

反応性パルスレーザーアブレーション法による多元系酸化物半導体ナノ結晶の創製と水分解光触媒への応用に関する研究

阿南工業高等専門学校 機械工学科
教授 吉田岳人

(平成 20 年度一般研究開発助成 AF-2008215)

キーワード : パルスレーザーアブレーション, 多元系酸化物半導体, ナノ結晶, 光触媒機能

1. 研究の背景と目的

人為的エネルギー消費を“埋蔵燃料”に依存している限りは、その枯渇と使用後の汚染発生から免れることはできない。その汚染は、CO₂を中心とした温室効果ガス排出による温暖化、NO_x・SO_xによる酸性雨、有害粒状物質の排出、放射性廃棄物の生成等々、本質的に地球環境保全に対して、深刻なものばかりである。

近年、地表に降りそそぐ太陽光エネルギーの45%を占める可視光エネルギーを用いて、水を完全分解し、水素と酸素を発生させる研究が行われるようになった。水素は酸素と再結合する際、大量のエネルギーを発生するが、生成物としてはもとの水に戻るだけであるので、究極のクリーンエネルギー（燃料）とも言われる。

本研究は、恒久的な地球環境保全を目指して、自律的エネルギー循環による継続的発展が可能な工業社会を実現するために、水を可視光（太陽光）により水素と酸素に分解し、クリーンエネルギー（燃料）を永続的に供給することのできる、高機能光触媒粒子を創製することを目的とする。

上記内容を目的とした研究は2000年以降盛んになりつつあるが、可視光照射下で純水の完全分解した研究例は、焼結法により作製された酸化物半導体で2例のみがある。すなわち、可視光応答型でしかも純水の完全分解が可能な光触媒として、焼結法により作製されたNiドーブのInTaO₄系光触媒が発明された。当初の量子効率率は0.66%であった。触媒粒子の平均粒径は約300nmとされている^{1,2)}。

その後、可視光応答型の水分解光触媒として、Ga₂O₃とZnOの混合粉末を高温のNH₃雰囲気下で焼成した、(Ga_{1-x}Zn_x)(Ni_{1-x}O_x)系光触媒が発明された。純水分解の量子効率率は、2.5%にまで向上している^{3,4)}。

本研究では、これまで我々が独自に開発してきた減圧雰囲気ガス中のパルスレーザーアブレーション(PLA)法⁵⁻⁶⁾を光触媒粒子の創製に適用することで、従来の可視光応答型水分解光触媒の粒径を1.5桁縮小し、さらに高機能化を図るために、この表面に極小粒径の助触媒を修飾した複合ナノ粒子光触媒の創製を行う。より具体的には、1) 二元金属酸化物半導体(InTaO₄)単結晶ナノ粒子を母体にして、これに第3の金属(Ni)をドーブすることによりバンドギャップ幅を引き下げ、可視光応答性を向上させる(バンドギャップエンジニアリング)、2) 助触媒となるNiO_xナノ粒子の作製法を確立する、3) 主触媒である単結晶In_{1-x}Ni_xTaO₄ナノ粒子の表面を助触媒NiO_xナノ粒子で表面修飾した、機能性複合ナノ粒子の創製法を構築し、光触媒としての機能を検証すること、を目標としている。

2. 実験方法

2・1 試料作製方法

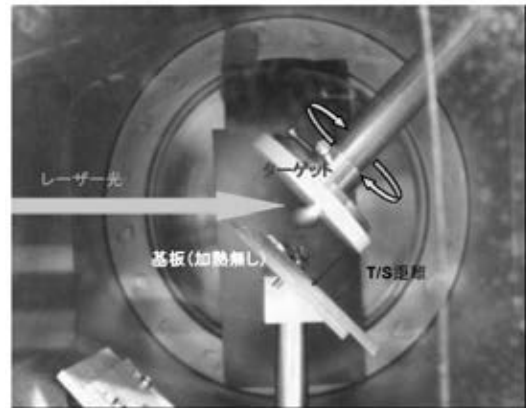


図 1

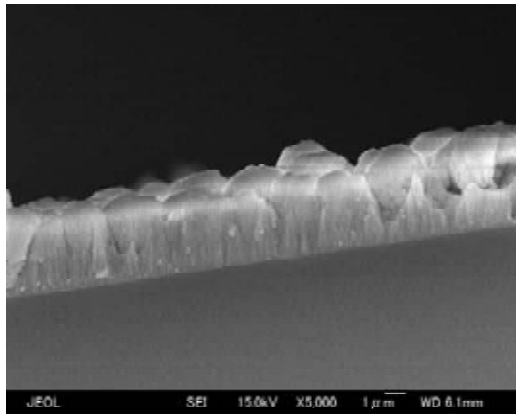
多元系酸化物半導体触媒粒子の粒径と組成比を制御することは極めて重要である。前述のようにPLA法は、プロセス雰囲気ガスのガス種と圧力を設定することで、シングルナノ領域の粒径で、しかも組成比制御された、酸化物半導体粒子を創製することが可能である。

