

## 水熱法によるタンタル酸アルカリ光触媒微粒子の合成

日大生産工(院) ○ 蜂谷徳子, 日大生産工 陶究・田中智・日秋俊彦  
日大総研大学院(院) 佐藤敏幸, 日大総研大学院 中村暁子, 産総研 林拓道

【1.緒言】光触媒とは、太陽などの光照射を受けて発生した高エネルギーを、有害物質などの対象物質に与えて分解・無害化する機能を持つ触媒である。その作用原理は半導体機構に基づいており、電子の還元力と正孔の酸化力によって、触媒反応を誘起するものである。

光触媒の用途は、有害物の分解・無害化だけでなく、水の分解による水素生成など多岐に渡り、多機能な上に劣化しにくいという点で、光エネルギー変換技術の一つとして期待されている。近年、酸化チタン系と比較して、高光触媒活性を示す酸化タンタル( $Ta_2O_5$ )系金属酸化物に注目が集まっている。特に、タンタル酸アルカリ( $ATaO_3$ )に着目すると、 $LiTaO_3 > NaTaO_3 \gg KTaO_3$ の順に活性が増大することが知られている。<sup>1)</sup>

我々は、現行の固相法と比較して、原理的に粒径の制御性に優れ、環境調和型の合成法でもある水熱法により  $ATaO_3$  ナノ微粒子の単一相合成を目的とし検討を進めている。

本研究では、溶解度計算に基づき実験環境を把握するとともに、高光触媒活性を示すペロブスカイト型の  $LiTaO_3$  のナノサイズ微粒子の単一相合成を最終目的として合成実験を行い、アルカリ金属種、アルカリ濃度、反応時間および反応温度が、生成物の粒径、結晶構造、比表面積、光触媒能に及ぼす影響を検討した。

【2.溶解度計算】図1に、一例として  $100\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $0.1\text{ MPa}$ 、 $Ta_2O_5$  および  $NaOH$  (or  $HCl$ ) 共存下で、関与する反応平衡を考慮し、平衡定数、活量係数、電荷収支、物質収支式からなる非線形連立方程式を解くことにより算出した各化学種の平衡濃度

を示す。<sup>2)</sup> 図より  $NaTaO_3$  の単一相合成には一定濃度以上の  $NaOH$  の添加が不可欠であることが分かる。また、 $LiOH$  や  $KOH$  を用いた系においても結果の顕著な差異は見られなかった。なお、 $100\text{ }^\circ\text{C}$  以上では計算に必要な  $ATaO_3(s)$  の物性値の信頼性が著しく低下するため計算は行なっていないものの、 $200\text{ }^\circ\text{C}$  程度までであれば水の物性の変化が僅少なため同様の傾向になると推察する。

【3.実験】実験にはテフロン内筒型高温高压用回分式反応器(内容積  $50\text{ cm}^3$ )を用いた。 $Ta_2O_5$  および水酸化アルカリ( $AOH$ ,  $A=Li, Na, K$ )を所定濃度となるよう反応器に仕込み、加熱器内に設置後、所定温度まで昇温し水熱反応を行った。なお、仕込み量  $25\text{ cm}^3$ 、 $Ta_2O_5$  濃度  $0.0905\text{ mol/kg}$ 、 $AOH$  濃度  $1.75 - 14.0\text{ mol/kg}$ 、反応時間  $1 - 4\text{ h}$ 、反応温度  $110 - 145\text{ }^\circ\text{C}$  とした。反応は、所定時間経過後、反応器を冷水浴に浸すことで停止させた。ろ過および乾燥後の回収粒子は XRD により結晶相の同定を行うとともに、BET 比表面積の測定、SEM 観察を行った。また、合成した粒子を用いてメタノール水溶液中で紫外線照射下による水素生成速度( $\text{mol/h}$ )を測定し光触媒能を評価した。

なお、アルカリ金属として  $K$  を用いた系では最初に中間生成物であるパイロクロア相の  $KTa_2O_5(OH)$  が生成し、その後、光触媒能を示すペロブスカイト相の  $KTaO_3$  が生成すると言われている。<sup>3)</sup>

【4.結果と考察】図2に異なるアルカリ水酸化物を用いて  $145\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $4\text{ h}$ 、 $AOH\ 7\text{ mol/kg}$  で合成した生成物の XRD パターンを示す。 $NaOH$  を用いた場合は、上記計算による予想と生成物は一致し、

---

Hydrothermal Synthesis of Alkali Tantalate Nanoparticles for Photocatalytic Application

Noriko HACHIYA, Kiwamu SUE, Satoshi TANAKA, Toshihiko HIAKI,  
Toshiyuki SATO, Akiko KAWAI-NAKAMURA and Hiromichi HAYASHI

