

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正孔の酸化力により、有害物質などを分解・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、バンドギャップ以上の光の励起により電荷分離が生じ、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タンタル系金属酸化物に注目が集まっている。光触媒反応は表面反応であるため、比表面積つまり粒径の制御が高光触媒活性発現の上で重要な因子となる。加えて、タンタル酸アルカリ $ATaO_3$ ($A=Li,Na,K$) に着目すると、活性は $KTaO_3 < NaTaO_3 < LiTaO_3$ の順に増大する。¹⁾ 我々は、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流通式超臨界水熱法による $ATaO_3$ ナノ粒子の単一相合成を目的として研究を進めている。

本研究では、アルカリ金属種および原料溶液中の溶媒種を操作因子とし、生成物の結晶相、粒径、結晶形態に及ぼす影響を検討した。

【2.実験】実験には、流通式超臨界水熱合成装置を用いた。流量 10 g/min で $TaCl_5$ 溶液(溶媒:メタノール(MeOH)またはエタノール(EtOH))を送液し、同流量で送液したアルカリ

水酸化物(AOH)溶液(溶媒:MeOH, EtOH, H_2O)と内径 0.3 mm の T 字型継手内にて室温で混合した。この混合液を、別ラインから 80g/min で送液した加熱水と、原料液混合部と同型の T 字型継手内にて混合し、急速昇温させ反応を開始させた。溶液は、反応温度に保温した反応管内を通過し、直後に直接冷却水で急冷し、間接冷却により室温まで冷却した。反応液はスラリとして回収し、ろ過により生成物を分離して、乾燥させた。反応管内での $TaCl_5$, AOH の濃度はそれぞれ 0.01 mol/kg, 0.05 mol/kg である。なお $TaCl_5$ の室温での加水分解抑制のために溶媒として MeOH および EtOH を用いた。反応温度は 400 °C, 圧力は 30 MPa, 反応時間は 1 s とした。生成物の観察を TEM により、相同定および結晶子径の算出を XRD によりそれぞれ行った。さらに、窒素吸着法を用いて比表面積を測定し、最終的な光触媒活性は、紫外光照射下における H_2O -MeOH 溶液の分解により生成した水素の生成速度で評価した。

【3.結果と考察】表 1 に実験条件および結果を、図 1 に生成物の XRD 結果を、図 2 に TEM 像をそれぞれ示す。まず、 $TaCl_5$ および NaOH の EtOH 溶液(Run 2)を用いた場合、光触媒活性を示す $NaTaO_3$ の単一相が得られた。また、溶媒を MeOH とした場合(Run 1)でも、 $NaTaO_3$ の単一相が得られた。アルカリ溶液の溶媒に H_2O を用いた時は、NaOH を用いた場合(Run 6), 主生成物である $NaTaO_3$ と未同定の副生成

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

物が生成した。一方、LiOH (Run 8)や KOH (Run 7)を用いた場合は、白色固体は生成したものの、XRDの結果から顕著なピークは確認できなかった。この理由については現在検討中である。更に、NaOH 溶液として濃度の異なる EtOH と H₂O の混合溶液を溶媒として用いた実験(Runs 2-5)では、H₂O の割合が多いほど、結晶性が良好になったが、副生成物が生成する傾向を示した。なお、この副生成物を含む NaTaO₃ 粉末を 600 °C で 3 h か焼したところ、NaTaO₃ のピーク強度が増加し、副生成物のピークが減少した。中間体のパイロクロア相の可能性もあり、同定を進めている。

図 2 に示した TEM 観察の結果のように、生成物の粒径は 5~20 nm 程度であり、結晶子径とほぼ一致したため、生成物は単結晶粒子と考えている。また、MeOH, EtOH, H₂O の順に XRD のピーク強度が増加しているのは、結晶子径から判断して粒子成長に起因していると考えている。

また、図 3 より、アルカリ種の溶媒が H₂O のみの場合を除くと、比表面積の増加とともに水素生成速度も増加する傾向を示した。しかし H₂O 溶媒のみが特異な挙動を示したことから、溶媒種の影響も考慮し、Na/Ta 比の組成などから原因について継続して検討を進めている。

