

平成 30 年 6 月 18 日現在

機関番号：24402

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14482

研究課題名(和文) 触媒化学とプラズマ工学融合による広帯域光利用型高機能触媒の創製

研究課題名(英文) Fabrication of broadband light response high-functional photocatalysts by combination of catalyst chemistry and plasma engineering

研究代表者

吉田 朋子 (Yoshida, Tomoko)

大阪市立大学・複合先端研究機構・教授

研究者番号：90283415

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：Heプラズマ照射によりW板表面に生成した樹枝状ナノ構造を酸化処理することによって、WO₃/W複合材料を作製し、この材料が近赤外光照射下でメチレンブルー(MB)脱色反応を進行させることを見出した。MBが光触媒的に分解されていることを確認するために、この材料を入れたMB水溶液に近赤外光を照射しながらXANESを測定した。光照射によってMB分子の * (S-C)と * (S-C)結合に由来するピークが減少し、SO₄²⁻に帰属されるピークが現れたことから、MB分子中のS-C結合が切れ、最終的にSO₄²⁻になること、即ち、実際に光触媒反応によるMB分子の分解は進行していることを実証することができた。

研究成果の概要(英文)：We investigated the photocatalysis of dendritic nanostructured WO₃/W composite materials fabricated by He plasma irradiation to tungsten plates, followed by the surface oxidation. The samples promoted the decolorization reaction of methylene blue (MB) aqueous solution under near infrared (NIR) light irradiation. To verify the photocatalysis of the samples, reaction products were analysed by S K-edge XANES measurements for the MB solution kept with the samples under the light irradiation. By the light irradiation, the * (S-C) and * (S-C) peaks in the XANES spectra reduced and a new peak originated from SO₄²⁻ species was clearly observed, suggesting that S-C bonds in a MB molecule are broken by the NIR light irradiation and finally the sulfur species exists in the solution in the state of SO₄²⁻ ion. These results demonstrate that the photocatalytic decomposition of MB molecules really proceeds over WO₃/W composite materials even under NIR light irradiation.

研究分野：触媒化学

キーワード：タングステンナノ構造 光触媒

1. 研究開始当初の背景

最近、プラズマ工学分野では、ダイバータ候補材であるタングステン (W) に特定の条件でヘリウムプラズマを照射すると、W 表面にナノメートルサイズの樹枝状構造が発現することが最近見出された [2-4]。樹枝状構造化した W はプラズマ中に混入しやすいため、ダイバータ材としては深刻な問題となるが、その物性や新しい材料としての応用についての研究が始まりつつある。

研究開始当初我々は、プラズマ照射によって形成された樹枝状ナノ W は通常の W と比べて高表面積であることから、触媒として利用価値のある材料になり得ると考えた。例えば、光触媒化学の分野では、酸化タングステン (WO_3) は紫外光だけでなく 470nm までの可視光を吸収することから、太陽光を利用できる光触媒としての開発が期待されているが、市販の WO_3 粉末の比表面積は $1m^2/g$ 程度と小さく、酸化還元力が弱いことから、有機物を分解しにくいという問題点がある。しかし WO_3 をナノ構造化できればバンドギャップの広がりにより材料の酸化・還元電位を変えることもできる。

このような背景のもと、本研究では、プラズマ照射をタングステン表面ナノ構造化の新しい手法として捕らえ、この樹枝状タングステンを酸化して得られる WO_3 を使って高活性且つ新奇な太陽光応答型光触媒を開発しようと考えた。具体的には、He プラズマ照射を行った W 板表面を酸化処理することによって比表面積の大きな WO_3 ナノ材料を作製し、この材料の表面構造や光学特性を調べ、光触媒としての活性を評価した。

2. 研究の目的

本研究では、樹枝状ナノタングステンを生成させるための He プラズマ照射条件について明らかにすることを第 1 の目標とした。特に照射エネルギーや照射量、材料表面温度によって樹枝状タングステンのサイ

