

## 水中レーザーアブレーション法によるMn添加TiO<sub>2</sub>ナノ粒子の合成

金丸, 峻士 / KANEMARU, Takashi

---

(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 / 法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編

(巻 / Volume)

58

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

2

(発行年 / Year)

2017-03-31

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00014137>

# 水中レーザーアブレーション法による Mn 添加 TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の合成

## SYNTHESIZE OF Mn DOPED TiO<sub>2</sub> NANOPARTICLES BY LASER ABLATION IN AQUEOUS SOLUTIONS

金丸 峻士

Takashi KANEMARU

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 TiO<sub>2</sub> nanoparticles(NPs) were synthesized by laser ablation in water and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aqueous solutions. Rutile NPs were prepared in pure water. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> addition increased the oxygen partial pressure in a gas phase of nucleation stage, and induced anatase formation. While Mn doping suppressed formation of anatase phase. This caused by substitution of Mn which has lower valence than Ti<sup>4+</sup> and resultant increase of oxygen vacancy concentration. NPs synthesized in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aqueous from non-doped target were well dispersed, while from Mn-doped target mesh shaped structures were formed. Zeta-potential of suspensions containing these NPs show relatively large negative values.

**Key Words** : nanoparticles, TiO<sub>2</sub>, morphology

### 1. 緒言

酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)は代表的な多形としてルチル、アナターゼ、ブルカイトの3種の多形を持つ。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し、TiO<sub>2</sub>の応用には、相選択が重要である。

本研究では、ナノ粒子の合成方法として比較的簡便な水中レーザーアブレーション法に注目した。水中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。ブルーム中で、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。したがって本手法は、粒子の合成過程において、気相プロセスから液相プロセスへ変化する特異な合成法と位置づけられる。

水溶液プロセス合成では、溶液のpHや変化させることや添加物を加えることで、生成粒子の分散・凝集状態とともに、生成相の選択性制御が可能である。

TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を水中のレーザーアブレーションで合成した場合、核生成時の雰囲気酸素分圧が低いため酸素空孔受容性が高いルチル型 TiO<sub>2</sub> が生成した。さらに超純水中に過酸化水素(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)を添加することでアナターゼ型 TiO<sub>2</sub> ナノ粒子が得られた<sup>[1]</sup>。これは水溶液中の酸素分圧の上昇により、結晶中の酸素欠陥生成が抑制されたためである。さらに、TiO<sub>2</sub> 格子中に Ti<sup>4+</sup> と価数の異なる陽イオンを添加

すると、電荷補償により格子欠陥の種類・濃度が変化し、生成相の選択性に影響を与える。

本研究では、水中レーザーアブレーション法により、超純水および H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を添加した溶液中において、複数の価数を取る Mn をドーブした TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の合成を行い、粒子形態および生成相を調べた。

### 2. 実験方法

照射レーザーには出力 230 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/cm<sup>2</sup>)を用いた。ターゲット焼結体は、ゾルゲル法で合成した Mn 添加 TiO<sub>2</sub> 粉末(Mn 濃度: 0~0.5 mol%)を 200 kgf で圧粉・成形した後、1500°C で焼結し作製した。ターゲットをビーカー(20 ml)の底に固定し、超純水または 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を添加した水溶液(1~10 wt.%)をターゲット表面から 10 mm になるように注いだ。その後、レーザー光を 1 時間照射し、Mn 未添加および Mn 添加 TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を合成した。

合成した粒子は、粉末 X 線回析 (XRD) 測定より構成相、ラマン散乱スペクトル測定により酸素空孔濃度、透過型電子顕微鏡 (TEM) により形態・分散性、ゼータ電位測定により粒子の表面電位の評価を行った。

