

## 液中 PLA 法による光触媒の微粒子生成

## Synthesis of light catalytic fine particles by pulsed-laser ablation in liquid

山下真征<sup>1</sup>, 谷内貴<sup>1</sup>, 海谷柊<sup>2</sup>, 胡桃聡<sup>3</sup>, 松田健一<sup>3</sup>, 鈴木薫<sup>3, 4</sup>Masayuki Yamashita<sup>1</sup>, Takashi Taniuchi<sup>1</sup>, Shu Kaiya<sup>2</sup>, Satoshi Kurumi<sup>3</sup>, Ken-ichi Matsuda<sup>3</sup>, Kaoru Suzuki<sup>3, 4</sup>

Abstract: Our research attempted to synthesis SrTiO<sub>3</sub> for improving photocatalysts. We doped Sr in Ti by pulsed laser ablation in SrCl<sub>2</sub> aqueous solution. Ellipse shape oblong particles (average diameter: 2.5 μm) and globular shape particles (average diameter: 1 μm), that show the SrTiO<sub>3</sub> by X-ray diffraction pattern, were synthesised.

## 1. 研究背景

現在、排気ガスなどに含まれている窒素酸化物が高い排出量を示しており、世界的な問題になっている。空気中の窒素酸化物を無害化することができる物質として光触媒が挙げられるが、反応効率が低く、主な反応波長は紫外光領域である<sup>[1]</sup>。本研究では反応効率の向上を目的として、微粒子化による表面積の増加に着目した。目標となる光触媒の微粒子化技術として、液中でのパルスレーザーアブレーション (Pulsed Laser Ablation: PLA) 法が挙げられる。液中の金属へ集光したレーザを連続照射することで、ターゲットから放出されるアブレーションプラズマを液体中で発生させ、周囲の溶媒分子で急激に冷却し微粒子生成を行なう液中 PLA 法を利用し、液中に対流させた微粒子の回収を目的とする。アブレーションを引き起こすレーザ光源にはナノ秒パルスレーザを使用した。さらに今回、溶媒として SrCl<sub>2</sub> を用いてターゲットである Ti に Sr をドーピングさせることにより可視光領域での反応が認められる SrTiO<sub>3</sub> の生成を試みた。

## 2. 実験方法

## 2-1. 微粒子生成

Fig. 1 に液中 PLA 法の実験装置概略図を示す。石英セル内にターゲットとなる Ti 板を 10 mm 四方に切り出したものを設置した。溶媒として純水に SrCl<sub>2</sub> 粉末を 1 wt% 混ぜた水溶液を 10 cm<sup>3</sup> 満たす。この溶媒に集光したパルスレーザを連続照射することで微粒子を生成する。アブレーション光源には繰り返し周波数: 10 Hz に設定した Nd:YAG レーザ (LOTIS TII, LS-2147, 出力: 0.18 J, 繰り返し周波数: 10 Hz, 波長: 355 nm, スポット径: 0.45 mm) を用い、10 min 照射した。

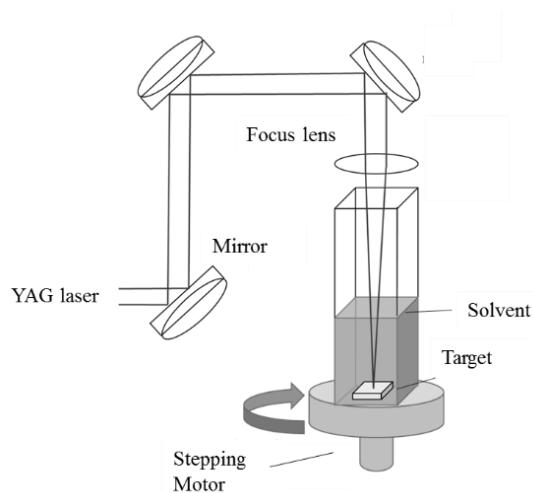


Figure 1. Schematic drawing of the experiment apparatus

## 2-2. 走査型電子顕微鏡

シリコン基板上にアブレーション後の試料溶液を滴下し、ヒータを用いて加熱し 30 min 乾燥させ、基板上に付着させる。これを走査型電子顕微鏡 (SEM, 日本電子, JSM-7001F) によって粒子の形状や粒径の評価を行った。

## 2-3. SEM-EDX による元素分析

走査型電子顕微鏡に装備されたエネルギー分散型 X 線分光装置 (SEM-EDX) によって元素分析を行った。

## 2-4. X 線回折分析

シリコン基板上にアブレーション後の試料溶液を滴下し、ヒータを用いて加熱し微粒子を付着させる。これを X 線回折分析 XRD (Rigaku, RINT2000) によって結晶性の評価を行なった。

1:日大理工・学部・電気, 2:日大理工・院・電気 (前), 3:日大理工・教員・電気, 4:先端材料科学・材料創造研究センター

### 3. 実験結果

#### 3-1. SEM 測定結果

Fig. 2 は作製試料の SEM 像である. 平均粒径  $2.5\mu\text{m}$  の楕円形の粒子が生成された. また, Fig.3 のように針状粒子の凝集体 (#001) や, 平均粒径が  $1.0\mu\text{m}$  の球状粒子 (#003) が確認された.