具体的には、パルスレーザー光源としては、可視域から紫外域に吸収領域を持つ多元系酸化物ターゲットに対応するため、QスイッチNd:YAGレーザーの第3高調波(波長355nm, パルス幅7ns)を用いる。プロセスチャンパーとして、1) 到達真空度が10⁻⁵Torr以下、2) 数〜数十Torrの領域で純度6N以上の(酸素+ヘリウム)混合ガスを安定に差動排気導入できる、3) 励起レーザー光の導入窓がある、4) 多元系酸化物ターゲットの保持・回転機構を有する、5) 生成粒子の捕集基板がある、ことが必要である。これら二つの装置の組み合わせから成るプロセス装置によりPLA法を実施した。

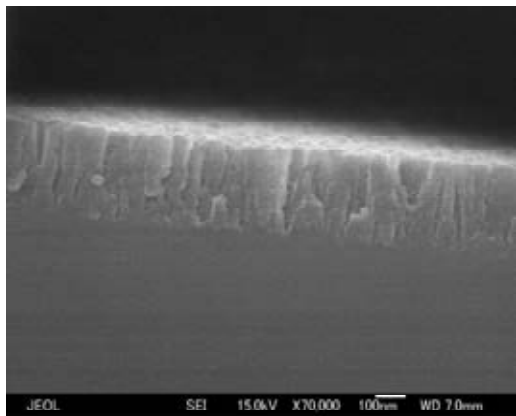
ターゲット母材は、In₂O₃, Ta₂O₅, NiOの高純度微粉末を調製・焼結することで、組成比: In_{0.9}Ni_{0.1}TaO_x, 大きさ: φ2”×t5, のターゲット, NiOxナノ粒子生成用には、Niの高純度微粉末を焼結することで、組成比: Ni(純金属), 大きさ: φ2”×t5, のターゲット, をそれぞれ作製した。これらのプロセス装置, 母材を用いて、酸素ガス雰囲気での反応性PLAを行い、シングルナノ領域NiドーブInTaO₄及びNiOxのナノ構造体を創製した。図1にこの減圧混合ガス雰囲気反応性PLAプロセスチャンパーの内部写真を示す。

2・2 試料評価方法

次に、創製された多元系酸化物半導体触媒粒子に対して成した評価項目と目標事項を記す。1) 走査型電子顕微鏡を用いた形状・粒径の評価により、シングルナノ領域の粒子が形成されていること、2) ラザフォード後方散乱法によるマクロ的組成比評価により、所定の組成比が膜内で一様に実現されていること、3) 光吸収特性・光音響分光法の評価から酸素欠損



In_{0.9}Ni_{0.1}TaO_x



NiO_x

図 2

(空孔)のない安定な多元系酸化物半導体が得られていること、4) X線回折結晶構造解析と透過電子顕微鏡観察により、InTaO₄のウォルフライト型結晶構造の薄膜もしくは単結晶1次粒子が得られていること、以上を評価することで、PLA法により非化学量論組成多元系酸化物半導体触媒結晶粒子が創製できるかを検証した。

3. 実験結果

3・1 形状評価

まずレーザーアブレーションプロセス特有の液滴・デブリと称される大きさ μm レベルの飛散物発生を低減しつつ、薄膜もしくはナノ粒子を効率よく生成するレーザー照射条件を見出す必要があった。本研究期間では、励起レーザー光のパルスエネルギーを30 mJ、エネルギー密度を 4 J/cm^2 程度に調整することで、薄膜・ナノ粒子を効率良く生成することができた。これ以上の励起エネルギー密度を投入すると、ターゲット基板からの熱歪みからデブリとして飛散したり、熔融個所からの液滴の飛散が顕著になる。一方、レーザー照射光の集光については、ターゲット表面でデフォーカス(焦点距離300 mmの集光レンズに対して、48 mmのデフォーカス)することにより、照射面積を確保し($7.5 \times 10^3 \text{ cm}^2$)、結果的にナノ粒子の堆積レートを多く採れるように設定した(標準的には、170 nm/min)。

次に第2の主なプロセスパラメータであるレーザーアブレーション時の混合ガス(He+O₂)雰囲気圧力と生成堆積物の形状の関係について述べる。混合ガス雰囲気ガス圧力を真空(1.00×10^{-5} Torr)から2.00 Torrまで増加するにしたがい、生成堆積物の形状は、平坦な薄膜→柱状モフォロジーを持った

