

# 液中レーザーアブレーションによる酸化亜鉛微粒子の還元・ナノ粒子化と金属空気電池への応用

谷口 誠治\*・佐伯 拓\*\*・木村 優作\*\*・石井 隆太\*\*

\*公益財団法人レーザー技術総合研究所 〒550-0004 大阪府大阪市西区靱本町1-8-4

\*\*関西大学システム理工学部電気電子情報工学科 〒564-8680 大阪府吹田市山手町3-3-35

## Reduction of Zinc Oxide Particles and Synthesizing Zinc Nanoparticles by Pulse Laser Ablation in Liquids and Application to Metal Air Fuel Cells

Seiji TANIGUCHI\*, Taku SAIKI\*\*, Yusaku KIMURA\*\* and Ryuta ISHII\*\*

\*Institute for Laser Technology, 1-8-4 Utsubo-honmachi, Nishi-ku, Osaka, Osaka 550-0004

\*\*Department of Electrical, Electronic and Information Engineering, Faculty of Engineering Science, Kansai University, 3-3-35 Yamate, Suita, Osaka 564-8680

Metal air (fuel) cells are expected as future electrical power source because the stored energy densities are single order higher than that of conventional lithium ion batteries. In this paper, zinc was selected and used as the negative electrode that consists of metal air cells. Zn nanoparticles were produced from ZnO particles by pulse laser ablation in liquids, and sintered Zn nanopastes were produced. Electricity was generated successfully using metal air cell with the Zn nanopastes. Experiments for reduction of ZnO powder were conducted to research differences in the diameter of the starting material, laser wavelength (1064 nm, 532 nm, and 355 nm) and solvent. We recognized the differences in reduction rates that irradiations of shorter-wavelength light result in higher absorption to ZnO particles and higher reduction rates. It was confirmed that all the sintered Zn nanopastes with Zn nanoparticles prepared under these conditions could be used as negative electrodes of metal air cells.

**Key words:** laser ablation in liquids, Zn nanoparticle, metal air cells, renewable energy

### はじめに

金属空気電池とは、金属と酸素を化学的に反応させ発電する装置であり、次世代の汎用電源として期待されている<sup>1,2)</sup>。この電池は、正極側に活物質を必要とせず、その分電池内に負極の活物質を多く充填できるため、従来の電池に比べて放電容量を大きくできる利点がある。金属空気電池のエネルギー蓄積密度は、リチウム (Li) を用いた場合 10 kWh/kg (酸素重量を含まない) を超える。この値は、石油のもつエネルギー蓄積密度をも超えるほど高い。近年、リチウムイオン電池に代わる電源として、さまざまな金属を負極側活物質に用いた研究が行われている<sup>1,2)</sup>。使用後の金属は最終的に粉末状の金属酸化物となる。この金属酸化物を金属に還元することができれば、金属空気電池はリサイクル可能でクリーンなエネルギー源となる。

われわれは、太陽エネルギーを利用したエネルギーサイ

クルに関する研究を行っている<sup>3-7)</sup>。このサイクルでは、太陽光励起レーザーから発生した高繰り返しパルスレーザー光で酸化金属を金属へ還元する<sup>7)</sup>。この際、酸化金属と金属の間の化学的ポテンシャルエネルギー差を利用し、酸化金属から金属に還元することでエネルギーを蓄積する<sup>5,7)</sup>。われわれは、充電可能な二次電池の代わりに、負極をカードリッジ化して用いる一次電池としての金属空気電池の利用を考えている<sup>5,7)</sup>。この過程で、われわれは液中レーザーアブレーション法を用いて金属酸化物の還元・ナノ粒子化を1段階で行う簡便な手法を開発すべく研究を継続してきた。液中レーザーアブレーション法は、ナノ粒子を比較的簡便に作製する手法として知られる。この手法は、液体中の金属(酸化物)にレーザー光を照射して高温状態を作り出し、金属酸化物を瞬時にプラズマ化、原子化させることで酸素と金属を分離(還元)する。その後、金

E-mail: tsaiki@kansai-u.ac.jp

属が照射点近傍を離れると周囲の液体により急速に冷却され、原子同士が凝集しナノ粒子化する。この方式では液体自体が冷却剤となるため、チャンバーや冷却ガスなどを必要とせず簡易な装置作製が可能である。

液中レーザーアブレーション法により、金属や有機化合物など、さまざまな材料を用いた研究が数多く行われてきた<sup>7-18)</sup>。われわれは、出発物質に金属酸化物を用い、それらを1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研究を行ってきた。これまで液中レーザーアブレーション法により、酸化鉄 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )<sup>8-10)</sup>、酸化アルミ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )<sup>8)</sup>、酸化マグネシウム ( $\text{MgO}$ )<sup>9)</sup>、酸化シリコン ( $\text{SiO}_2$ )<sup>11,12)</sup> などから高効率で還元・ナノ粒子を行い、金属空気電池を試作し発電に成功している。今回、金属空気電池の負極材料として世の中に豊富に流通する亜鉛 ( $\text{Zn}$ ) を選択し、 $\text{ZnO}$  の還元とナノ粒子化に関して調べた。 $\text{Zn}$  金属空気電池は、すでに補聴器やポケットベル用電池として実用化されている。

本論文では、液中レーザーアブレーションによる  $\text{ZnO}$  粒子の還元・ナノ粒子化実験を行った。今回、出発物質の粒子径に着目して  $\text{ZnO}$  ナノ粒子を用いた還元実験を行った。金属酸化物は通常粉体として存在し、われわれはこれまで一般的に市販されている数  $\mu\text{m}$  ～数  $10 \mu\text{m}$  の比較的大きな粒子径の金属酸化物を用いてきたが、この場合、金属酸化物の還元・ナノ粒子化は多段階で起こる、つまり、第一段階ではレーザーにより粒子が微細化 (ナノ粒子化) され、第二段階において微細化した粒子にレーザーが再度照射され還元反応が起こる可能性がある。このことは、出発物質にすでに微細化されたナノ粒子を用いることで第一段階の微細化過程が短縮され、還元金属ナノ粒子の生成効率が増大する可能性を示している。さらに、励起波長や溶媒の還元金属ナノ粒子生成効率への効果について調べた。 $\text{Zn}$  ナノペーストの金属空気電池も作製し、その電池特性を評価した。