ズ (幅や長さ) と間隙が変わるので、これら照射条件と構造変化との関係を各種分光法により把握することを重視した。更に、生成した樹枝状ナノタングステンを酸化して得られるタングステン酸化物触媒の光触媒活性を有機物分解反応実験により評価し、触媒表面の局所構造や酸化処理条件が光触媒活性に及ぼす影響について明らかにすることも目的とした。特に有機物分解については、色素分子の試料表面への吸着と実際の分解とを区別することが重要となることから、反応中の有機分解プロセスを分光法によりその場観察により確認することとした。

3. 研究の方法

3-1 He プラズマ照射

本研究では、定常で高密度プラズマの生成が可能である直線型ダイバータプラズマ模擬試験装置 NAGDIS (NAGoya DIvertor plasma Simulator , 名古屋大学工学研究所所有) を用いて W 板に対して He プラズマ照射を行った。5mm × 5 mm に切断した単結晶 W 板 (株式会社ニラコ , 厚さ 0.1 mm , 純度 99.95%) に He プラズマを照射した。

He プラズマ照射後の W 板試料を、大気暴露により酸化させたもので表面酸化割合が 20% , 35% , 60% のものを用意した。さらに、マッフル炉 (を用いて大気中 773 K , 2 時間で加熱処理し試料表面の酸化割合を 100% にしたものを用意した。各試料の酸化割合は以下に示す W の 4f 領域 XPS スペクトルの測定から求めた。

3-2 MB 分解実験

各試料について、光照射下での MB 水溶液 ($10 \mu mol/L$, 2.0 mL) 脱色実験による光触媒活性評価を行った。今回のように表面積の小さな光触媒の活性を評価する際には、反応分子の濃度変化を高精度で分析するため、MB の脱色実験を選択した。照射光

波長は 300 W の Xe ランプの光をミラーモジュールとカットフィルターを用いて 1.55eV 以下に限定した。その際の光量は $30 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ であった。また試料を MB 水溶液に入れ、光照射を行わずに MB 分子を試料に吸着させる吸着実験も参照実験として行った。

3-3 キャラクターゼーション

MB 脱色反応前後及び MB 吸着実験前後における試料表面の元素組成比・酸化状態・構造の変化を調べるために、以下に示す条件で拡散反射スペクトル、XPS、X 線吸収端近傍微細構造 (XANES) 測定および SEM 観察を行った。

拡散反射スペクトルは光吸収分光光度計 (V-610, JASCO) を用いて室温で測定した。XPS スペクトルの測定は光電子分光装置 (ESCA-3300, SHIMADZU) を用いて行った。励起 X 線として $\text{AlK}\alpha$ 線 (1486.6eV) を用い、 $\text{C}1s$ 領域 (1s 軌道の電子励起)、 $\text{O}1s$ 領域 (1s 軌道の電子励起)、 $\text{W}4f$ 領域 (4f 軌道の電子励起) のスペクトルを測定した。スペクトルのエネルギー補正は、各試料について $\text{C}1s$ 領域のスペクトルに現れる不純物炭素由来のピーク (284.6 eV) を基準として行った。走査電子顕微鏡 (SEM) 像は、電界放出型走査電子顕微鏡 (S-4300, HITACHI) を用いて真空下 (10^{-5} Pa 以下) 室温で撮影した。MB 分子中の S 原子を対象とした X 線吸収端近傍微細構造 (S K-edge XANES) スペクトルの測定をあいちシンクロトロン光センター-BL6N1 にて二結晶分光器 $\text{InSb}(111)$ を用いて行った。MB の脱色反応前後と MB 吸着反応前後の計四つの MB 水溶液を He ガス雰囲気下に置き、これら試料の S K-edge XANES スペクトルを SDD 検出器を用いて部分蛍光収量法により測定した。

4. 研究成果

He プラズマを入射エネルギー 65 ~ 80 eV

で $5 \times 10^{25} \sim 2.5 \times 10^{26} /\text{m}^2$ 照射し、樹枝状ナノ構造を形成させた。照射時の試料表面温度は 1300 ~ 1700 K であった。照射後には W 板表面が黒色化し、拡散反射スペクトルにおいても、照射後には紫外から赤外にわたる広波長領域の吸光度が顕著に増加した。