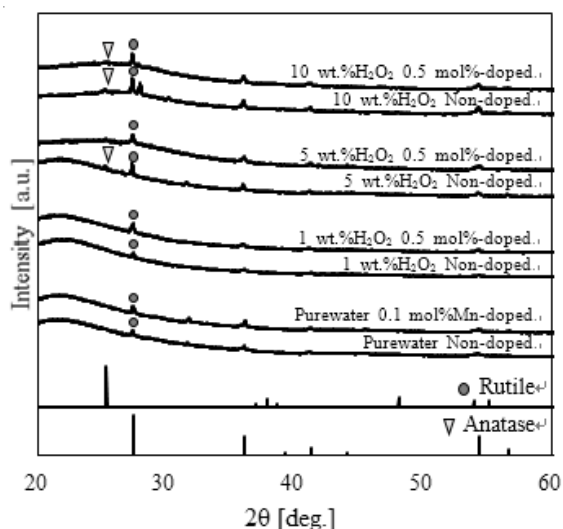


Fig. 1 合成した粒子の構成相

### 3. 結果と考察

合成した粒子の XRD パターンを Fig.1 に示す。純水中で合成した粒子は Mn 添加量にかかわらず、すべてルチル型 TiO<sub>2</sub> が得られた。粒子合成が行われるプラズマ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 TiO<sub>2</sub> が生成した<sup>[2]</sup>。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 添加溶液中で合成した粒子は Non-doped TiO<sub>2</sub> 焼結体からは H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 添加量 5 wt.% 以上でアナターゼ型 TiO<sub>2</sub> が得られた。一方、Mn-doped TiO<sub>2</sub> 焼結体からは H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 添加量 10 wt.% でアナターゼ型 TiO<sub>2</sub> が得られ、Mn 添加によりアナターゼ型 TiO<sub>2</sub> の生成が阻害された。Fig.2 にラマン散乱スペクトル測定得た、ルチル (E<sub>g</sub>) のピーク位置を示す。定比組成 TiO<sub>2</sub> のルチル (E<sub>g</sub>) は 449 cm<sup>-1</sup> にピークをもち、酸素空孔が生成すると高波数側へシフトする。いずれの条件で合成した粒子も定比組成の TiO<sub>2</sub> のピーク位置から高波数側へシフトしており、酸素欠損型の TiO<sub>2</sub> であった。また H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の添加量を増加するに連れて低波数側へピークシフトを示し、酸素空孔の生成が抑制された。Mn 添加試料は未添加試料に比べて酸素空孔濃度が高い傾向にあった。これは TiO<sub>2</sub> 結晶中の Ti<sup>4+</sup>サイトに 4 価よりも価数の低い Mn が固溶したことで、酸素空孔が生成したことを示唆している。また、この酸素空孔がルチル型 TiO<sub>2</sub> の生成を促進したと考えられる。

各条件で合成した粒子の TEM 像を Fig.1 に示す。Non-doped TiO<sub>2</sub> 焼結体から純水中で合成した粒子は、球状粒子が凝集していた。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 添加量が増加することで粒径が減少していき、分散性が向上した。Mn-doped 焼結体から合成した粒子は非晶質の不定形粒子が多く見られた。これは 2 価あるいは 3 価の Mn のイオン半径が Ti<sup>4+</sup>よりも大きく、TiO<sub>2</sub> の結晶化を阻害したためだと考えられる。超純水および H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1~5 wt.% 添加溶液中では球状粒子と不定形粒子が凝集して見られたが、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10 wt.% では球状粒子の間を不定形粒子が繋いだ網目状の形態を形成した。

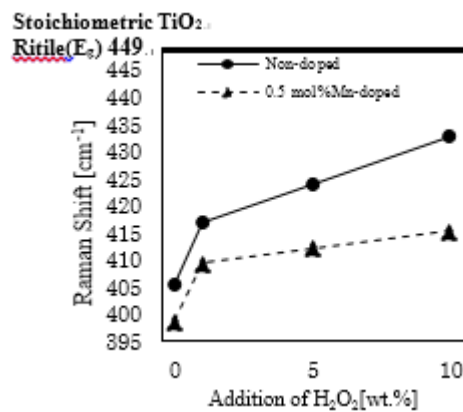


Fig. 2 ルチル (E<sub>g</sub>) のラマンピーク位置

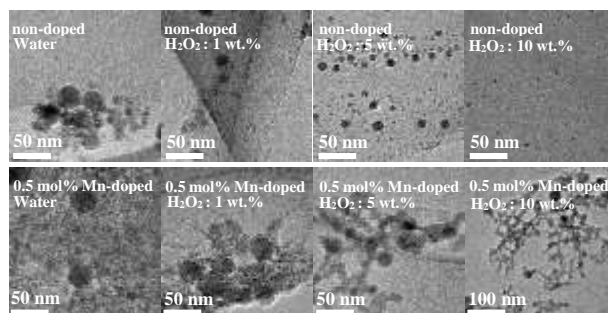


Fig. 3 合成した粒子の形態変化

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 添加溶液中で合成した試料の溶液 pH は、合成後に酸性側へ変化していた。このことから H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> はレーザーアブレーションにより、次式で表される解離反応が誘起されると考えられる。



また、粒子の表面電位は大きい負の値を示していた。このことから H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 添加溶液中で合成した粒子は (1) 式の HO<sub>2</sub> が選択的にクラスター及び粒子表面に吸着したためである。したがって Non-doped TiO<sub>2</sub> 焼結体から合成した粒子は、吸着したイオンによる静電的反発によって生成した粒子の粒径が減少し、分散性が向上した。一方、Mn-doped TiO<sub>2</sub> 焼結体から合成した粒子は、凝集した不定形粒子が同じく静電的反発によって網目状の形態を形成したと考えられる。

### 4. 結言

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 添加溶液中で合成した Mn ドープ TiO<sub>2</sub> 粒子は、Ti<sup>4+</sup> よりも価数の低い Mn が固溶したことで酸素空孔濃度が増加し、ルチル型 TiO<sub>2</sub> の生成を促進した。粒子の形態は、Mn による TiO<sub>2</sub> 結晶化の阻害により不定形粒子が増加し、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10wt.% 添加溶液中では網目状を形成した。

### 参考文献

- [1] 渡部明日香、2014 年度法政大学大学院理工学研究科 応用化学専攻修士論文 (2015) .
- [2] X. H. Wang, T. Ishigaki et al., J. Am. Chem. Soc., 127, 10982 (2005) .