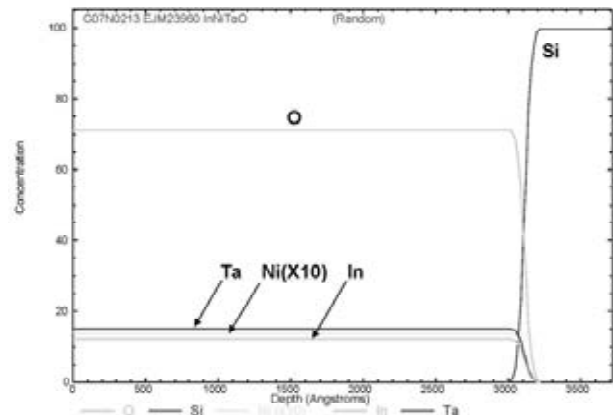


図 3

薄膜→ナノ粒子→ナノ粒子の凝集体、と変化する。真空時に堆積される平坦な薄膜は蒸気圧の高い酸素原子が欠損した非晶質金属と考えられる。代表的混合ガス条件(全圧: 1.0 Torr, 分圧: He 0%/O₂ 100%)で30 min堆積した、In_{0.9}Ni_{0.1}TaO_xとNiO_xの薄膜の断面を走査型電子顕微鏡で観察した結果を図2に示す。

In_{0.9}Ni_{0.1}TaO_xとNiO_xの薄膜ともに、マクロ的には柱状のモフォロジー構造を有しているが、かなりポーラスな形態となっている。アブレート種である、原子・ラジカル・イオン・クラスター等は、混合ガス雰囲気分子とも衝突しながら、O原子を取り込むことでアブレート時の酸素欠損を補償しつつ、特有のモフォロジーを形成しながら堆積基板上に成長したと考えられる。混合ガス雰囲気圧力が上がると(1.0 Torr以上)、ターゲット表面からのアブレート種と雰囲気ガス分子との衝突回数が増すことで気相での凝縮が促進され、数nmレベルの1次粒子に成長する。これが堆積基板上に付着して柱状のモフォロジー構造を形成すると考えられる。In_{0.9}Ni_{0.1}TaO_x薄膜の上層部においてカリフラワー状の凝集体が成長しているのは、アブレート種と混合ガス分子の衝突回数が激増するとともに、気相凝縮したアブレート種の1次粒子同士がさらに会合・凝集してから、堆積基板上に付着するためと考えられる。

3・2 組成比評価

ターゲットIn_{0.9}Ni_{0.1}TaO_xを、全圧: 1.0 Torr, 分圧: He 0%/O₂ 100%の混合ガス雰囲気中で堆積した薄膜に対して、ラザフォード後方散乱(RBS)法を用いて組成比解析を行った。その測定実験スペクトルと、組成比In_{0.9}Ni_{0.1}TaO₄を仮定した理論計算スペクトルはよい一致性を示した。このことから、堆積薄膜の表面と基板との界面が充分平坦であることと、その組成比がほぼIn_{0.9}Ni_{0.1}TaO₄に等しいことがわかる。さらにこれらの解析結果から、In, Ta, Ni, Oの4種の構成元素は、薄膜の深さ方向に完全に均一に分布していることが判明した。本測定から算出される組成比(原子数%)は、In : Ta : Ni : O = 12 : 15 : 1.4 : 71となった。これに対して理論値は、In : Ta : Ni : O = 15 : 17 : 1.7 : 67である。この構成元素の深さ方向プロファイルを図3に示す。

以上のことから、金属元素(In, Ta, Ni)については、概ねターゲットの組成比が堆積薄膜に転写されているといえるが、Oについては化学量論組成よりも過剰な値を示している。RBSでは化学結合状態までは判定できないので、これら過剰酸素が物理的吸着物なのか、格子間原子(不純物)として混入しているのか、あるいは不定比化合物を形成しているのかは、現段階では判定できない。

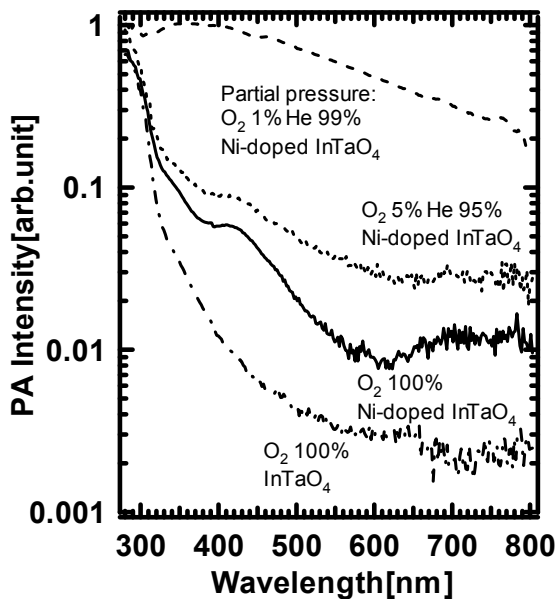


図 4

3・3 光学特性評価

この節では先ず、 $\text{In}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{TaO}_x$ に対して、レーザーアブレーション時の $\text{He}+\text{O}_2$ 混合ガス雰囲気中の O_2 分圧を主なプロセスパラメータとして評価した結果について述べる。

