

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月12日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K13917

研究課題名(和文) プラズマを用いた高効率可視光応答性光触媒材料の作製

研究課題名(英文) Fabrication of active photocatalysts in visible light using plasmas

研究代表者

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：00455297

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)：タンタル，鉄，ニオブ，バナジウム等金属のヘリウムプラズマ照射をNAGDIS-IIにおいて行った。タンタル，鉄，ニオブ，バナジウムにおいてヘリウムプラズマ照射により繊維状ナノ構造が形成されることを明らかにし，そのプラズマ照射条件(フルエンス，照射温度，入射イオンエネルギー)を明らかにした。

ヘリウムプラズマを照射下各種材料で，光触媒活性を評価した。酸化チタン，酸化バナジウムにおいてはメタノール/エタノール水溶液からの水素生成の向上を確認し，酸化ニオブにおいてはプラチナを担持した材料においてメチレンブルーの分解速度の向上を確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高効率で可視光応答性を有する光触媒材料の創成は重要な研究課題である。本研究ではヘリウムプラズマ照射を用いた材料のナノ構造化という現象を光触媒応用へと展開を図ることを目的として研究を行った。タンタル，鉄，ニオブ，バナジウム等光触媒に利用される金属において，ヘリウム照射により繊維状ナノ構造が形成されること，そのプラズマ照射条件(フルエンス，照射温度，入射イオンエネルギー)を明らかにし，光触媒活性を評価した。酸化チタン，酸化バナジウムにおいてはメタノール/エタノール水溶液からの水素生成の向上を確認し，酸化ニオブにおいてはプラチナを担持した材料においてメチレンブルーの分解速度の向上を確認した。

研究成果の概要(英文)：Helium plasma irradiation of metals such as tantalum, iron, niobium, and vanadium was performed at the plasma device NAGDIS-II. It was clarified that the fiberform nanostructure was formed by helium plasma irradiation in tantalum, iron, niobium and vanadium, and the plasma irradiation conditions (fluence, irradiation temperature, incident ion energy) were clarified.

Photocatalytic activities were evaluated for various materials under irradiation with helium plasma. For titanium oxide and vanadium oxide, the improvement of hydrogen generation from methanol / ethanol aqueous solution was confirmed, and for niobium oxide, the improvement of the decomposition rate of methylene blue was confirmed for the material supporting platinum.

研究分野：プラズマ，光触媒

キーワード：ヘリウム プラズマ 光触媒 ナノ構造

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、申請者らにより、核融合の周辺部の高密度プラズマを模擬した実験(直線型装置)により、金属材料へのヘリウム(He)照射効果が調べられ、様々な金属(タングステン以外に、チタン、ニッケル、鉄、モリブデン)表面に繊維状のナノ構造(綿毛, fuzz と呼ばれる)が形成されることが明らかになってきた。これまでに、これら金属材料を用いた触媒応用の研究が進められており、申請者らのグループにより一部酸化したタングステンによりメチレンブルー(MB)が可視光(波長 700 nm 以上)によって脱色化すること、オランダのグループにより水分解が効率的に起こっていることが示されてきた。さらに、イオンビームを用いたチタンへの窒素ドーピングにより酸化チタンにおいて可視光応答性が発現することが明らかにされている。

2. 研究の目的

本研究では、プラズマ照射による金属材料の表面改質という手法を利用して、太陽光を利用した水分解(水素生成)や LED を使った有機物分解などに利用可能となる可視光応答性を有する高性能光触媒材料の開発へと展開することを目的とする。ヘリウムプラズマ照射による、ヘリウムバブルの成長を伴う繊維状の金属のナノ構造化を利用して、比表面積の増加、光吸収率の増加、また表面プラズモン共鳴により触媒活性を増加させるとともに、窒素混合プラズマによる窒素原子ドーピングによる可視光の応答性を高め、「プラズマ照射」と言う新規手法が触媒材料作製に有効であることを示す。作製した試料を用いて、水からの水素生成効率及びエチレン分解などの有機物分解効率を評価し、工業応用展開へとつなげることをねらいとする。