## 1. 実験方法

今回行った液中レーザーアブレーションの実験方法を以下に示す。反応槽には、Fig. 1 に示すような、底部が円錐状となっている梨型フラスコを用いた。 $\text{ZnO}$  粉体と溶媒を加えた後、空気中の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方式である<sup>19)</sup>。フラスコに照射されたレーザー光は、 $\text{ZnO}$  粉体に吸収される。 $\text{ZnO}$  のバンドギャップエネルギーは  $3.3 \text{ eV}$  であり、紫外光領域に吸収端が存在する。この方式には、粒径の大きな  $\text{ZnO}$  粉体は底部に沈殿するためレー

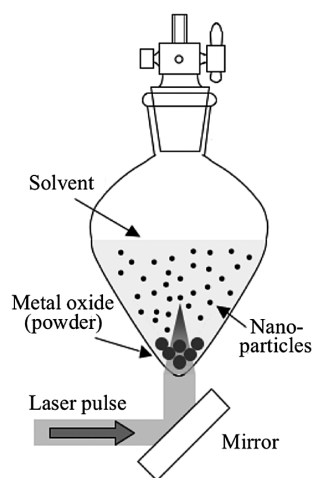


Fig. 1 Experimental setup for laser ablation in liquid.

ザー光を原料に直接照射できる、溶媒の熱対流により攪拌と同様の効果が得られることから微細化した生成物が溶媒内に分散しやすい、などの利点がある。照射原料には、 $\text{ZnO}$  粉体 (純度 99.9%, 粒径  $\sim 5 \mu\text{m}$ , 和光純薬) を用いた。また、比較のため、平均粒径  $20 \text{ nm}$  の  $\text{ZnO}$  ナノ粒子も出発物質として用いた。溶媒には蒸留水、アセトン、アセトニトリル ( $\text{MeCN}$ )、分子構造の異なる 4 種のアルコール (メタノール ( $\text{MeOH}$ ), エタノール ( $\text{EtOH}$ ), イソプロピルアルコール ( $\text{iso-PrOH}$ ), イソブチルアルコール ( $\text{iso-BuOH}$ )) 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 (コンティニューム社), パルス幅  $8 \text{ ns}$  (FWHM), ビーム径  $6 \text{ mm}$  (直径), 1 パルス当たりのエネルギー  $< 300 \text{ mJ/pulse}$ , 繰り返し周波数  $10 \text{ Hz}$ ) の基本波 ( $1064 \text{ nm}$ ) および第二, 第三高調波 ( $532 \text{ nm}$ ,  $355 \text{ nm}$ ) を用いた。また、参照実験として  $\text{Zn}$  粉体 (純度 99.5%, 粒径  $75 \sim 150 \mu\text{m}$ , 和光純薬) のレーザー照射を行い、生成物の比較を行った。レーザー照射後の懸濁液は、吸光光度計 (V-570, 日本分光) による吸収スペクトル測定を行い、生成粒子の粒径観測および元素分析には走査透過電子顕微鏡 (STEM) (TEM-ARM200F, 日本分光) を使用した。

レーザー照射により作製した還元  $\text{Zn}$  ナノ粒子の金属空気電池への応用の可能性を調べるため、実際に金属空気電池用の負極電極を作製し、その電気的特性を調べた。

負電極は、レーザー照射後乾燥した試料  $50 \text{ mg}$  と  $\text{Ag}$  ペースト (大研化学工業) を混合、ペースト化した後  $\text{Mg}$  板の上に塗布し、ホットプレートで焼成 ( $250^\circ\text{C}$ ,  $5 \text{ 分}$ ) して作製した。 $\text{Zn}$  の融点は約  $420^\circ\text{C}$  であるが、通常金属ナノ粒子はバルク状態に比べ融点が低下する性質をもつため、より低温での焼成が可能である。 $\text{Ag}$  ペーストを混合する

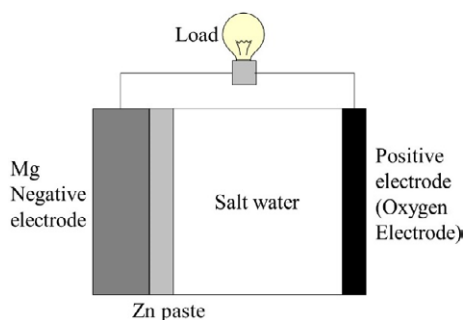
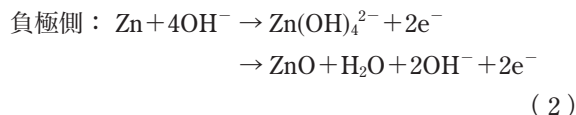
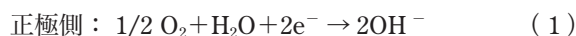


Fig. 2 Structure of metal air cell using sintered Zn nanopaste.