本研究開始以前は、反応性 PLA 法を用いて純 O_2 雰囲気中で $\text{In}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{TaO}_4$ ナノ構造体の作製を試みた。しかし、光透過測定では Ni ドープによるサブバンド光吸収を観測することができなかった⁷⁾。そこで本研究では半導体薄膜の低吸収域（サブバンド領域）に対して感度の高い、光音響分光測定を導入して、光吸収の評価を行った。また創製プロセスとして、焼結体 $\text{In}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{TaO}_{4-x}$ の酸素欠損度を制御するとともに、Ni ドーピングによる In 原子との骨格置換を促進する目的で、 He と O_2 の混合ガスを雰囲気として試料の作製を行った。 $\text{He}+\text{O}_2$ 混合ガス雰囲気の手法は、同一のナノ粒子成長（1次粒子粒径、凝集状態）を実現するのに、純 O_2 雰囲気と比較して、高い全圧を設定できる特長をもつ。混合ガス雰囲気の全圧は 1.00 Torr に固定した。対向堆積基板には合成石英を加熱せずに用い、作製された試料の光吸収は光音響分光法で評価した。

全圧 1.0 Torr、 O_2 分圧 1.0–100%，ターゲットとして $\text{In}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{TaO}_{4-x}$ 及び InTaO_4 のを用いて作製した試料の光音響分光測定の結果を図 4 に示す。 $\text{In}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{TaO}_{4-x}$ をターゲットとして作製した試料では、 O_2 分圧を上げるにつれ、300 nm 以上での吸収が減少していることがわかる。これは O_2 分圧の増加によって、酸素欠損の多い金属的な光吸収から、酸化物の生成による半導体的な光吸収へ変化していることを示す。

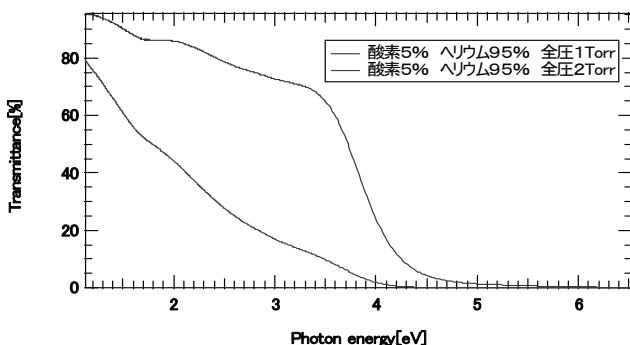


図 5

O_2 分圧 5% 以上では半導体のサブバンドに相当する 420 nm 付近に吸収の肩が見えるのに対して、Ni を含まない InTaO_4 をターゲットとした試料ではこの吸収は見られない。したがって、420 nm 付近の吸収の肩は Ni ドープの効果であると結論づけられる。Ni のドーピングにより可視光領域に顕著な吸収の増加が確認されたことから、この試料は可視光応答型の光触媒として有効に機能する可能性がある。

次に、 NiO_x に対して、レーザーアブレーション時の $\text{He}+\text{O}_2$ 混合ガス雰囲気（分圧: He 95%/ O_2 5%）の全圧を主なプロセスパラメータとして評価した結果について述べる。図 5 に光透過率のスペクトルが混合ガス雰囲気全圧力をパラメータとして変化する様子を描いたグラフを示す。全圧が 1.00 Torr の場合は、3.5–4.0 eV に急激な光吸収の立ち上がりがあり、 NiO_x が酸化物半導体薄膜として形成された結果、バンド端吸収を示したものと考えられる。この評価から決定される半導体 NiO_x のバンドギャップ幅は、すでに報告されている文献値と一致する^{8,9)}。全圧 2.00 Torr の場合は、このような急激な光吸収の立ち上がりは見られず、なだらかな（下に凸）上昇を見せている。これは、ナノ粒子の成長（特に 1 次粒子の凝集）により透過光が散乱されて見かけ上の透過率が減少したためと判断できる。