3. 研究の方法

可視光応答性が期待されるニオブ(Nb)、タンタル(Ta)、バナジウム(V)、鉄(Fe)等へのヘリウムプラズマ照射実験を行い、電子顕微鏡観察を実施し、表面構造変化と照射条件の関係を明らかにする。可視光応答性を高めるために、ヘリウムプラズマに窒素を数%程度導入し、チタン及びタンタルへの照射実験を実施し、表面への窒素ドーピング、窒化の影響を XPS と吸光特性から明らかにする。作製したナノ構造材料を用いて、基礎特性として有機物(メチレンブルーなど)の光触媒反応実験を行うと共に、メタノール水溶液を分解による水素発生反応の光電気化学特性を調査する。さらに、プラズマ照射しナノ構造化した材料を用いて、光触媒反応による気相中のエチレン濃度の定量を行い、分解効率を求めた。

4. 研究成果

○ヘリウムプラズマ照射によるナノ構造形成

He プラズマの Nb 板への照射は直線型プラズマ装置 NAGDIS-II を用いて行った。入射イオンエネルギーは、試料へ負電圧を印加することで制御した。また、He プラズマ照射中の試料表面温度は真空装置外から観測窓を通して放射温度計を用いて測定した。その他、主要なプラズマパラメータは単針プローブを用いて計測を行った。He プラズマ照射後の試料の表面観察は、走査型電子顕微鏡(SEM: Scanning Electron Microscope)、透過型電子顕微鏡(TEM: Transmission Electron Microscope)を用いて行った。

図 1 に He プラズマ照射後の Nb 試料の表面構造変化を観察した画像を、図 2 には各照射条件において試料表面に形成した構造をまとめた結果を示す。図 1(a)はホール構造の SEM 像である。この構造は、He プラズマ照射中の Nb 試料表面温度が 1200 K 以上の場合に形成が確認できた。ピンホール構造の形成機構は、W と同様に He プラズマの照射により Nb 試料内部に侵入した He 粒子が欠陥にトラップされて He バブルを形成し、そのバブルが成長することによって引き起こされたと考えられる。ピンホールの直径は、数 100 nm - 数 μm まで確認することができた。

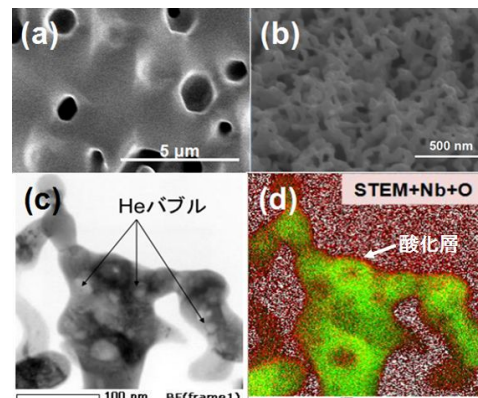


図 1. He プラズマ照射後の Nb 表面画像 (a)hole の SEM 像, (b)fuzz の SEM 像, (c)fuzz の TEM 像 (d)TEM 像 + 元素分布マップ

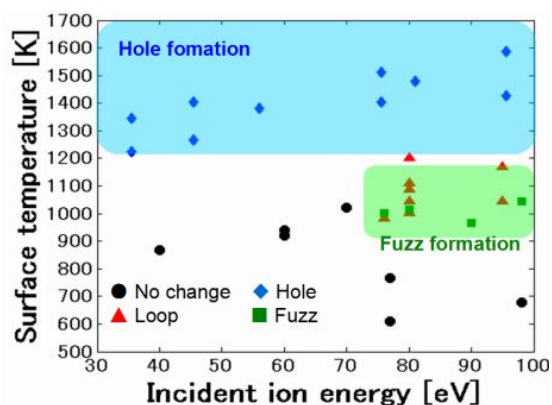


図 2. He プラズマ照射条件と表面構造変化の関係 He プラズマ照射量 $> 10^{25} \text{ m}^{-2}$, (fuzz $> 10^{26} \text{ m}^{-2}$)

図 1(b, c)には、それぞれ繊維状ナノ構造構造の SEM 像と TEM 像を示す。繊維状ナノ構造の径は数 10 nm、厚さは 1.5 μm 程度であった。繊維状ナノ構造が形成した He プラズマ照射条件は、試料表面温度：900 - 1150 K、入射イオンエネルギー > 75 eV、照射量 > 10^{26} m^{-2} であった。照射量が 10^{25} m^{-2} オーダーでは繊維状ナノ構造の形成初期段階の loop 構造を確認した。図 1(c)から、形成した繊維状ナノ構造の内部に He バブルを確認した。これより、Nb の繊維状ナノ構造形成過程も W と同様であり、繊維状ナノ構造形成において He バブルが重要な役割を果たしていると考えられる。また、図 1(d)は TEM 像に元素の分布マップを重ねて表示した画像である。この図より、繊維状ナノ構造表面は 2, 3 nm 程度の酸化層で覆われていることが確認できる。

