は準安定な相である事が知られている。

・この事から、280℃より高い水温ではブルッカイト型がルチル型へと転移する傾向に あるのではないかと考えられる.

・高温・高圧水中でのレーザー照射によるブルッカイト型TiO2の合成には280℃という条件が最適であるということが見出された。



二つの研究のまとめ

液相レーザーアブレーションによるナノ粒子生成過程の基礎研究

・ナノ粒子はバブル内で成長し、バブル内では酸化した状態であることが伺える。
・バブル内ナノ粒子はアモルファスの状態であるか、結晶化が進行していく過程にある粒子であることが伺える。

→液相レーザーアブレーションによるナノ粒子生成過程のより進んだ知見を得る事が出来た.

新規材料創成への応用

・高温・高圧水中でのレーザーアブレーションによるブルッカイト型TiO₂の合成には蒸留水温度 280℃という条件が最適であることが見出された.

→ブルッカイト型TiO₂の合成例は少なく、そのほとんどが薬品を用いた多段ステップの環境負荷の高いものである。それに対し、水とレーザーのみで合成可能であるという本手法は環境負荷の小さいワンステップでの合成法であるため、高い価値を有するものであると考えられる。



基礎研究において回収された溶液の分析(顕微ラマン分析)



・回収した溶液中に分散している粒子は結晶性を示した.

→バブル内粒子は媒質中に放出された後,時間をかけて結晶化することが伺える.



基礎研究において回収された溶液の分析(TEM観察)



元素 <i>線名</i>	<i>ネット</i> カウント	К <i>7799</i>	<i>重量 濃度</i> %	<i>原子 濃度</i> %
O K	679	2.39	41.2	67.7
Ti K	2364	0.98	58.8	32.3
トータル			100.0	100.0

EDS分析の結果

溶液に分散している粒子のTEM像

電子線回折パターン

- ・TEM像よりナノメートルオーダーの粒子が出来ている事を確認した.
- ・電子線回折パターンが観測されなかったため、粒子はアモルファスの状態であることが伺える、
- ・EDSの結果より、粒子はTi:O=1:2である事から粒子はTiO2であることが伺える、

→溶液中に分散している粒子の一部はアモルファスの状態であることが確認された.