3・4 結晶構造評価

結晶構造評価にはまず X 線回折法（XRD: θ -2 θ 法）を用いた。対象試料としては、 $\text{In}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{TaO}_x$ について、混合雰囲気ガスを、全圧: 1.0 Torr、分圧: He 95%/ O_2 5% と、全圧: 1.0 Torr、分圧: He 0%/ O_2 100% の 2 種とした生成条件で、ナノ粒子堆積薄膜を作製した。堆積時間はともに 60 min とし、堆積膜厚はともに約 10 μm であった。しかしながら、いずれの試料においても結晶面による回折ピークは観測されなかった。この理由としては次の 2 点が考えられる。1) X 線回折装置が粉末用 θ -2 θ ディフракトメーター法なので、「薄膜」試料に対しては回折強度が得にくい→この問題の解決には薄膜試料専用の斜入射 X 線回折装置を用いる必要がある。2) ナノ粒子堆積薄膜の一部もしくは大部分が非晶質系であるため回折強度が得られない、もしくはナノ粒子の中心部は結晶質であっても表面は乱れの大きな層と考えられるため、粒径が小さければ（目安として粒径 5 nm で表面原子数割合が 40% に達する）表面欠陥・非晶質層の影響が大きく、回折強度が弱ってしまう→この要因はナノ粒子において本質的課題であり、解決方法としては、ナノ粒子生成時の温度を高く設定する（照射エネルギー密度・雰囲気ガス圧力の増加）、ナノ粒子生成後に熱処理（アニール）を加えること、などが挙げられる。

次に微細形状・結晶構造評価として透過電子顕微鏡観察を行った。 $\text{In}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{TaO}_x$ 、 NiO_x とともに、混合雰囲気ガスを、全圧: 1.0 Torr、分圧: He 95%/ O_2 5% とし、堆積時間はそれぞれ 2 sec, 20 sec とした。低倍率（400,000 倍）の明視野像観察結果から、 $\text{In}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{TaO}_x$ 、 NiO_x とともに、粒径数 nm の 1 次粒子が生成されており、生成・堆積量が少ないためこれらの凝集体は目立たなかった。低倍率（400,000 倍）の暗視野像観察結果からは、 $\text{In}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{TaO}_x$ 、 NiO_x とともに、強いコントラストの明瞭な粒子が多数存在し、これらは良い結晶性を持った 1 次粒子であると判断できる。高解像度（4,000,000 倍）の観察結果からは、 $\text{In}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{TaO}_x$ 、 NiO_x とともに、粒径数 nm（最大で 5 nm 程度）の 1 次粒子に格子面が明瞭に観測され、これらが単結晶であると判明した。 $\text{In}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{TaO}_x$ においては、ほぼ球形の単結晶のコアの周囲を表面欠陥・非晶質層が覆っている場合が多い。この代表的画像を図 6 に示す。格子間隔は、3.04 Å であり、 InTaO_4 のウォルフラマイト型結晶構造の (111) 面間

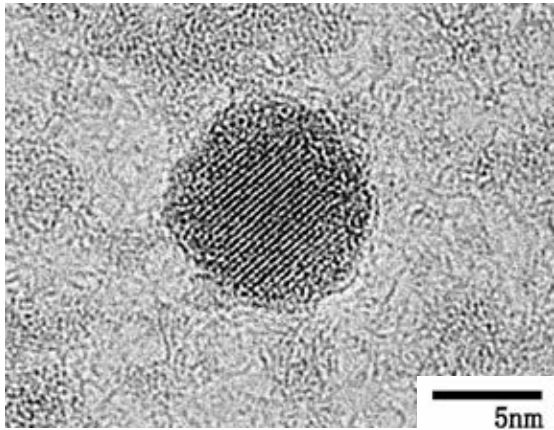


図 6

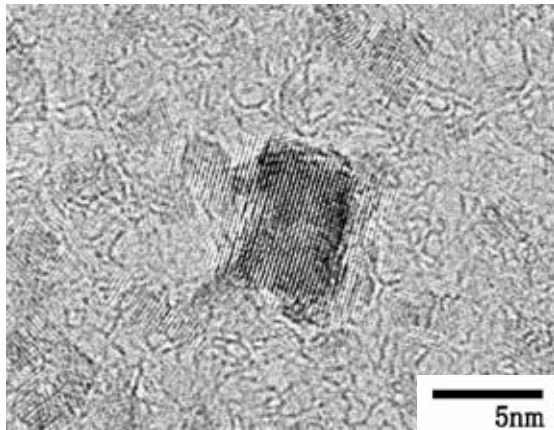


図 7

隔に一致した。一方 NiO_x においては、小粒径のナノ粒子（粒径 2 nm 程度）でも明瞭な格子面が観測されている。さらに、これらはみな様な晶壁を有しているため形状としては長方形粒子となっていることが興味深い。この代表的画像を図 7 に示す。