ニオブのほかに、タンタル、バナジウム、ロジウム、ニオブ等へのヘリウムプラズマ照射を NAGDIS-II において行った。タンタルの場合には、フルエンスを 10^{26} m^{-2} 以上で照射した結果、1010 K での照射で繊維状ナノ構造の形成を確認した。鉄表面においては、表面温度を 900 K 以上、かつ入射イオンエネルギーが 50 eV 以上において、繊維状ナノ構造の形成が確認された。同様に、バナジウム、ロジウムにおいても、ナノ構造が形成を確認し、ナノ構造化が起こる温度や入射イオンエネルギー領域を明らかにした。

○光触媒活性評価

光触媒活性は、光照射下におけるメチレンブルー(MB)水溶液の分解実験によって評価した。まず、He プラズマの照射によって fuzz が形成された Nb 試料を電気炉を用いて 773 K で 1 時間加熱し、表面を酸化した。次に、助触媒として白金を光析出法により試料表面に担持した。

図 3(a)は、加熱処理した後の Nb 試料の SEM 像である。この図より、加熱処理後も fuzz 構造は維持されている。また、表面化学組成を XPS を用いて測定した結果、試料表面が 5 価の酸化ニオブ(Nb_2O_5)で覆われていることを確認した。図 3(b)は、白金担持後の Nb 試料の TEM 像であり、fuzz 構造の表面に数 nm の微粒子の付着が確認できる。これは、光析出法により fuzz 構造表面に析出した白金であり、助触媒の担持が十分に行えていることを示す。

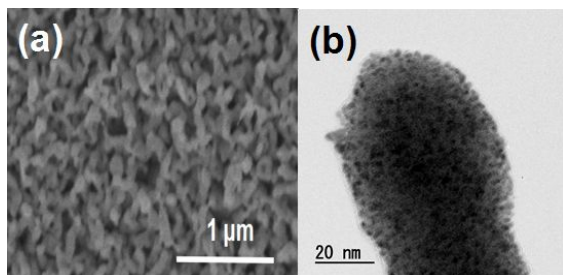


図 3. (a)電気炉での加熱処理後の SEM 像, (b)白金担持後の TEM 像

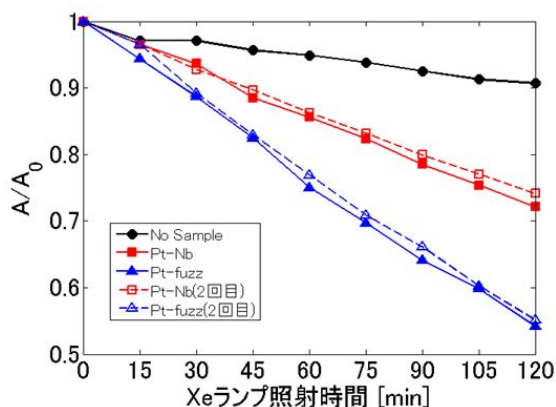


図 4. MB 分解実験結果(点線はリサイクル実験の結果)

MB 水溶液の分解実験は、10 $\mu\text{mol/L}$ に調製した MB 水溶液に対してキセノン(Xe)ランプから紫外光を照射し、664 nm における吸光度変化を計測した。紫外光による MB 水溶液の分解の影響は、Nb 試料を加えない対照実験(No Sample)から評価した。また、繊維状ナノ構造が光触媒活性に及ぼす影響は、He プラズマ照射をしていない表面が平滑な Nb 試料(Pt-Nb)と fuzz 試料(Pt-fuzz)で結果を比較することで評価した。