理由は、還元 Zn ナノ粒子表面の酸素を外し、配位結合に金属を組み込み、安定した分散特性を得るためである。

この負電極を用いて金属空気電池を作製した。Fig. 2 に今回用いた金属空気電池の構成を示す。電解液には飽和食塩水を用い、酸素を供給する正極には多孔質炭素電極を使用した。正極側および負極側の化学反応を下式に示す。空気中の酸素は正極側で水と反応して水酸化物イオン(OH<sup>-</sup>)となり、水酸化物イオンは負極側の Zn と反応して Zn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>を形成することにより発電する。また Zn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>は速やかに ZnO と H<sub>2</sub>O に分解する。



焼成条件の異なる焼成 Zn ナノペースト板を用いた金属空気電池に負荷を接続し、金属空気電池出力電圧の時間変化を測定した<sup>7,8,12)</sup>。金属空気電池の負荷として LED 光源が用いられた。マグネシウムの腐食を防止し、高い出力電圧を得るためマグネシウム板(サイズ: 15 mm×14 mm)の上に銀ペーストを焼成、さらに、その上に焼成シリコンを形成、金属空気電池の負極として用いた。焼成 Zn ナノペースト板の大きさは 1.4×1.6 cm<sup>2</sup>、厚さは 0.2 mm 程度であった。

## 2. 実験結果と考察

### 2.1 液中レーザーアブレーションによる ZnO の還元・ナノ粒子化

Fig. 3 (a)~(d) に、蒸留水、アセトン、MeCN、EtOH の各溶媒 30 ml に ZnO 5 mg を加えた懸濁液試料へのレーザー照射(1064 nm, 2.8 W, 10 Hz, 1 時間)後の写真を示す。照射前の ZnO 粉体は白色(無色)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みられなかったものの、アセトンおよび MeCN 中では黄~茶色に、

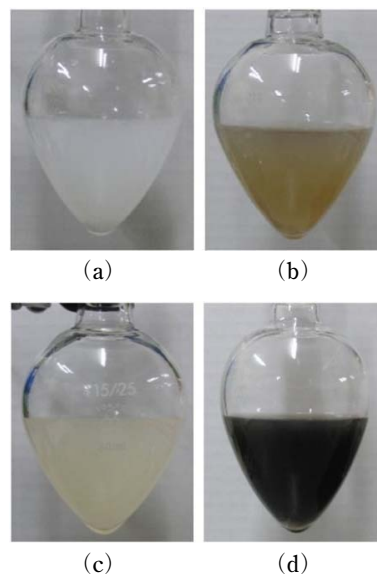
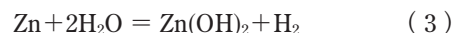


Fig. 3 Photos of suspensions with ZnO powder after laser irradiation. (a) Pure water, (b) acetone, (c) MeCN, (d) EtOH. All the quantities of solutions were 30 ml. Weight of ZnO powder was 5 mg. Laser irradiation: 1064 nm, 2.8 W, 10 Hz, 1 hour.

EtOH 中では黒色にそれぞれ変化した。また、レーザー照射波長を第二高調波(532 nm, 1.3 W, 10 Hz, 1 時間)および第三高調波(355 nm, 0.35 W, 10 Hz, 1 時間)に変更した場合にも同様の挙動がみられた。試料の色彩変化の要因には、ZnO の還元・ナノ粒子化による Zn ナノ粒子の生成、または溶媒分子の熱分解などの変成が挙げられる。そこでまず、照射試料の吸収スペクトルを観測し、同様に溶媒中で Zn 粉体をレーザー照射して作製した Zn ナノ粒子懸濁液のそれと比較した。

Fig. 4 (a) に、各溶媒中での Zn 粉体のレーザー照射(1064 nm, 2.8 W (280 mJ/pulse), 1 時間)により作製した懸濁液試料の吸収スペクトルを示す。ただし、太実線は溶媒が EtOH, 細実線は溶媒が MeCN, 破線は溶媒が水の場合である。EtOH, MeCN 中では 240 nm 付近, 350 nm 付近に吸収帯が生成しており、これらの吸収帯はそれぞれ Zn, ZnO ナノ粒子の吸収帯に帰属される<sup>18)</sup>。ZnO ナノ粒子の吸収帯がみられるのは、吸収スペクトル観測時に Zn ナノ粒子の一部が空気中の酸素と反応し再酸化するためである。一方、水中においては、ZnO ナノ粒子の吸収ピークは観測されるものの、Zn ナノ粒子の吸収帯は観測されない。この理由は、レーザーアブレーションにより原子化された Zn が以下に示す反応(式(3), 式(4))により水分子と直接反応して酸化されるためであると考えられる<sup>18)</sup>。





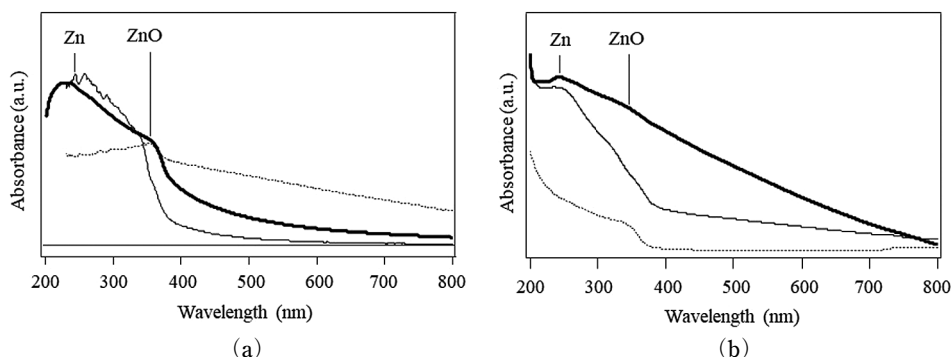


Fig. 4 Absorption spectrum. (a) With Zn powder after laser irradiations. (b) With Zn oxide powder after laser irradiations. EtOH (Bold solid line), MeCN (solid line), pure water (dashed line).