以上の透過電子顕微鏡観察の結果からは、 $\text{In}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{TaO}_x$ 、 NiO_x とともに、結晶性のナノ粒子の存在が確認できたが、 $\text{In}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{TaO}_x$ については X 線回折の結果も考え合わせて、全体としての結晶性は低く、一部のナノ粒子が結晶性を有していると判断できる。一方、 NiO_x については、全体的に結晶性が高く、粒径に依らず大部分のナノ粒子が結晶化していると結論することができる。

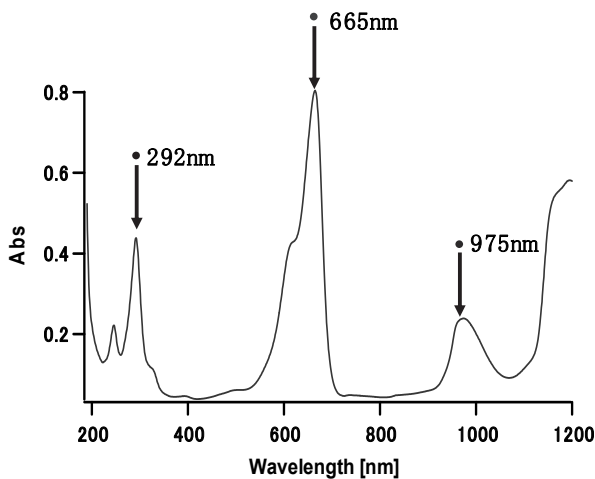


図 8

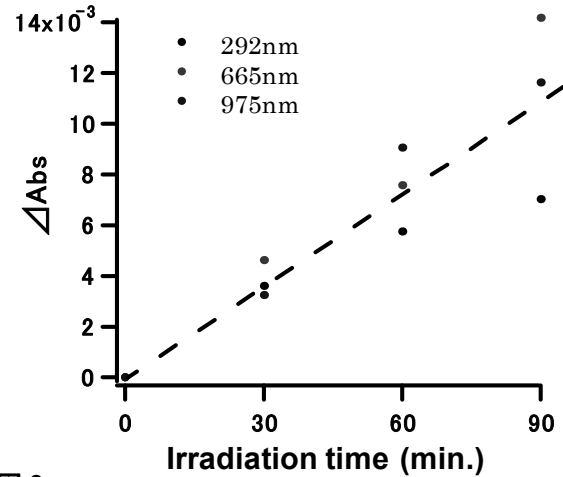


図 9

3・5 光触媒機能評価

雰囲気ガスの全圧と分圧を変えることで光触媒ナノ構造体の作製条件が決められた。そこで光学特性からは可視光域で光吸収が見られたが、実際に光触媒としての機能を持つかどうかメチレンブルー色素分解(酸化還元力)を用いて検証した。光触媒は酸素雰囲気ガス中 1.00 Torr ($\text{In}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{TaO}_4$ ナノ構造体が出来ている条件)で作製した試料を使用した。

試料をメチレンブルー水溶液に入れて光を照射し、光照射時間による試料の色素分解を検証した。吸光度はメチレンブルー水溶液の色素の量に比例するものであり、吸光度の変化を見ることで水溶液中のメチレンブルー色素の量を検証した。図 8 にメチレンブルー水溶液(0.01mmol/l)の光吸収スペクトルの例を示す。メチレンブルー水溶液の光吸収スペクトルにはいくつかのピークがあり、光照射時間毎に図に示した 3 個のピークを読み取った。光触媒機能評価用光源としては、キセノンランプ (500 W) を使用し、干渉型バンドパスフィルターを用いて、メチレンブルー自体の光吸収が少ない、波長 355 nm の光束 (半値幅: 10 nm) を $\text{In}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{TaO}_4$ ナノ構造体に照射した。この際の光照射時間と吸光度の変化量の関係を図 9 に示す。メチレンブルー水溶液の吸光度は光照射時間が経過していくごとに低くなっている。つまり吸光度が減少したということは、水溶液中の色素が分解されたということである。吸光度の変化量は $\Delta\text{Abs} = |\text{Abs}(0) - \text{Abs}(t)|$ (t : 光の照射時間) で求めた。 ΔAbs は時間経過に比例して増加しており、触媒活性を示したと考えられる。次に量子効率の算出を行った。量子効率の算出には、

量子効率

$$= \text{メチレンブルー分子分解数} / \text{吸収された光子数} \times 100$$

の式を使用した。図 9 とメチレンブルー水溶液からメチレンブルー分子分解数は 1.8×10^{15} 個/90 min であると計算できた。次に吸収された光子数は光強度(約 1.0 mW/cm^2)と照射した時間(90 min), メチレンブルー水溶液の透過率, 試料自体の吸収係数を用いて算出したところ 1.5×10^{18} 個/90 min であった。これらから量子効率は約 0.1% であるということが算出できた。以上から反応性 PLA で作成した光触媒 $\text{In}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{TaO}_4$ 試料に光触媒機能を有していることを確認することができた。