【4. 結言】流通式超臨界水熱合成法による NaTaO₃ の合成を行い、ペロブスカイト相のナノサイズ NaTaO₃ を単一相で合成することに成功し、光触媒活性を有することを確認した。今後、副生成物の定量、核発生・成長機構の検討を行うとともに、最終的に KTaO₃, LiTaO₃ の単一相合成を目標として研究を進める。

【5. 文献】1) H. Kato, A. Kudo, *J. Phys. Chem. B*, 105, 4285(2001).

【謝辞】本研究は文部科学省学術フロンティア推進事業の支援により遂行できました。また、TEM の使用において本学先端材料科学センターにご協力いただきました。ここに感謝いたします。

表 1 実験条件および結果

Run	アルカリ溶液		生成相	結晶子径[nm]
	アルカリ種	溶媒		
1		MeOH	NaTaO ₃	17.3 (2 0 0)
2		EtOH	NaTaO ₃	23.3 (2 0 0)
3		EtOH:H ₂ O=3:1	NaTaO ₃	22.7 (2 0 0)
4	NaOH	EtOH:H ₂ O=1:1	NaTaO ₃	24.9 (2 0 0)
5		EtOH:H ₂ O=1:3	NaTaO ₃ 未同定の生成物	25.4 (2 0 0)
6		H ₂ O	NaTaO ₃ 未同定の生成物	31.7 (2 0 0)
7	KOH	H ₂ O	ピークなし	- -
8	LiOH	H ₂ O	ピークなし	- -

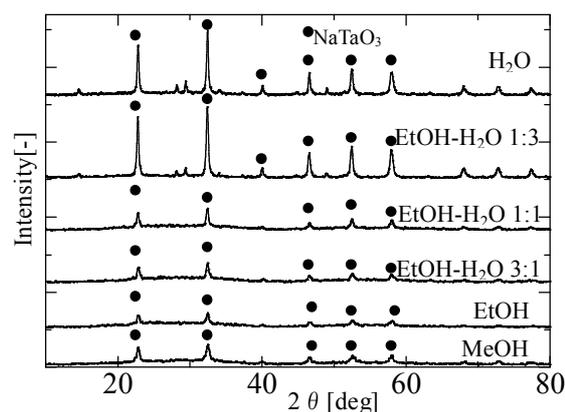


図 1 生成物の XRD パターン(NaOH)

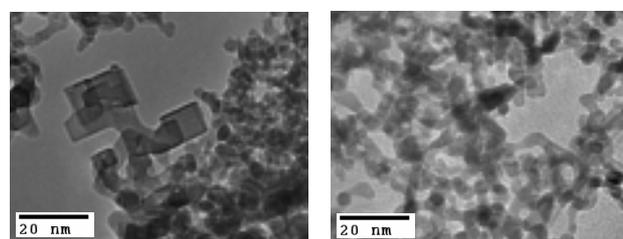


図 2 生成物の TEM 像(NaOH+MeOH)

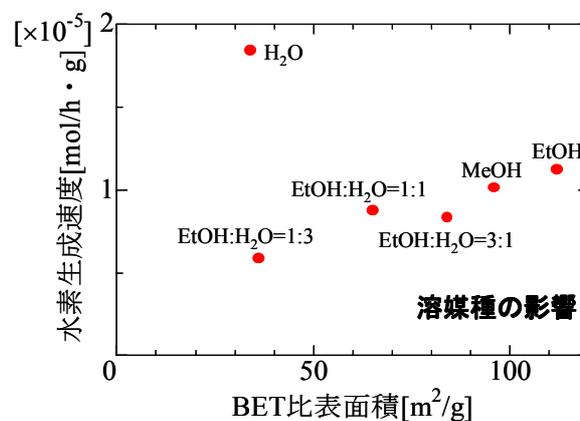


図 3 水素生成速度と比表面積