Fig. 4 (b) に、ZnO 粉体を用いた場合の各溶媒中でのレーザー照射 (355 nm, 0.35 W, 10 Hz, 1 時間) 後の懸濁液試料の吸収スペクトルを示す。ただし、レーザー照射試料は原料である ZnO 粉体の濃度が高く光散乱の影響が大きいため、スペクトルの観測はレーザー照射後の試料に溶媒を加えて希釈 (=3 倍) するか (EtOH, MeCN 中)、遠心分離により原料である粒径の大きな ZnO を除いた (水中) 後に行ったものである。また、アセトンは 300 nm 以下にカルボニル基に起因する大きな吸収帯をもつため、スペクトル分析はできない。EtOH, MeCN 中において、Fig. 4 (a) と同様の Zn ナノ粒子の生成に起因する吸収帯 (240 nm 付近) が観測されており、ZnO の還元・ナノ粒子化により Zn ナノ粒子が生成したものと考えられる。ZnO ナノ粒子の吸収帯 (350 nm 付近) も同時に観測されているが、これは上記したような Zn の再酸化によるものか、あるいはナノ粒子化のみが起り、還元されずに残留する ZnO 粒子が一部存在する可能性を示している。水中においては Zn と同様、ZnO ナノ粒子の吸収のみが観測されており、上記式 (3)、式 (4) と同様の反応が起こるものと考えられる。水中でのレーザー照射試料において試料に色の変化がみられない点は、この結果と矛盾しない (Fig. 3 (a))。また、EtOH 中では、粒子の光散乱の影響が大きく吸収帯の生成はわずかにみえるが、これはおそらく EtOH 中では Zn ナノ粒子の生成率が MeCN よりも大きいため、反応活性の高い生成 Zn ナノ粒子同士が凝集し、粒径のより大きな二次粒子を形成するためであると考えられる。EtOH 中の生成物は黒色である (Fig. 3 (d)) が、最近市販されている Zn ナノ粒子 (粉体) は黄色 (American Elements 社) または黒色 (US Research Nanomaterial 社) と報告されており、今回の実験結果と一致する。おそらく、Zn ナノ粒子同士の凝集によって生成する二次粒子の影響などにより、色彩が変化するものと考えられる。

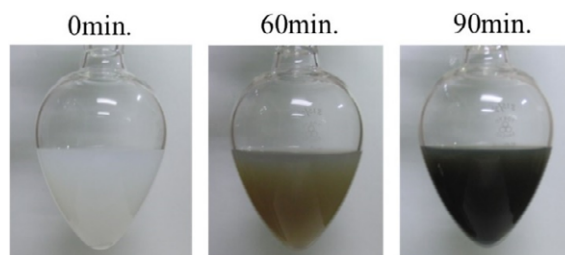


Fig. 5 Suspensions with ZnO nanoparticles after laser irradiation. Mean diameter of ZnO nanoparticles was 20 nm. Weight was 50 mg. Solution was EtOH. Laser irradiation: 1064 nm, 2.3 W. Left side: before laser irradiation (0 min.), center: 60 min. after laser irradiation. Right side: 90 min. after laser irradiation.

EtOH 30 ml に ZnO ナノ粒子 50 mg を加えた懸濁液試料にレーザー照射を行った。基本波を用いた場合の各照射時間における試料の写真を Fig. 5 に示す。照射前 (0 min.) の ZnO ナノ粒子は白色であるが、照射時間の増加とともに黄～茶色に変化し、90 分の照射で試料全体が黒色化した。この色彩の変化は、レーザー照射により ZnO ナノ粒子が還元され、Zn ナノ粒子が生成したことを示している<sup>18)</sup>。比較のため、平均粒子径が 25 倍 ( $\approx 5 \mu\text{m}$ ) の ZnO 粒子を用いて同条件で実験を行ったところ、90 分の照射では試料全体の黒色化は進まず、この場合 Zn ナノ粒子の生成効率は低下することがわかった。その後 ZnO の重量を変えた実験を行い、同様の照射条件では 30 mg の Zn ナノ粒子が作製可能であったことから、ZnO ナノ粒子を出発物質とした場合、Zn ナノ粒子の生成効率は約 1.7 倍に増加することがわかった。一方、第三高調波を光源に用いた場合には、15 分の照射で試料全体が黒色化した (Fig. 6)。355 nm の照射エネルギーは 0.5 W (50 mJ/pulse) であり、各波長の光子エネルギーを考慮しても基本波の照射エネルギー (2.3 W (230 mJ/pulse)) よりも低いが、Zn ナノ粒子の生成効率は 6 倍以上となった。この要因は、ZnO ナノ粒

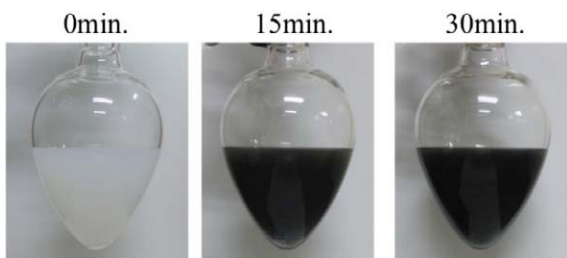


Fig. 6 Suspensions with ZnO nanoparticles after laser irradiation. Mean diameter of ZnO nanoparticles was 20 nm. Weight was 50 mg. Solution was EtOH. Laser irradiation: 355 nm, 0.5 W, 10 Hz. Left side: before laser irradiation (0 min.), center: 15 min. after laser irradiation. Right side: 30 min. after laser irradiation.

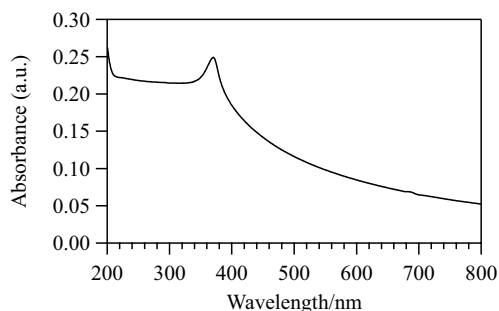


Fig. 7 Absorption spectrum of suspension with solution (EtOH) and ZnO nanoparticles (mean diameter: 20 nm).