図 1 に、He プラズマ照射後の W 表面の SEM 像を示す。W 板表面に樹枝状のナノ構造が生成しており、樹枝の幅は数十 nm 程度であることが分かる。ナノ構造生成によって表面積も増加しており、Kr ガスを用いた B.E.T.測定から、He プラズマ照射後の試料の比表面積は照射前に比べて 13~27 倍に増加することが明らかになった。

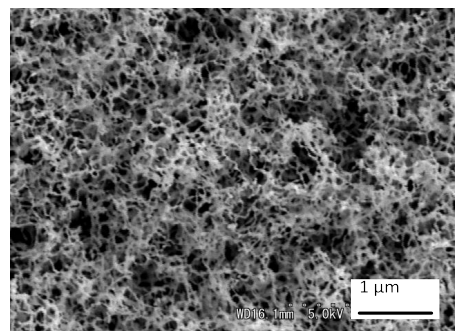


図 1 樹枝状ナノ構造化タングステンの SEM 像

図 4 に表面酸化割合の異なる各試料について近赤外光照射下で MB 脱色実験を行い、その活性を比較した結果を示す。表面酸化割合が 60% までは酸化割合が増加するにつれて反応速度も増加したが、酸化割合が 100% では反応速度が低下した。

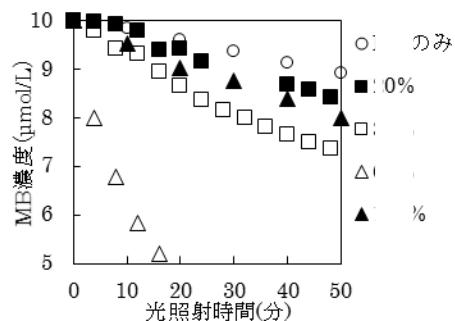


図 2 表面酸化割合の異なる各試料の MB 分解活性

ここで、表面酸化 100%の試料が反応速度は小さいものの活性を示したことから、少なくとも WO_3 は活性サイトの一つと言える。表面酸化 60%の試料が最も反応速度が大きかったことから、 $\text{W}(0)\text{-WO}_3$ 界面がもう一つの活性サイトであり、 WO_3 に比べて高活性であると予想される。

この反応メカニズムについて以下のように考察した。 WO_3 のバンドギャップは 2.5eV であり、ナノ構造化による量子サイズ効果でさらに拡大することや、この He プラズマ処理した試料では 1.55 eV 以下という低エネルギーの光照射下で触媒活性を示したことを考慮すると、 WO_3 のバンド間で電子励起による反応は進行していないと考えられる。すなわち、 TiO_2 等の半導体光触媒で提案されているものとは異なるメカニズムで反応が進行したと言える。金属をナノサイズ化すると局在表面プラズモン共鳴が起こり可視・近赤外光を吸収するという報告を考慮すると、ナノ構造化した $\text{W}(0)$ サイトが光を吸収し、生じた励起電子がナノ構造化 WO_3 の伝導帯に注入されることによって反応が進行したと推測した。ゆえに、励起電子の移動が効率的に起こる W-WO_3 界面での活性が高く、 $\text{W}(0)$ サイトから離れた WO_3 サイトでは反応効率が低いと考えた。

MB 脱色実験は簡便で反応が速やかに進行する利点がある一方で、MB 分子の試料への吸着によっても MB 水溶液の脱色が起こることから MB 分子の分解が進行しているかどうかは単純に判断できない。そのため、光触媒反応が実際に進行しているかを確認するには、MB 脱色反応後における MB 分子の状態を明らかにする必要がある。具体的には、反応前後の MB 水溶液に対して、MB 分子に含まれる硫黄を対象とした XANES 測定を行った。

