L-44

液中パルスレーザアブレーションによる Ta 系酸化物微粒子光触媒の生成

Synthesized of the Ta-based oxide fine particles for photocatalyst by pulsed laser ablation in liquid

○海老原 昇平¹, 木川 翔太², 胡桃 聡³, 松田 健一³, 鈴木 薫³⁴ Syohei Ebihara, Syota Kigawa, Satoshi Kurumi, Ken-ichi Matsuda, Kaoru Suzuki

Abstract: We have attempted to generate NaTaO₃ fine particles for photocatalyst by pulsed laser ablation in liquid. At the same time as the fine particle generation, we have tried to improve highly crystalline by using a long pulsed laser. As a result, diameter of the generated fine particles was majority 10 nm and less. The irradiation of 2000 shots improved crystal characteristics of fine particles. High magnification transmission electron microscope (TEM) images showed lattice fringes of 0.39 nm, which were due to Ta_2O_5 or NaTaO₃.

1. 諸言

現在,石油,石炭,天然ガスといった化石燃料の枯 渇、燃焼時に発生する温室効果ガスによる環境汚染が 問題となっている. そこで, 環境にやさしい水素エネ ルギーが注目されている.水素生成法の一つに二酸化 炭素(CO₂)を排出しない酸化チタン(TiO₂)の光触媒 反応を用いた本多 - 藤嶋効果^[1]が知られている. さら に光触媒の中に、助触媒として酸化ニッケル (NiO) を用いて La をドーピングしたタンタル酸ナトリウム (NiO/NaTaO₃: La) は TiO₂よりも高い反応効率を有し ている^[2].光触媒は光が当たることで反応する.そこ で,表面積が増加すれば反応効率が向上するため,微 粒子化させることが求められる. 微粒子化させる方法 の一つに液中パルスレーザアブレーション(Pulsed Laser Ablation: PLA) 法^[3]がある. 一般的に PLA 法で は、パルス幅の短いナノ秒やフェムト秒レーザが用い られているが、今回はパルス幅の長いミリ秒レーザを 用いることで熱的影響による結晶性の向上を目指した. また、液体に純水と塩化ナトリウム水溶液を用いた PLA法によるTaへのNa添加の効果について検討した.

2. 実験方法

Fig.1 に PLA 法の実験装置図を示す. ガラスセル (内 径 10 mm×10 mm) にターゲットとして Ta 金属板 (ニ ラコ製 純度 99.95 % 厚さ 0.1 mm)を 10 mm×10 mm に切り出し,純水 1.0 mlを入れる.そこに,集光させ た Nd: YAG レーザ (東芝: LAY-603 波長 1064 nm パ ルス幅 0.4 mm 周波数 5 Hz)を照射して実験を行った. 実験はレーザエネルギー,照射回数,溶媒の依存性を 求めるために Table 1 の試料を作製した.溶媒は塩化ナ トリウム (NaCl 和光純薬製薬)を純水 1.0 ml に溶解さ せてモル濃度 0.5 mol/1の水溶液を使用した.生成した 微粒子はメッシュ(STEM:フォルムバール PVF-C10)に 1,2 滴,滴下し透過型電子顕微鏡(日本電子: JEM-2000EX)を用いて観察した.



Fig.1 Experimental apparatus of PLA

Sample	Solvent	Laser energy [J]	Irradiation time [times]	Condensing distance [cm]
1	H ₂ O	0.3	990	10
2	H ₂ O	0.7	990	10
3	NaCl aq	0.7	990	12
4	NaCl aq	0.7	2000	12

3. 実験結果

3. 1レーザエネルギーの違いによる実験

Fig. 2 に試料 1, Fig. 3 に試料 2 の TEM 画像を示す. これから測定された粒径分布を Fig. 4 に示す. 試料 1, 2 共に粒径が 5 nm, 6 ~10 nm のものが支配的であっ たが, 試料 2 では粒径の大きい 11 nm 以上のものを多 く確認した. レーザエネルギーを高めると粒径が大き くなる結果となった. 試料 1, 2 それぞれの格子間隔は 0.39 nm を得た. Ta 系化合物の格子定数を Table 2^{[4][5][6]} に示す. 今回の条件では, アブレーションした Ta が溶 媒の O_2 と反応し Ta_2O_5 の微粒子になったことが示唆さ れる.