子の吸収帯にある<sup>18)</sup>。今回使用したレーザー光の波長は3種類であるが、還元 Zn ナノ粒子を含んだ ZnO ナノ粒子の吸収係数は、Fig. 4 や Fig. 7 から判断すると、1064 nm の波長と比較して 355 nm では 9 倍、532 nm では 3 倍であると見積もられる。したがって、短波長となるほど ZnO ナノ粒子へのレーザー光の吸収率が高くなるため、上記結果が得られたと考える。

EtOH 懸濁液中の ZnO ナノ粒子の吸収スペクトルを Fig. 7 に示す。還元された Zn ナノ粒子のプラズモン吸収帯は

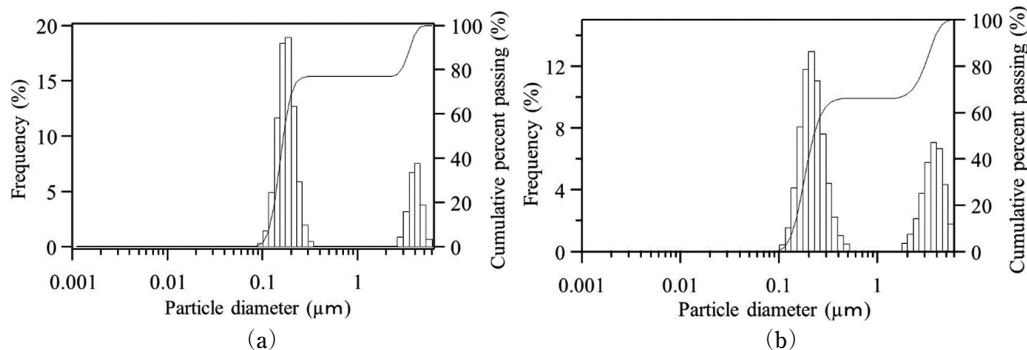


Fig. 8 Distribution of particle size for particle sample. (a) 90 min. after 1064 nm laser irradiation, (b) 30 min. after 355 nm laser irradiation.

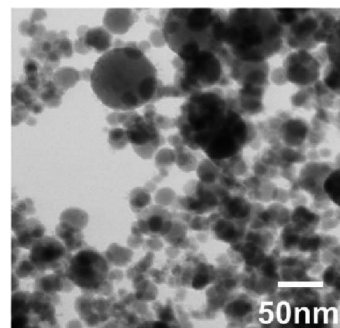


Fig. 9 Bright field STEM image of produced particles after laser irradiation to suspension with ZnO/EtOH (1064 nm, 2.8 W, 10 Hz, 1 hour).

370 nm 付近にピークをもつことから、第三高調波の吸収性が大きくなり、ZnO の還元過程が促進されるものと考えられる。

生成した Zn ナノ粒子の粒径を光動的散乱法により観測した。基本波照射後の試料の観測結果を Fig. 8 (a) に、第三高調波照射後の結果を Fig. 8 (b) に示す。両条件とも、おもに粒子径約 20 nm の Zn ナノ粒子が生成している (1~6 μm の範囲で観測される粒子は Zn ナノ粒子の一部が凝集したものであると考えられる)。この結果は粒子径 5 μm の ZnO 粒子を出発物質に用いた場合と同様である (電子顕微鏡による観測)<sup>18)</sup>。このことから、照射条件や ZnO の粒子径にかかわらず、生成した Zn ナノ粒子の物性は同様であると考えられる。

## 2.2 生成物の粒径・元素分析

ZnO の液中レーザー照射により得られた生成物の、走査透過電子顕微鏡 (STEM) による観測を行った。Fig. 9 に ZnO/EtOH のレーザー照射後の試料 (1064 nm, 2.8 W (280 mJ/pulse), 1 時間, Fig. 3 (d)) の STEM 画像を示す。粒径 10~20 nm の小粒径の粒子が多く生成しており、その形状はほぼ球形であることから、ZnO が液中反応に

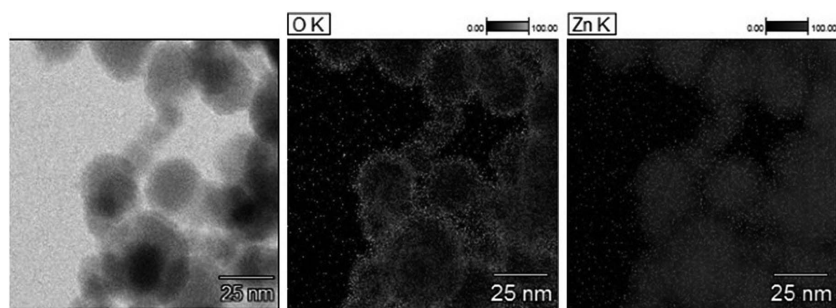


Fig. 10 Results of EDX analysis for produced particles. Laser irradiation to suspension with ZnO/EtOH. Quantitative mapping. Left: Bright field STEM image. Center: oxygen, right: Zn.

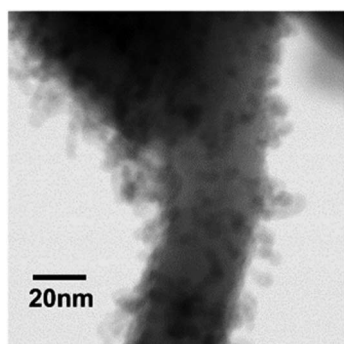


Fig. 11 Bright field STEM image of produced particles after laser irradiation to suspension with ZnO/MeCN (532 nm, 1.3 W, 10 Hz, 1 hour).