図 4 に MB 水溶液の分解実験結果を示す。Pt-Nb と Pt-fuzz を比較すると、Pt-fuzz の方が MB 水溶液の分解による吸光度の減少が起きていることが確認できる。これは、fuzz 構造による Nb 光触媒の表面積増大に伴う MB 水溶液を分解する活性サイトの増加が影響していると考えられる。また、No Sample の場合も MB 水溶液の分解が起きているが、Pt-Nb と Pt-fuzz の結果を覆すようなものではない。したがって、He プラズマ照射によって Nb 試料表面に fuzz 構造を形成すると、それに伴う光触媒表面積の増大により光触媒活性が向上する。Nb 光触媒の再利用特性を評価するためにリサイクル実験を行った結果、光触媒活性の劣化はほとんど起きなかった。これより、fuzz を形成した Nb 光触媒は再利用特性が高いと考えられる。

さらに、W 板に He プラズマを照射し、ナノ構造を形成させた試料表面に RF スパッタリングを用いて酸化チタン(TiO_2)薄膜を形成させた。そして、常温下でのエチレンガス分解反応実験を行い、He プラズマ照射によって形成されたナノ構造が光触媒活性に及ぼす影響について調査した。板状 W への He プラズマ照射を試料表面温度約 1100 K、入射イオンエネルギー 65 eV、プラズマ照射量約 10^{25} m^{-2} の条件で行い、試料に He プラズマを照射しナノ構造を形成させた。 TiO_2 の薄膜形成には RF マグネトロンスパッタ装置(島津製作所、HSR-522)を使用した。ターゲットにはチタンを使用し、Ar ガス 1.0 Pa、放電電力 100 W の条件下で膜厚が 25-100 nm になるように付着させた後、試料を大気下で加熱酸化させた。試料の表面観察は走査型電子顕微

鏡を使用した。

TiO₂ 光触媒の活性評価はエチレンガス分解を用いて評価した。エチレンガスの濃度は約 50 ppm であり、ガスクロマトグラフによって計測した。光源には 300 W キセノンランプを使用し、コールドミラーを用いて紫外光照射下において実験を行った。図 5 にナノ構造 W 表面に Ti を付着させ、873 K で 30 分大気下で加熱酸化させた試料の SEM 像を示す。スパッタリングおよび加熱を実施した後も、W 表面にの繊維状ナノ構造が維持されていることを確認した。図 6(a,b)は W 基板に Ti を 50 nm 成膜し、それぞれの酸化温度で 30 分酸化させた試料で 2 時間分解した際の時間推移と試料ごとの分解効率である。

He プラズマを照射した W 基板の試料では 673 K で酸化させた試料はエチレンを分解しなかったが、773 K、873 K と加熱温度を上げることで分解活性が向上し、873 K の酸化温度において最も高い活性を示した。また He プラズマ照射した基板の試料は未照射の基板の試料よりも活性が改善し、873 K の試料では 2 時間で約 8 割のエチレンを分解し、Ti 板と匹敵する活性を示した。W 基板で作製した光触媒の活性を調査し、Ti 薄膜の厚みや、加熱時間の依存性などを調べた結果、He プラズマを照射した W 基板に Ti を 100 nm 成膜し、873 K で 120 分酸化させた試料が最も高い活性を示した。これはナノ構造形成によるルチル構造形成が促進されたこと、酸化時間、膜厚を増加させることで、表面の結晶構造が向上したことが原因と考えられる。また繰り返し実験においても活性の減少は見られず、高い活性を維持していることがわかった。

