

課題番号 : F-19-WS-0137  
利用形態 : 技術代行  
利用課題名(日本語) : 反応性レーザーアブレーション法による貴金属添加酸化物ナノ粒子の生成  
Program Title (English) : Generation of noble metal doped-oxide nanoparticles by reactive laser ablation  
利用者名(日本語) : 古賀健司  
Username (English) : K. Koga  
所属名(日本語) : 産業技術総合研究所  
Affiliation (English) : AIST  
キーワード/Keyword : 分析、ナノ粒子、貴金属、合金、レーザーアブレーション

## 1. 概要(Summary)

p 型半導体である酸化コバルトのナノ粒子による膜は、良好な電気抵抗型水素センシング機能を示すが、Pd を添加することで性能のさらなる改善が起こる。水素センシング機能の Pd 添加依存性を定量的に調べるためには、微細な酸化コバルトナノ粒子に Pd を均一に添加した様々な組成の試料の作成が望まれる。この目的のために、Pd 組成を7種類に段階的に変化させた Co-Pd 合金をターゲットとして、ヘリウム/酸素雰囲気中でのパルスレーザーアブレーションによって、組成の異なる Pd が担持した酸化コバルトナノ粒子を得ることを目的とする。

## 2. 実験(Experimental)

### 【利用した主な装置】

誘導結合プラズマ 質量分析装置

### 【実験方法】

次の7種類の異なる Pd 組成の Co-Pd ターゲット合金を用意した: 1.0, 3.0, 5.0, 7.5, 10, 15, 20 at.%. 夫々のターゲットを真空装置内に設置し、回転させた状態で、ヘリウム+酸素の混合ガス ( $\text{He}:\text{O}_2=2:1$ ) の気流を導入し (圧力 1.5 kPa)、ターゲット表面へナノ秒パルスレーザー光 (波長 532 nm, 照射サイズ 3 mm  $\phi$ , エネルギー密度 1.4 J/cm<sup>2</sup>) を照射し、アブレーションプラズマを発生させることで、ナノ粒子を生成させた。ナノ粒子はガスの流れに乗って、ステンレス配管内を通じて搬送された後、ガラス基板上に膜状に捕集された。X 線回折の結果、すべての試料においてコバルトは酸化されており、 $\text{Co}_3\text{O}_4$  相であった。7 種類夫々について、7mg 程度の量を粉末として回収し、ICP-MS 分析を行う早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構へ送付した。

ICP-MS 分析用の溶液作成では、0.3~0.8 mg 程度

の粉末を採取し、30 ml 容器内で硝酸 (3 ml) と塩酸 (3 ml) によって溶解し、その後 500 ml (塩酸 10 ml + 硝酸 10 ml) あるいは 1000 ml (塩酸 20 ml + 硝酸 20 ml) のフラスコで希釈した。ここで、試薬は EL グレード、水は超純水を使用した。ICP-MS 分析で使用した装置は、iCAP Qc ICP-MS (Thermo Fisher Scientific, USA) である。

## 3. 結果と考察(Results and Discussion)

Table 1 に組成分析結果を示す。ターゲット組成とナノ粒子組成は近似しており、パルスレーザーによる瞬間的な蒸発によって生成して出来たナノ粒子は、ほぼターゲットの組成を保存していることが明らかとなった。

Target pellet (at.%)	1.0	3.0	5.0	7.5	10	15	20
Nanoparticles (at.%)	0.91	2.5	4.1	7.4	9.6	15	20

Table 1 ICP-MS analysis results of Pd molar contents in the Pd-loaded  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoparticles produced by the reactive pulsed laser ablation to the pellets of Co-Pd alloys with Pd contents of 1.0, 3.0, 5.0, 7.5, 10.0, 15.0 and 20.0 at.%.

## 4. その他・特記事項(Others)

本研究は科研費(17K06808)の助成を受けて行われた。

## 5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

K. Koga: ACS Appl. Mater. Interfaces 2020, 12, 20806–20823, Electronic and Catalytic Effects of Single-Atom Pd Additives on the Hydrogen Sensing Properties of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Nanoparticle Films.

## 6. 関連特許(Patent) なし。