よりナノ粒子化したことがわかる。Fig. 10 にエネルギー分散型 X 線分析 (EDX) 法による同試料の元素分析結果を示す。生成ナノ粒子内部は 96% 以上が Zn であった。一方、O の元素比は 3% 以内で、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わかった。また、生成粒子に含まれる炭素は 2% 以下と低く、炭化した溶媒の影響はほぼないことがわかった。これらのことから、EtOH 中ではレーザー照射により ZnO の還

元・ナノ粒子化が効率よ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、溶媒が異なる場合には生成粒子の物性も変化する。Fig. 11 に、ZnO/MeCN のレーザー照射 (532 nm, 1.3 W, 10 Hz, 1 時間) 後の試料の STEM 画像を示す。生成粒子の粒径は 5 nm 以下のものがおもに観測され、EtOH 中と比べて小粒径であることがわかった。Fig. 12 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。EDX 分析では、顕微鏡の空間分解能の限界から酸素と Zn の定量的な分離は困難であったが、生成粒子には酸素と Zn がともに含まれることがわかった。また、アセトン中においても同様の結果が得られた。

以上の分析から、液中レーザーアブレーション法により ZnO から還元 Zn ナノ粒子が生成することが明らかとなったが、同時に ZnO の還元・ナノ粒子化過程には使用する溶媒の種類が大きく影響し、特に EtOH を用いた場合に還元 Zn ナノ粒子の生成率が高いことがわかった。この要因については現在明確ではないが、可能性としてまず挙げられるのは、溶媒の凝集抑制能力の違いである。以前われわれは、酸化第二鉄 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 粉体のレーザー還元研究にお

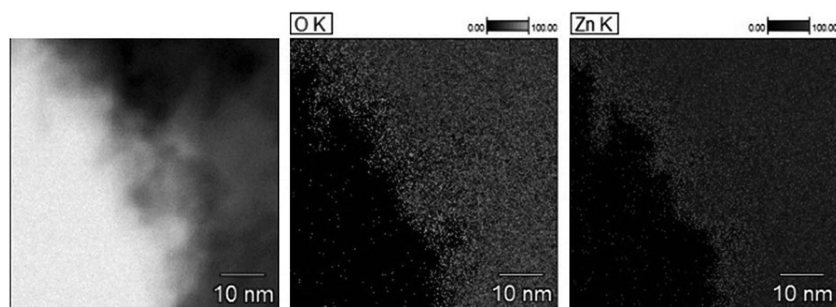


Fig. 12 Results of EDX analysis for produced particles. Laser irradiation to suspension with ZnO/MeCN. Quantitative mapping. Left: Bright field STEM image. Center: oxygen, right: Zn.



いて種々の溶媒での凝集効果を比較した<sup>10)</sup>。その結果、凝集抑制能力は溶媒のもつ極性の大きさに依存し、MeCNが最も抑制能力が高く、エタノールおよびアセトンはそれよりも低いことが明らかとなった。凝集抑制能が高い場合、レーザー照射により生成するナノ粒子は溶媒中により均一に分散し、粒子径はより小さく保持される。このため、還元により一旦分離した溶媒中の酸素、あるいは空気中の酸素による再酸化を受けやすく、粒径自体が小さいため再酸化は粒子内部まで進行するものと考えられる。

一方、凝集抑制効果が小さい溶媒では、レーザー照射時にも生成した小粒径の還元 Zn ナノ粒子同士の融着が進行して大粒径化するが、再酸化は粒子内部まで進行しない。実際に、STEM 観測においてアセトニトリルおよびアセトン中では生成粒子の粒径 (< 5 nm) は EtOH 中でのそれ (20~50 nm) よりもかなり小さい。しかしながらこの場合には、レーザーによる ZnO の還元 (分解) 過程は各溶媒中で同一であるため、アルゴン雰囲気下で行った照射実験中あるいは実験直後の試料の色彩の変化に大きな違いはなく、また凝集抑制能が同程度であるアセトン中と EtOH 中では同様の結果が得られるものと考えられる。しかし実際には、EtOH 中での Zn ナノ粒子の生成率はアセトン中と比較しても非常に高い。Zn ナノ粒子に対する各溶媒の凝集抑制能が酸化鉄ナノ粒子に対するものとは異なる可能性があるが、この要因のみによる説明は難しい。

ほかの要因として挙げられるのは、レーザー照射による溶媒 (EtOH) 自体の分解過程の関与である。ZnO の化学的還元には通常、水素や炭素を還元剤に用いた高温 (数百 °C) 下での脱酸素反応が用いられるが、EtOH 中での ZnO レーザー照射時に ZnO 近傍で EtOH の熱または光分解が起こり、水素や炭素、OH ラジカルなどの還元能をもつ活性種が生成すると仮定すると、レーザーにより原子レベルまで微細化された ZnO と活性種との直接的な脱酸素反応が起こる可能性がある。照射レーザーの集光点付近は数千 °C の高温状態であると考えられるため、熱反応の場として十分に機能すると考えられる。この要因について検証するためには、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液中の有機生成物の同定、比較が必要であり、これらについては今後の課題である。

### 2.3 溶媒による還元・ナノ粒子化の違い

Zn ナノ粒子の生成効率の比較からレーザー還元反応へのアルコール溶媒の寄与を調べるため、溶媒を変化させて ZnO の還元実験を行った。Fig. 13 (a) に、4 種の各溶媒中における ZnO 試料のレーザー照射 (15 分) 直後の写真を

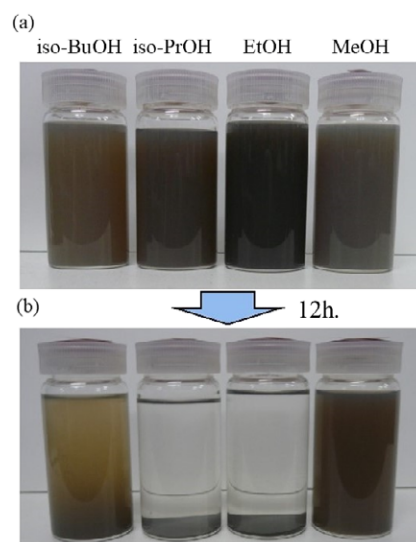
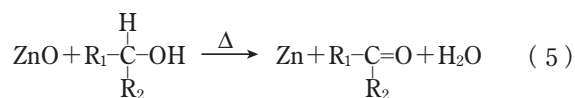


Fig. 13 Comparison of suspensions with alcohols and ZnO powder by 15 min. laser irradiation. (a) 0 hours after laser irradiation. (b) 12 hours after laser irradiation.