ここでは、表面酸化割合 70% 試料 ($\text{WO}_3(70)/\text{W}$: 部分酸化試料) と表面酸化

割合 100% 試料 ($\text{WO}_3(100)/\text{W}$: 完全酸化試料) を用いて MB 脱色実験と MB 吸着実験を行った。図 3,4 に MB 脱色反応前後と MB 吸着実験前後における MB 水溶液の S K-edge XANES スペクトルを示す。反応前の MB 水溶液のスペクトル(a)では、2471.6 eV と 2473.4 eV に MB 分子に含まれる S-C 結合に由来する π^* と σ^* の吸収ピークが観察されている。反応前(a)と比べて光触媒反応後の MB 水溶液のスペクトル(b,c)では、 $\pi^*(\text{S-C})$ と $\sigma^*(\text{S-C})$ のピークが減少し、2475 eV 付近の $\sigma^*(\text{S-O})$ の shoulder ピークが明確になっている。また、試料表面の S K-edge XANES スペクトルにも $\sigma^*(\text{S-O})$ のピークが存在したことから、MB 分子の試料への吸着は、分子中の硫黄が水もしくは WO_3 由来の酸素と結合することで起こり、その後分子中の S-C 結合が切れ、S-O 結合を保ったまま脱離している事が示唆される。さらにスペクトル(b,c)中で 2481.4 eV に SO_4^{2-} に帰属されるピークが観測されていることから、光触媒反応により分解された MB 分子中の硫黄の化学状態は最終的に SO_4^{2-} になると考えられる。以上のように、樹枝状ナノ構造化タングステンを用いて近赤外光照射を行うと MB 分子の分解が進行することを確認できた。

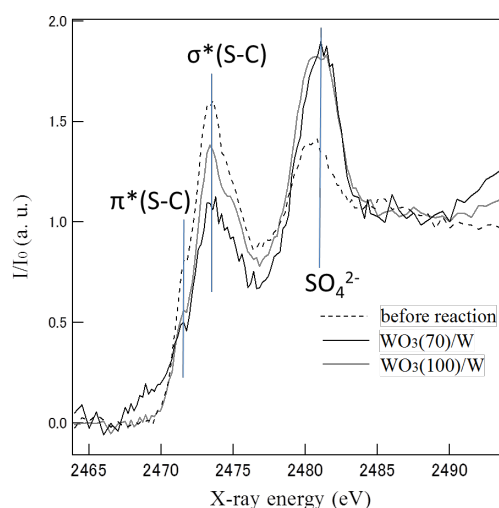


図 3 MB 水溶液 (反応前) 及び $\text{WO}_3(70)/\text{W}$ または $\text{WO}_3(100)/\text{W}$ 存在下における光照射後の MB 水溶液の S K-edge XANES スペクトル

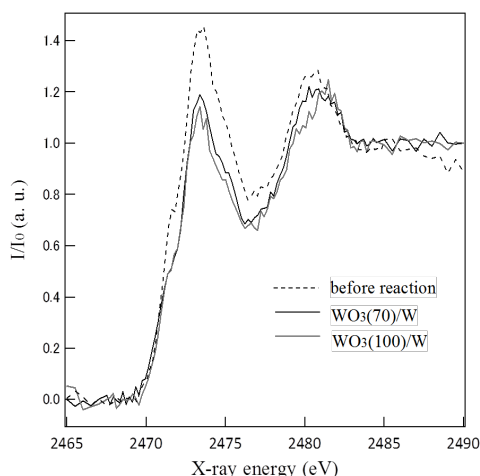


図4 MB水溶液(反応前)及びWO₃(70)/WまたはWO₃(100)/Wとの吸着反応後のMB水溶液のS K-edge XANES スペクトル

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計5件)

