法政大学学術機関リポジトリ HOSEI UNIVERSITY REPOSITORY

PDF issue: 2025-05-09

水中レーザーアブレーションによるTiO2ナノ 粒子の合成

WATANABE, Asuka / 渡部, 明日香

(出版者 / Publisher)
法政大学大学院理工学・工学研究科
(雑誌名 / Journal or Publication Title)
法政大学大学院紀要.理工学・工学研究科編
(巻 / Volume)
56
(開始ページ / Start Page)
1
(終了ページ / End Page)
2
(発行年 / Year)
2015-03-24
(URL)
https://doi.org/10.15002/00011412

水溶液中のレーザーアブレーションによる Ti 0_2 ナノ粒子の合成

SYNTHESIS OF TITANIUM OXIDE NANOPARTICLES BY LASER ABLATION IN AQUEOUS SOLUTION

渡部明日香 Asuka WATANABE 指導教員 石垣隆正

法政大学大学院理工学研究科応用化学専攻修士課程

Crystalline TiO₂ nanoparticles were synthesized in water containing H_2O_2 , and anatase were synthesized by laser ablation in liquid. Particles synthesized in water containing high concentration, >5wt%, of H_2O_2 were well dispersed, while those synthesized in water containing low concentration, <2wt%, of H_2O_2 were agglomerated. Prepared nanoparticles in water containing H_2O_2 included anatase phase, although those in ultrapure water were composed of pure rutile.

Key Words : nanoparticle, laser ablation in liquid, TiO_2 .

1. 緒言

ナノ粒子は、量子サイズ効果によって特異な光学特性・ 化学反応性・電気特性を示すため、新しい機能を有する構 造体として研究が進められている。

本研究では、ナノ粒子の合成方法として比較的簡便な液 相レーザーアブレーション法に注目した^[1]。液相レーザー アブレーション法では、水溶液中のターゲットにレーザー 光を集光照射することにより、高温・高圧のプラズマ状態 を発生させる。プルーム中で、エネルギーを受けて蒸発し たターゲット材が凝縮して核となり、周囲の溶液により急 冷されることでナノ粒子が合成される。

酸化チタン(TiO₂)の代表的な多形としてルチル(Rutile)、 アナターゼ(Anatase)、ブルカイト(Brookite)の3種の結 晶相があり、ルチル型は高い可視光透過性と紫外光遮蔽性、 アナターゼ型は高い光触媒活性という異なる特性を示す。 従って、TiO₂の応用には、相選択が重要である。

これまでの研究から、ターゲットに TiO₂ 焼結体を用い て水溶液中で合成した場合、ルチル型 TiO₂ ナノ粒子が得 られた^[2]。粒子合成が行われるプラズマプルーム内は低酸 素分圧領域となっており、結晶中に酸素空孔の多い粒子が 生成する。このような反応雰囲気下で粒成長したために酸 素空孔受容性が高いルチル型 TiO₂ が生成されたものと考 えられる。結晶中の酸素空孔を埋めることにより、アナタ ーゼ型 TiO₂粒子の生成が期待される。

本研究では溶液中に過酸化水素(H2O2)を添加すること により酸素分圧を上昇させ、アナターゼ型 TiO2 ナノ粒子 を合成し、H2O2 添加量と分散性、生成相の関係を調べた。

2. 実験方法

レーザーアブレーション装置の模式図を図1に示す。照 射レーザーに出力130 mWのNd:YAGレーザー(波長: 1064 nm、パルス幅:6 nsec、繰り返し周波数:10 Hz、 エネルギー密度:16 J/cm²)を用いた。ターゲットはルチ ル型TiO₂粉末の焼結体とした。ターゲットをビーカー(20 ml)の底に固定し、ターゲット表面からの高さが10 mm になるように超純水および濃度調整を行ったH₂O₂水溶液 を注いだ。その後、レーザー光を1時間照射し、アブレ ーションを行ってTiO₂粒子を合成した。合成したTiO₂粒 子は、透過型電子顕微鏡(TEM)観察、紫外可視(UV-vis)分 光分析による粒子生成量の評価、ゼータ電位測定による粒 子表面特性の評価、粉末X線回析(XRD)による形状・分散 性・結晶相の評価を行った。またTEM写真から粒子を数 えることで平均粒径を算出した。





3. 実験結果

合成した粒子の TEM 写真を図2に示す。超純水中で合成した粒子はすべて球状ナノ粒子であり、一次粒子が明瞭にみられた。超純水及び0.5wt%、1wt%H₂O₂水溶液中で合成した粒子は凝集していたが、H₂O₂添加量が増加すると粒子の分散性は高くなり、粒径の減少がみられた。



図3. 合成した粒子の生成量評価

合成後に得られたコロイド溶液の UV-vis 測定より相対 的な粒子生成量の評価を行った。結果を図3に示す。H₂O₂ 添加量の増加に伴い粒子生成量が減少した。したがって、 プラズマプルーム内の粒子密度が小さくなり、クラスター の不均一粒成長が抑制されるため、生成する粒子径が低下 したと考えられる。

ゼータ電位測定結果を図4に示す。ゼータ電位は粒子表 面の電位を示し、粒子の分散性の指標として用いられる。 無機酸化物粒子のゼータ電位は、溶液のpHにより大きく 異なる値を示す。そこで、合成した TiO₂ ナノ粒子のゼー タ電位を測定し、その値と TEM 写真から粒子の分散性に ついて考察する。TiO₂ ナノ粒子のゼータ電位は、溶液の pH が 6 より小さい酸性領域では正の値をとり、塩基性領 域では負の値を示した^[2]。超純水及び H₂O₂ 水溶液中で合 成した TiO₂ ナノ粒子のゼータ電位は全ての条件で負の値 を示した。これは、レーザーアブレーションによって引き 起こされた H₂O₂の解離反応が要因だと考えた。H₂O₂の解 離反応は以下の反応式で示される。

$H_2O_2 \leftrightarrow HO_2^- + H^+$

この反応で発生する HO₂が TiO₂粒子表面に吸着するため、 TiO₂ナノ粒子表面は負に帯電し粒子間に静電的反発力が



はたらき、一次粒子が明確に確認できる程度に分散したものと考えられる。

合成した粒子の XRD 結果を図 5 に示す。超純水中で合成した粒子はルチル型 TiO₂単相であり、 H_2O_2 水溶液中で合成した粒子はルチル型 TiO₂のほかアナターゼ型 TiO₂が 生成した。また、2 種類の未知相も含まれていた。 H_2O_2 添加量の増加に伴い、アナターゼ型 TiO₂ピークが増大した。

4. 結言

 H_2O_2 水溶液中で合成した粒子は H_2O_2 添加量の増加に伴い、分散性は高くなり、粒径が減少した。超純水中で合成した粒子はルチル型 TiO_2 の単相であり、 H_2O_2 水溶液中で合成した粒子はルチル型 TiO_2 のほかアナターゼ型 TiO_2 と未知相を含んだ。以上より、 H_2O_2 添加による酸素空孔生成抑制効果が認められた。

参考文献

[1] G. W. Yang, Prog. Mater. Sci. 53 (2007) 648-698.

[2]渡部明日香、2012 年度法政大学生命科学部環境応用化 学科卒業論文 (2013).