示す。溶媒の量はすべて 30 ml であった。いずれの溶媒中でも Zn ナノ粒子生成に起因する茶~黒色への変化がみられた。その中で最も黒色化が進み生成効率が高いのは EtOH 中であり、次いで iso-PrOH, iso-BuOH, MeOH の順に効率は低下する。MeOH 中では、未反応の ZnO が残留しているため、試料はやや灰色に見える。Fig. 13 (b) に、照射後約 12 時間静置した試料の写真を示す。EtOH, iso-PrOH 中では生成物はほぼすべて沈殿するが、iso-BuOH, MeOH では沈殿は顕著ではない。ZnO のレーザーアブレーションでは、粒子径が 20~30 nm の Zn ナノ粒子が多く生成する (Fig. 9)。Zn ナノ粒子は凝集性が高く、粒子同士が凝集して粒子径が大きな二次粒子を形成するため、Zn ナノ粒子の生成量が大きい EtOH, iso-PrOH 中では生成物の沈殿がみられる。一方、iso-BuOH, MeOH 中では未反応の ZnO ナノ粒子が残留しており、Zn ナノ粒子の生成量も小さい。このため、Zn ナノ粒子同士の二次粒子の形成が抑制され、沈殿を示さなくなるものと考えられる。

ZnO の還元がアルコールとの反応で起こるとすると、反応は以下の式で表される。



ここで MeOH : R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = H, EtOH : R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> = H, iso-PrOH : R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>, iso-BuOH : R<sub>1</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH, R<sub>2</sub> = H である。この反応は求核置換反応の一種であり、反応効率は第一級アルコール (MeOH, EtOH) のほうが第二級アルコール (iso-PrOH, iso-BuOH) よりも大きいと予測

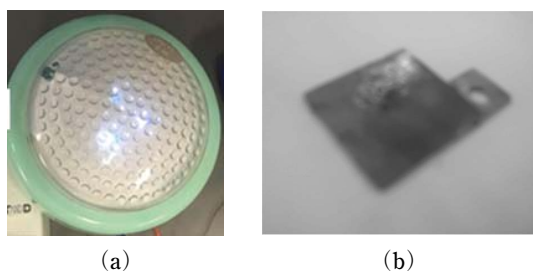


Fig. 14 Photos. (a) Illumination(load), (b) sintered Zn nanopaste on Mg plate.

された。しかし実験では、EtOH中の反応性が最も大きいものの、MeOH中では最も小さいという結果を得た。原因は明確ではないが、おそらくアルコール分子の $\beta$ 位( $R_1$ または $R_2$ の位置)に位置するメチル基(-CH<sub>3</sub>)が関与していると考えられる。この反応では、アルコール分子中のヒドロキシル基(-OH)が電子吸引基として働くことが反応の主要因となっているが、近傍に電子供与性のメチル基が存在すると-OHの電子吸引性が増し、反応性が高くなると考えられる。MeOHは $\beta$ 位に-CH<sub>3</sub>をもたないことから、他のアルコールに比べ反応性が低下したのと考えられる。

#### 2.4 金属空気電池への応用

Fig. 14 (a)に示した小型LED照明を負荷として金属空気電池の出力電圧を計測した<sup>7,8,12)</sup>実験結果をFig. 15に示す。ここで、Fig. 14 (b)はMg板の上に作製した焼成Zn板の1例である。Fig. 15 (a)は基本波の照射により生成した還元Znナノ粒子から作製した焼成板を用いた結果を、Fig. 15 (b)は第三高調波の照射により生成した還元Znナノ粒子から作製した焼成板を用いた結果である。この実験では、ZnOナノ粒子(平均粒径20 nm, 50 mg)にパルスレーザーを照射し還元Znナノ粒子を作製、その還元Znナノ粒子から焼成板を作製し金属空気電池に用いた。基本波の照射条件は、2.3 W, 10 Hz, 90分であり、第三高調波の照射条件は、0.5 W, 10 Hz, 30分であった。溶媒にはとも

にEtOHを用いた。出力電圧はともに約1.4 Vで、約20時間出力電圧を保持した。出力電圧が一定の理由は、負荷電流が小さいためである。炭素電極からの酸素供給量も少なく金属空気電池の特性上、出力電流の低下はほぼ生じなかった。このとき、金属空気電池の出力電流は5 mAであった。また、得られた電圧特性は、粒子径5  $\mu$ mのZnOを用いて作製した還元Znナノ粒子により作製した金属空気電池の特性と同等であった。つまり、1064 nmおよび355 nmで照射した際に得られたZn粒子を焼成金属とし、その焼成Zn金属板を使用金属空気電池の出力電圧特性では波長依存特性はないことがわかった。このことから、還元Znナノ粒子が照射条件やZnOの粒子径によらず金属空気電池に利用できることが明らかとなった。