1. Synthesis of Ag nanoparticles prepared by a solution plasma method and application as a cocatalyst for photocatalytic reduction of carbon dioxide with water
T. Yoshida, N. Yamamoto, T. Mizutani, M. Yamamoto, S. Ogawa, S. Yagi, H. Nameki and H. Yoshida
Catalysis Today, vol. 303 (2018) 320-326.
2. Effect of Ag co-catalyst on CO₂ adsorption states over Ga₂O₃ photocatalyst
M. Yamamoto, S. Yagi and T. Yoshida
Catalysis Today, vol. 303 (2018) 334-340.
3. XAFS study on a photodeposition process of Pt nanoparticles on TiO₂ photocatalyst
T. Yoshida, Y. Minoura, Y. Nakano, M. Yamamoto, S. Yagi and H. Yoshida
J. Phys: Conference Series, vol. 712 (2016) 012076.
4. Enhancement of photocatalytic activity of TiO₂ by plasma irradiation
S. Kajita, T. Yoshida, N. Ohno, T. Ishida and D. Kitaoka
Japan. J. Appl. Phys., vol. 55 (2016) 106202.
5. Hydrogen Storage of Pd/Mg composite Nanoparticles Fabricated by Gas Evaporation Method
S. Ogawa, H. Suzuki, C. Tsukada, T. Yoshida and S. Yagi
e-J. Surf. Sci. Nanotech. vol. 14 (2016) 150-153.

〔学会発表〕(計9件)

1. Chemical state analysis of solid photocatalysts (Invited)
T. Yoshida
GREEN 2017 conference, Taipei, Taiwan, Dec. 22, 2017
2. 人工光合成固体光触媒の表面化学状態分析(招待講演)
吉田朋子, 山本宗昭, 八木伸也, 山本旭, 吉田寿雄
日本分析化学会近畿支部第2回支部講演会, 2017年7月21日
3. 人工光合成を目的とした固体光触媒の設

計(招待講演)

吉田朋子

低温工学・超伝導学会関西支部第1回講演会
2017年5月19日大阪市立大学

4. Reduction of CO₂ with water over Ag/Ga₂O₃ photocatalysts prepared by solution plasma method.

T. Yoshida, N. Yamamoto, T. Mizutani, M. Yamamoto, S. Ogawa, S. Yagi, H. Nameki, H. Yoshida

16th Korea-Japan Symposium on Catalysis & 3rd International Symposium of Institute for Catalysis, Hokkaido, Sapporo, Japan, May 15-17, 2017.

5. Chemical state analysis of nitrogen doped titanium dioxide (Invited)

T. Yoshida, M. Yamamoto, A. Ozawa, Y. Kato, S. Yagi

18th International Symposium on Eco-materials Processing and Design, 19 Feb. 2017, Okinawa Jichikaikan

6. Effective Nitrogen Doping into TiO₂ for Visible Light Response Photocatalysis by Ion Implantation Technique

T. Yoshida, S. Niimi, M. Yamamoto, S. Yagi

44th Conference on the Physics and Chemistry of Surface and Interface, 16, January, 2017, Santa Fe, USA

7. He プラズマ照射タンゲステン材料の光触媒への応用(招待講演)

吉田朋子

第三回 OCU 物質科学フロンティアシンポジウム 2017年1月6日, 大阪市立大学

8. Quantitative chemical state analyses of visible light response nitrogen doped titanium dioxide photocatalysts

T. Yoshida, S. Niimi, E. Kuda, S. Yagi

6th Interbational IUPAC Conference on Green Chemistry, 7 September, 2016, Venice, Italy

9. Chemical and electronic state analysis of nitrogen implanted TiO₂ photocatalysts (Invited)

T. Yoshida, S. Niimi, M. Yamamoto, S. Muto and S. Yagi

International Symposium on Nanostructured Photocatalysts and Catalysts, 10 April, 2016, Osaka University, Japan

〔図書〕(計2件)

1. 半導体光触媒による二酸化炭素の還元

山本宗昭, 吉田朋子

シーエムシー出版, 機能材料, 第37巻, 第4号, (2017) p.33-39.

2. 電子エネルギー損失分光法

吉田朋子

XAFSの基礎と応用 日本 XAFS 研究会編, (2017) p312-318

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

6. 研究組織

(1)研究代表者

吉田 朋子 (Yoshida, Tomoko)

大阪市立大学・複合先端研究機構・教授
研究者番号: 90283415

(2)研究連携者

梶田 信 (Kajita Shin)

名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授

研究者番号: 0045529