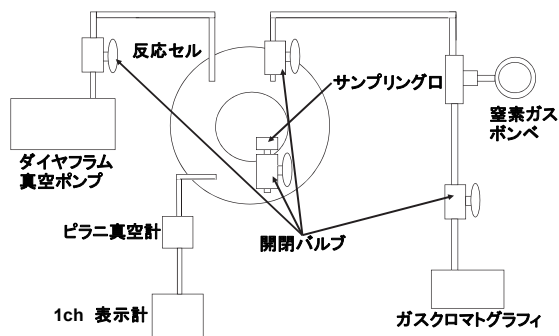


図 10 (a)

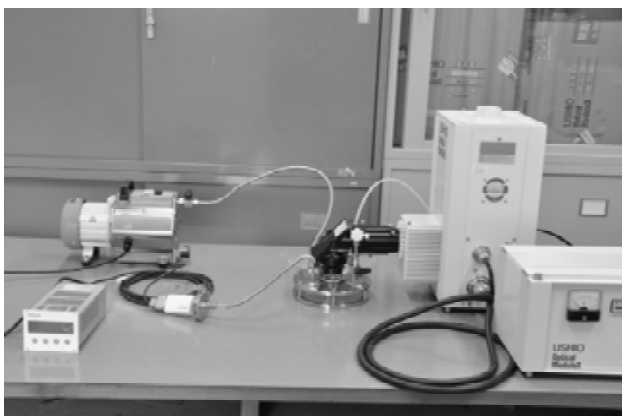


図 10 (b)

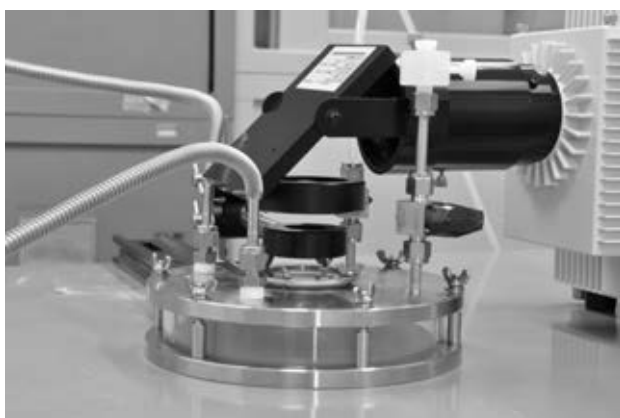


図 10 (c)

3・6 水素ガス発生分析評価系の設計・製作

本研究の最終目標は、ガスクロマトグラフを中心に構成する、発生ガス回収・定量系を設計・製作し、独自の多元系酸化物半導体ナノ結晶光触媒の可視光励起により、水を分解し H_2 ガスの発生を評価し、触媒粒子径を従来例¹⁻²⁾より 1.5 桁縮小することで (表面積比率では 1.5 桁の向上)、量子収率向上を検証することであった。しかしながら、上記、発生ガス分析・評価系の設計・製作までは実施したものの、実際の光触媒機能評価までには至らなかった。完成した発生ガス分析系を図 10 に示す。図 10 (a)は全体構成ブロック図、図 10 (b)はガスクロマトグラフとガスポンプを除く全体系写真、図 10 (c)はガス発生反応セルと励起光照射系の接続部写真を示す。ガス発生反応セルは、雰囲気ガスの真空引き、置換、ガスクロマトグラフキャリアガスの

導入、反応ガスのサンプリングが可能となっている。励起光照射系は、キセノンランプ (500 W)、下方照射ミラー、集光レンズ、干渉型バンドパスフィルターから成っている。

4. 結論：計画達成状況

本研究では、先ず二元金属酸化物半導体 ($InTaO_4$) 単結晶ナノ粒子を母体にして、これに第 3 の金属 (Ni) をドーピングすることによりバンドギャップ幅を引き下げ、可視光応答性を向上させる (バンドギャップエンジニアリング) ことに注力した。若干詳しく述べると、 $InTaO_4$ のウォルフラマイト型結晶構造における In に Ni が骨格置換することにより $In_{1-x}Ni_xTaO_4$ 結晶を形成し、主に O $2p$ 軌道で構成されていた価電子帯の上方 (卑なる方向) に Ni $3d-e$ 軌道を主体とするバンドが構成されるため、バンドギャップ幅が狭められると考えられている¹⁰⁾。本研究以前は、二元金属酸化物半導体 ($InTaO_4$) の酸素欠損のない薄膜及び単結晶ナノ粒子の創製には成功したものの、これに第 3 の金属である Ni を格子間原子として取り込むことで、バンドギャップ構造を変化させ、可視光域の光応答性を向上させることまでは確認できなかった。これに対し本研究においては、Ni のドーピング効果を実現するために、減圧雰囲気 PLA 法において、ヘリウム (He) + 酸素 (O_2) の混合ガスを用いることで、三元金属酸化物半導体ナノ粒子の生成場気相圧力をより高圧 (1.0-2.0 Torr) に設定することとした。さらに上記ドーピング効果をより確実に検証するために、光吸収特性を低吸収領域 (サブバンド領域) でも、散乱の影響を受けずに高感度で測定することが可能な光音響分光法を導入することで、当初目標を達成することができた。