### 3. 結 論

ZnOナノ粒子を出発物質に、液中レーザーアブレーション法による還元Znナノ粒子の作製を行い、金属酸化物の粒子径が金属ナノ粒子生成効率に与える影響について検討した。照射光源としてYAGレーザーの基本波(1064 nm)、第二高調波、および、第三高調波を用い波長による金属ナノ粒子生成効率の違いも検討した。照射光源にYAGレーザーの基本波を用いた場合、粒子径20 nmのZnOにおける還元Znナノ粒子の生成効率は、より大粒径( $\approx 5 \mu$ m)のZnO粒子を用いた場合に比べて約1.7倍に増加した。これは、金属酸化物の還元・ナノ粒子化がレーザーによる粒子の微細化(ナノ粒子化)と、微細化された粒子へのレーザーの再照射による還元反応の多段階過程で起こるため、より小粒径の粒子を用いることにより微細化に必要なエネルギーが低減されたと考えられる。一方、第三高調波を用いた場合、ZnOナノ粒子の吸収帯により吸光度が増大するため、還元Znナノ粒子の生成効率は1064 nm照射時の6倍以上に増加した。また、生成した還元Znナノ粒子の物性は、レーザー照射条件や金属酸化物の粒径

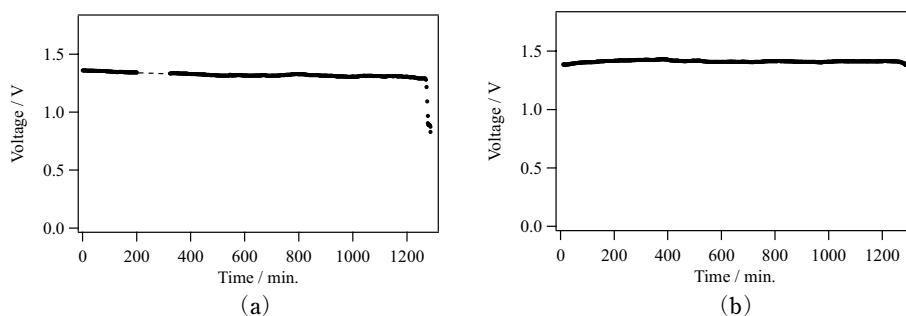


Fig. 15 Temporal dependence on output voltage of Zn paste metal air cell. (a) Using Zn nanoparticles reduced by 1064 nm laser. (b) Using Zn nanoparticles reduced by 355 nm laser.



にかかわらず同様であり、金属空気電池への利用が可能であることも明らかにした。さらに、4種のアルコール溶媒を用いてレーザー還元 Zn ナノ粒子の作製を行い、分子構造の違いによる生成効率の変化について検討した。いずれのアルコール中においても Zn ナノ粒子の生成反応がみられ、アルコールが ZnO 還元には有用な溶媒であることを確認した。またエタノールを用いた際に最も高い生成効率を示したが、同様に第一級アルコールであるメタノール中では生成効率は低下した。この結果から、ZnO 還元の反応性にはアルコール分子中のメチル基の電子供与性が寄与することが示唆された。今後、粒子径の効果についてさらに定量的な検討を行うとともに、ナノ粒子作製の効率化が必要である。

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所共同利用・共同研究（自由研究課題型 B2-21）の支援を得た。

## 文 献

- 1) K. Ikawa and T. Horiba: Japan Patent No. 258782 (1993).
- 2) Y. Kudo and M. Suzuki: Japan Patent No. 147442 (2006).
- 3) P. Charvin, S. Abanades, F. Lemort and G. Flamant: *Energ. Fuel*, **21** (2007) 2919–2928.
- 4) D. G. Rowe: *Nat. Photonics*, **4** (2010) 64–65.
- 5) T. Yabe, T. Okubo, S. Uchida, K. Yoshida, M. Nakatsuka, T. Funatsu, A. Mabuti, A. Oyama, K. Nakagawa, T. Oishi and K. Daito: *Appl. Phys. Lett.*, **90** (2007) 261120–261122.
- 6) M. S. Mohamed, T. Yabe, C. Baasandash, Y. Sato, Y. Mori, L. Shi-Hua, H. Sato and S. Uchida: *J. Appl. Phys.*, **104** (2008) 113110–113116.
- 7) 佐伯 拓, 谷口誠治, 中村和広, 飯田幸雄: *電気学会論文誌 A*, **135** (2015) 559–564.
- 8) T. Saiki, T. Okada, K. Nakamura, T. Karita, Y. Nishikawa and Y. Iida: *Int. J. Nucl. Energ. Sci.*, **2** (2012) 228–234.
- 9) T. Saiki, S. Uchida, T. Karita, K. Nakamura, Y. Nishikawa, S. Taniguchi and Y. Iida: *Int. J. Sustainable Green Energy*, **3** (2014) 143–149.
- 10) T. Okada, T. Saiki, S. Taniguchi, T. Ueda, K. Nakamura, Y. Nishikawa and Y. Iida: *ISRN Renewable Energy*, **2013** (2013) ID 827681-1-7.
- 11) G. Cohn, D. Starosvetsky, R. Hagiwara, D. D. Macdonald and Y. Ein-Eli: *Electrochem. Commun.*, **11** (2009) 1916–1918.
- 12) 佐伯 拓, 中村啓人, 徳本樹一, 中村和広, 植松 徹: *レーザー研究*, **45** (2017) 364–370.
- 13) A. Henglein: *J. Phys. Chem.*, **97** (1993) 5457–5471.
- 14) M. S. Sibbald, G. humanov and T. M. Cotton: *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 4672–4678.
- 15) M. Kawasaki and N. Nishimura: *J. Phys. Chem. C*, **112** (2008) 15647–15655.
- 16) H. Q. Wang, A. Pyatenko, K. Kawaguchi, X. Y. Li, Z. Swiatkowska-Wackocka and N. Koshizaki: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49** (2010) 6361–6364.
- 17) M. Shoji, K. Miyajima and F. Mafune: *J. Phys. Chem. C*, **112** (2008) 1929–1932.
- 18) H. Zeng, W. Cai, Y. Li, J. Hu and P. Liu: *J. Phys. Chem. B*, **109** (2005) 18260–18266.
- 19) T. Nishi, N. Suzuki, H. Sugiyama, K. Yano and H. Azuma: *J. Photochem. Photobiol., A*, **226** (2011) 64–67.