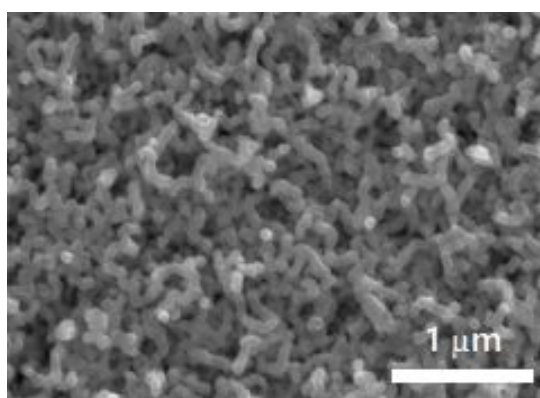


図 5 ナノ構造 W 上に付着させた TiO₂ 薄膜の SEM 像

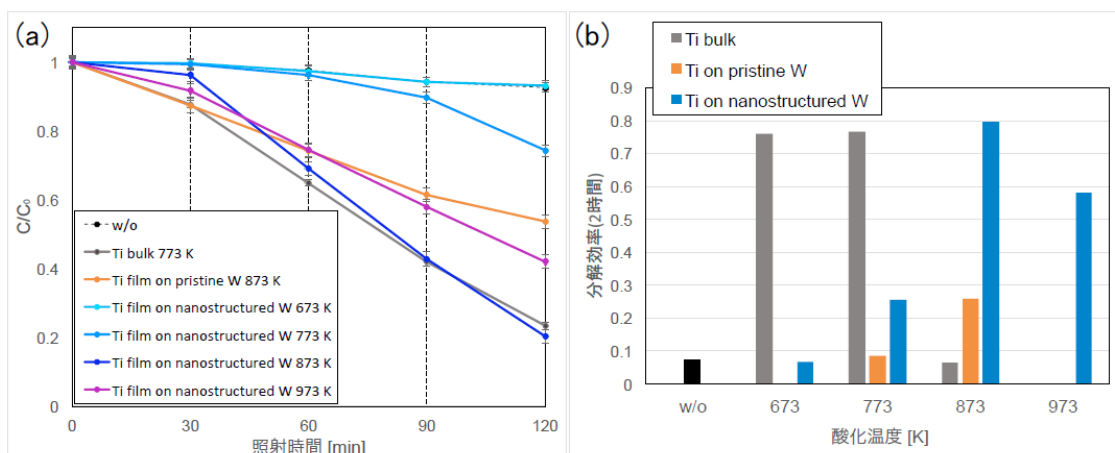


図 5 W 基板に Ti を堆積させて、異なる温度で 30 分加熱酸化した試料のエチレン分解活性。(a) 試料ごとの時間推、(b) 2 時間照射後の分解効率。

プラズマ照射により形成されたナノ構造を有する TiO₂ に関しては、メタノール水溶液の分解実験による光触媒活性評価を行った。メタノール水溶液分解実験の前処理としてすべての試料を 773 K で 30 分加熱酸化処理した。Xe ランプを用いて光を照射したときの照射時間に対する発生した水素の量を定量評価した結果、ヘリウムプラズマ照射により表面構造の変化したチタンも光応答性を示し、水の分解による水素の生成という光誘起分解作用を示し、表面構造変化したチタンの方が未照射チタンよりも高い触媒活性を示した。特にヘリウムプラズマ照射された試料はバンドギャップよりも低いエネルギーの光によっても、光触媒特性を示すことが明らかとなった。さらに、Ti に対して高入射イオンエネルギー (~130 eV) で He-N₂ プラズマ照射を行い、その後酸化加熱処理を行った試料において、N ドープ TiO₂ 試料を作製できることを示した。

さらに、メタノール水溶液中に表面が酸化されたバナジウム基板に紫外光を照射し、水素生

成を評価した結果、ヘリウムプラズマ照射を行った基板からは有意な水素生成が起こっていることが確認でき、プラズマ照射により光触媒活性の活性化が起こったことが明らかになった。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 7 件)

- (1) Y. Tomita, S. Kajita, E. Yasunaga, T. Yoshida, N. Ohno, and H. Tanaka: Fabrication of a nanostructured TiO₂ photocatalyst using He plasma-irradiated tungsten and ethylene gas decomposition, Jpn. J. Appl. Phys. (in press)
- (2) S. Kajita, F.Mimuro, T.Yoshida, N.Ohno, N.Yoshida: One-step plasma synthesis of Nb₂O₅ nanofibers and their enhanced photocatalytic activity, CHEMPHYSCHEM, vol.19, 1-11, (2018/9)
- (3) Y Tomita, S. Kajita, N Ohno, H Tanaka, Y Ichino: Morphology Changes of Platinum and Tungsten Carbide by He Plasma Irradiation, Plasma and Fusion Research 13, 3406074-3406074 (2018)
- (4) T Nojima, S. Kajita, N Yoshida, S Kawaguchi, N Ohno, H Tanaka: Nanostructure Growth on Rhodium/Ruthenium by the Exposure to He Plasma, Plasma and Fusion Research 13, 3406065-3406065 (2018).
- (5) S. Kajita, T.Yoshida, N.Ohno, Y.Ichino, N.Yoshida: Fabrication of photocatalytically active vanadium oxide nanostructures via plasma route, Journal of Physics D: Applied Physics, Vol.51, 215201, (2018/4).
- (6) S. Kajita, T.Yoshida, N.Ohno, T.Ishida, D.Kitaoka, "Enhancement of photocatalytic activity of TiO₂ by plasma irradiation", Japanese Journal of Applied Physics, Vol.55, 106202(5 pp), Sep. 2016.
- (7) S. Kajita, T.Ishida, N.Ohno, D.Hwangbo, T.Yoshida, "Fuzzy nanostructure growth on Ta/Fe by He plasma irradiation", Scientific Reports, Vol.6, 30380, Jul. 2016.