次に、助触媒となる NiO_x ナノ粒子の作製法を確立することを試みた。一般に光触媒として高い機能を発現するためには (例えば H_2O の分解)、光を良く吸収することで、電子-正孔対が生成され、かつこれらが電荷分離され光触媒表面に到達し、電子は H^+ を還元し、正孔は OH^- を酸化することで、 H_2 と O_2 が生成されること。さらに H_2 と O_2 が結合して H_2O に戻るという逆反応が抑制されなければいけない。 NiO_x ナノ粒子 (金属 Ni とメタルリッチな Ni 酸化物のコア/シェル構造である場合が多い) が触媒表面に付着すると、これが電子をトラップし H^+ の還元サイトとなる。一方、正孔は界面障壁を越えて NiO_x ナノ粒子に入ることはできないので、 NiO_x ナノ粒子が付着していない主触媒表面に正孔が集まり OH^- の酸化サイトとなる。以上のように、 NiO_x ナノ粒子による表面修飾された酸化物半導体光触媒では、電荷分離に加えて還元サイトと酸化サイトの分離が達成され、高い触媒効率 (量子収率) が得られるとされている。 NiO_x ナノ粒子の作製プロセスとしては、純金属 Ni をターゲットとした、 $He+O_2$ 混合ガスによる、減圧雰囲気 PLA を用いることで、 NiO ナノ結晶単体の作製法を確立することができた。しかしながら、主触媒である単結晶 $In_{1-x}Ni_xTaO_4$ ナノ粒子の表面を、助触媒 NiO_x ナノ粒子で表面修飾した機能性複合ナノ粒子の創製法を構築するまでには至らなかった。

最後に、本研究における光触媒機能の評価結果に関して述べる。 $In_{1-x}Ni_xTaO_4$ ナノ結晶を光触媒とし、波長 355 nm の励起光を用いて、メチレンブルーの分解を光照射時間に対して線形に促進できることを検証した。しかし、当初計画していた、ガスクロマトグラフを中心に構成する、発生ガス回収・定量系を用いた、水素と酸素の発生 (水分解光触媒機能) の評価に関しては、分析系の設計・製作までは実施したものの、実際の光触媒機能評価まで達成することはできなかった。

謝 辞

本研究は、(財)天田金属加工機械技術振興財団からの研究助成の交付(AF-2008215)により推進されたものです。ここに記して謝意を表します。

阿南高専 機械工学科本科学生の中郷力氏には、発生ガス分析系の設計・製作において、助力を賜りました。また、甲南大学 理工学部 物理学科 大学院生 豊山博一氏と学部学生 田中潤氏には、酸化物半導体ナノ結晶試料の作製において多大な協力を頂きました。

最後に本研究の全般をとおして、有益な議論と激励を賜りました。同学同学部同学科の梅津郁朗教授と杉村陽教授に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) Z. Zou, J. Ye, K. Sayama, H. Arakawa: Nature 414, 625 (2001).
- 2) Z. Zou, H. Arakawa: J. Photochem. Photobiol. A. Chemistry 158, 145 (2003).
- 3) K. Maeda, K. Teramura, D. Lu, T. Takata, N. Saito, Y. Inoue, K. Domen: Nature 440, 295 (2006).
- 4) K. Maeda, K. Domen: J. Phys. Chem. C 111, 7851 (2007).
- 5) T. Yoshida, S. Takeyama, Y. Yamada, K. Mutoh: Appl. Phys. Lett. 68, 1772 (1996).
- 6) Y. Yamada, N. Suzuki, T. Makino, T. Yoshida: J. Vac. Sci. & Technol. A 18, 83 (2000).
- 7) T. Yoshida, H. Toyoyama, I. Umezu, A. Sugimura: Appl. Sur. Sci. 255, 9634 (2009).
- 8) J. Feinleib, D. Adler: Phys. Rev. Lett. 21, 1010 (1968).
- 9) F. Manghi, C. Calandra, S. Ossicini: Phys. Rev. Lett. 73, 3129 (1994).
- 10) M. Oshikiri, M. Boero, J. Ye, Z. Zou, G. Kido: J. Chem. Phys. 117, 7313 (2002).