3.2 照射回数の違いによる実験

Fig. 5 に試料 3, Fig. 6 に試料 4 の TEM 画像を示す.

1: 日大理工・学部・電気 2: 日大理工・院(前)・電気 3: 日大理工・教員・電気 4: 日大・材料創造・先端材料センター



Fig. 2 TEM Image sample 1 (a) magnification of 100k (b) enlarged picture



Fig. 3 TEM Image sample 2 (a) magnification of 100k (b) enlarged picture



Fig. 4 A frequency of fine-particles diameters

motorial	Cell parameters			
materiai	a [nm]	b [nm]	c [nm]	
Та	0.3308	0.3308	0.3308	
Ta ₂ O ₅	3.5961	0.381	0.381	
NaTaO ₃	0.3886	0.3886	0.3886	

Table 2 Material data

どちらも数 nm~数十 nm の微粒子を観測した. 試料 3 より試料 4 の方が格子縞を多く観測した. これは, 噴 出した微粒子が後続のレーザに曝される回数が増える ことでレーザの熱的要因により結晶性が向上したと考 えられる. 格子間隔は 0.39 nm を得た. 今回の条件で は, アブレーションした Ta が溶媒の $O_2 や$ Na と反応し Ta₂ $O_5 や$ NaTaO₃ の微粒子となったと考えられる.

4. 結論

微粒子化することで表面積を増加させ光触媒反応の 効率を上昇させるために液中パルスレーザアブレーシ ョン法を用いて実験を行った.今回は光触媒の中でも 高い光触媒反応を示す NaTaO₃に注目した.結果より, レーザエネルギー0.3 J, 0.7 J で粒径が 5 nm, 6~10 nm の微粒子を得た.照射回数を 2000 回に増やすと微粒子 の結晶性が良くなった.微粒子の格子間隔を測定した



Fig. 5 TEM Image sample 3 (a) magnification of 100k (b) enlarged picture



Fig. 6 TEM Image sample 4 (a) magnification of 100k (b) enlarged picture

結果, 0.39 nm となり NaTaO₃ あるいは Ta₂O₅の微粒子 の生成に成功した.

5. 謝辞

本研究の一部は,文部科学省委託事業ナノテクノロジ ープラットフォーム(プロジェクト番号 12024046)の 支援を受けて実施されました.

- 6. 参考文献
- A. Fujisima and K. Honda: "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode", Nature, Vol. 238, pp. 37-38, (1972).
- [2] Hiroshi Onishi: "Surface Science of NaTaO₃ Photocatalysts",表面科学, Vol. 32, No. 2, pp.88-92, (2011).
- [3] 石原,相良,胡桃,松田,鈴木:「二次レーザ支援 エタノール中パルスレーザーアブレーション法に よる鉄ナノ構造体の結晶化」,電気学会論文誌 C, Vol. 135 No.9, pp.1060-1065, (2015).
- [4] Vavilova, V. V., L. N. Galkin, and M. V. Glazov: "Stabilization by Rapid Quenching of the Phase Having delta-Mn Structure in the Rhenium--Tantalum System.", Dokl. Phys. Chem, Vol. 300, No. 4, pp. 531-534, (1988).
- [5] N.C. Stephenson, R.S. Roth: "The crystal structure of the high temperature form of Ta2O5", Journal of Solid State Chemistry, Vol.3, pp.145-153, (1971).
- [6] Fedorov, N. F., Mel'nikova, O. V., Pivovarova, A. P., Vladimirskaya, L. E., Starkova, N. V., & Polevaya, I. E.: "MM'O 3-LaM'O 4(M= Li, Na; M'= Nb, Ta) SYSTEMS.", Inorg. Mater, Vol. 25, No. 3, pp.416-418 (1989)