〔学会発表〕(計 15 件)

- (1) T. Nojima, S. Kajita, N. Yoshida, N. Ohno, H. Tanaka, T. Akiyama and T. Yagi, ISPlasma 2018/IC-PLANT2018, Nagoya, Japan, March 2018
- (2) 野嶋智宏、梶田信、山本悠太、吉田直亮、大野哲靖、田中宏彦、時谷政行、永田大介、八木貴志、プラズマ核融合学会第 35 回年会、大阪大学吹田キャンパス、2018 年 12 月
- (3) 富田雄大、梶田信、吉田朋子、安永円理子、大野哲靖、田中宏彦、第 35 回プラズマ・核融合学会年会 (大阪大学) 2018 年 12 月 3-5 日
- (4) Y. Tomita, S. Kajita, E. Yasunaga, T. Yoshida, N. Ohno, H. Tanaka, 40th International Symposium on Dry Process, (Nagoya, Japan), Nov. 13th-15th, 2018.
- (5) 富田雄大、梶田信、吉田朋子、安永円理子、大野哲靖、田中宏彦、本島巖、第 122 回触媒討論会 (北海道教育大学)、2018 年 9 月 26-28 日 .
- (6) 野嶋智宏、梶田信、山本悠太、吉田直亮、大野哲靖、田中宏彦、時谷政行、永田大介、日本金属学会 2018 年会、東北大学青葉山キャンパス、2018 年 9 月
- (7) S. Kajita, F.Mimuro, T.Yoshida, N.Ohno, N.Yoshida, "Novel nanostructuring method using helium plasmas:vanadium and niobium oxides for photocatalysis", TOCAT8, パシフィコ横浜, P3145 (2018/8)
- (8) Y. Tomita, S. Kajita, E. Yasunaga, T. Yoshida, N. Ohno, H. Tanaka, ISPlasma/IC-PLANTS 2018, (Nagoya, Japan), Mar. 4th-8th, 2018.
- (9) Y. Tomita, S. Kajita, N. Ohno, H. Tanaka, Y. Ichino, 26th International Toki Conference and 11th Asia Plasma and Fusion Association Conference (Toki, Japan), Dec. 5th-8th, 2017.
- (10) T. Nojima, S. Kajita, N. Yoshida, S. Kawaguchi, N. Ohno, H. Tanaka and T. Akiyama,, Plasma Conference 2017, Himeji, Japan, November 2017
- (11) T. Nojima, S. Kajita, N. Yoshida, S. Kawaguchi, N. Ohno, H. Tanaka, T. Akiyama and T. Yagi, 26th International Toki Conference and 11th Asia Plasma & Fusion Associate Conference, Nagoya, Japan, December 2017
- (12) Y. Tomita, S. Kajita, N. Ohno, H. Tanaka, E. Yasunaga, G. Motojima, Plasma Conference 2017 (Himeji, Japan), Nov. 20th-24th, 2017.
- (13) 三室文明、梶田信、大野哲靖、吉田朋子、吉田直亮:「ヘリウムプラズマ照射によるナニオブ作製とその光触媒活性評価」第 120 回触媒討論会(P094、愛媛大学) 2017 年 9 月 12-14 日
- (14) Fumiaki Mimuro, Shin Kajita, Noriiasu Ohno, Tomoko Yoshida: "Morphology Changes of Niobium Surface Irradiated with Helium Plasmas" ISPlasma2017/IC-PLANTS2017 (04P83, Chubu Univ.) Japan, Mar. 1-5, 2017

(15)三室文明、梶田信、大野哲靖、吉田朋子：「ニオブへのヘリウムプラズマ照射による表面構造変化及び光触媒応用」プラズマ核融合学会第 33 回年会(30pP16、東北大学)2016 年 11 月 29

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号(8桁)：

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。