NaTaO<sub>3</sub>が単一相で生成した。一方、LiOHやKOHを用いた場合は、原料Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の残存やKTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)の生成も確認された。ただし、KOHの場合は、反応時間の経過によりKTaO<sub>3</sub>が主生成物となる傾向が確認された。KOHを用いた系で実験結果と計算結果が一致しなかった理由は、固相としてKTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)を考慮していないことに加えて、あくまで平衡論に基づく解析であり、詳細な機構解明には、加えて速度論の視点から検討が不可欠であることを示唆している。

図3に145℃、4h、7mol/kgで合成したNaTaO<sub>3</sub>のSEM像を示す。原料であるTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>は粒径約400nmの比較的球状の粒子であったのに対し、生成物は立方晶型の粒径約300nmの粒子であった。また、SEM観察から高温ほど結晶性がよく、高濃度のアルカリ環境ほど輪郭が不鮮明となり表面の溶解・再析出、凝集成長の進行が示唆された。また、高温・短時間ほど比表面積が増大する傾向がみられた。これは高温ほど水熱反応が速く高結晶性のATaO<sub>3</sub>粒子が得られるものの、反応時間の経過とともに生成粒子が再溶解・再析出により成長したためと考えている。

また、NaOHおよびKOHを用いて同条件で合成した生成物の光触媒試験の結果、水素生成速度を比較すると、それぞれ、 $0.570 \times 10^{-5}$  mol/h および  $0.041 \times 10^{-5}$  mol/h であり、NaOHを用いた場合は1桁程度も高い値となった。この差異は、NaTaO<sub>3</sub>とKTaO<sub>3</sub>自体の光触媒能の差異に加えて、KOHを用いた場合には光触媒能を示さないKTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)も混相として共存していることに起因すると考えている。

【5.結言】水熱法によるタンタル酸アルカリ光触媒の合成を行い、原料アルカリにNaOHを用いることでペロブスカイト相のNaTaO<sub>3</sub>を単一相で合成することに成功し、高い光触媒活性を示すことを確認した。今後は、ペロブスカイト相の生成機構の検討と並行して、更に高温域を利用し、反応の高速化、低アルカリ濃度での合成、更には、原理的に最も高い光触媒活性を示すLiTaO<sub>3</sub>の合成およびそのナノサイズ化を目指す予定である。

【6.文献】1) H. Kato, A. Kudo, *J. Phys. Chem. B*, 105, 4285(2001). 2) OLI software V-2.2 (OLI engine+CPS module), OLI Systems Inc., Morris Plains, NJ, 2001. 3) G. K. L. Goh, S. M. Haile, C. G. Levi, F. F. Lange, *J. Mater. Res.*, 17(12), 3168(2002).

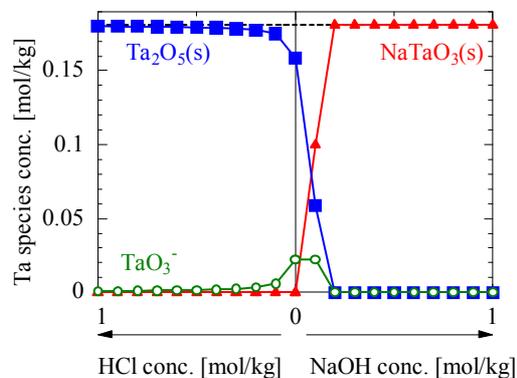


図1.主化学種濃度の計算値  
(100℃, 0.1 MPa, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:0.0905 mol/kg)

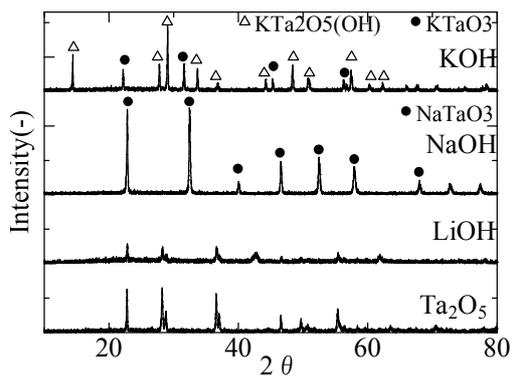


図2. 生成物のXRDパターン  
(145℃, 4h, AOH 7 mol/kg)

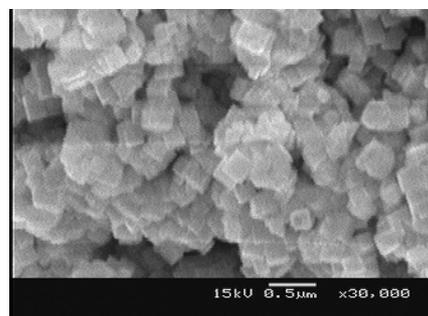


図3. 生成物のSEM像  
(145℃, 4h, NaOH 7 mol/kg)

【謝辞】本研究は、文部科学省学術フロンティア推進事業補助金の支援および、会田桂子氏の協力により遂行できましたことに、感謝致します。