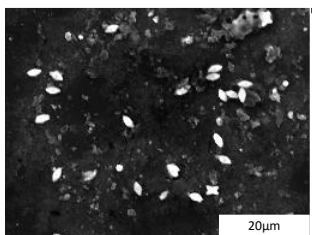


Figure2. SEM image1

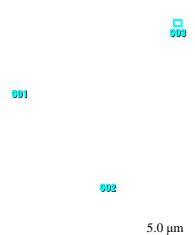


Figure3. SEM image2

#### 3-2. SEM-EDX 測定結果

Fig. 3 よりそれぞれの生成粒子の SEM-EDX による元素スペクトル分析結果を示す. (#001) は Sr のピーク値が, (#003) は Ti のピーク値が高い値を示した. (#002) は Sr と Ti のピーク値が両方平均的な値となった. 以上より (#001) からは Sr, (#002) からは Sr と Ti, (#003) からは Ti の存在がそれぞれ示唆された.

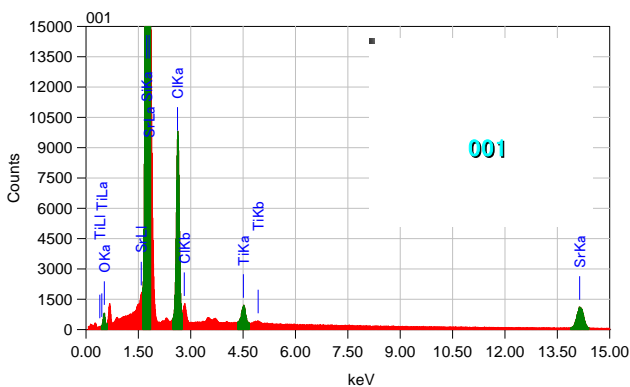


Figure4. EDX elemental spectral analysis sample1

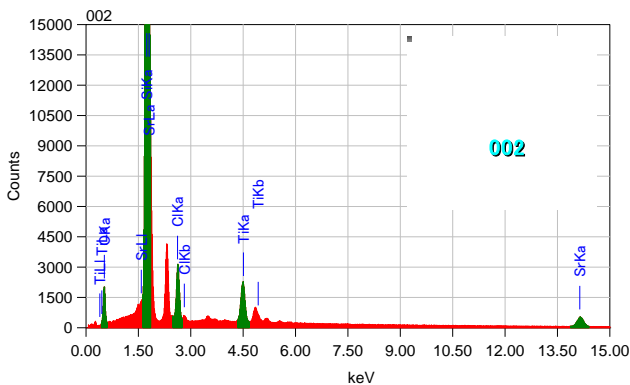


Figure5. EDX elemental spectral analysis sample2

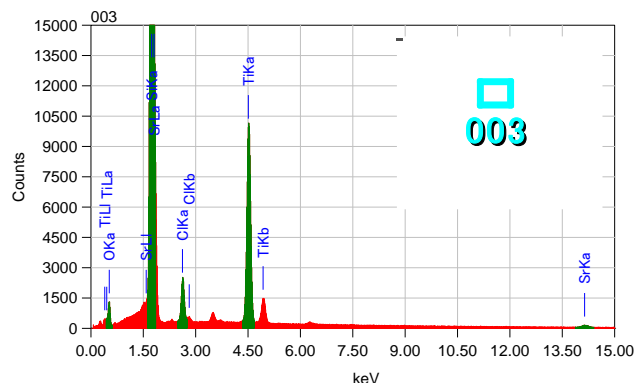


Figure6. EDX elemental spectral analysis sample3

#### 3-3. XRD 測定結果

Fig. 7 は付着させた微粒子の XRD 測定結果である.  $57.38^\circ$  付近では  $\text{TiO}_2$  (022) 面のピークが確認できる. またターゲットである Ti と溶媒である  $\text{SrCl}_2$  との化学反応により  $45.84^\circ$  付近には  $\text{SrTiO}_3$  (002) のピークが確認できた.

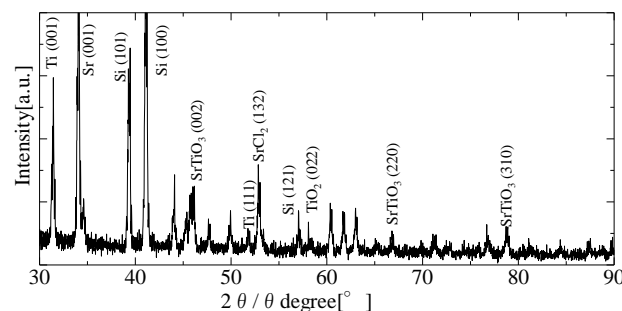


Figure7. XRD Target

### 4. まとめ

本研究ではナノ秒パルス YAG レーザを用いて, 液中 PLA 法にて微粒子の生成を行なった. SEM により楕円型や丸みを帯びた形状の微粒子が生成された. EDX を使用し,  $4.5\text{ eV}$  に Ti,  $14.2\text{ eV}$  には Sr とみられるピークを確認した. また, XRD により付着試料から得られたスペクトルが規定値と近いピークを確認できたため, 生成された微粒子が  $\text{SrTiO}_3$  だということが示唆された.

### 5. 参考文献

[1] A. Fujishima and K.Honda:”Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode”,Nature, 238,37-38,(1972)