

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 9 月 18 日現在

機関番号：84510

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2023

課題番号：18K04793

研究課題名(和文) 大気圧ヘリウムプラズマ照射を援用した光触媒反応向上による水素発生プロセスの開発

研究課題名(英文) Development of hydrogen generation process by improving photocatalytic reaction assisted by atmospheric pressure helium plasma irradiation

研究代表者

柴原 正文 (SHIBAHARA, MASAFUMI)

兵庫県立工業技術センター・生産技術部・部次長

研究者番号：80470219

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：市販の酸化チタン皮膜に可視光応答性を付与するため、窒素イオンドーブによる不純物準位を発現させてバンドギャップを狭小化する事を検討した。窒素イオンの作製には既存のチャンバー方式大気圧プラズマ照射装置を活用した。当装置内で発生するプラズマはVHFで励起した誘電体バリア放電であり、試料表面下へ正の窒素イオンを引き寄せる事ができない。絶縁材料の酸化チタンに直流負バイアス印加も不適である事から、RFバイアスを印加し正イオンを試料表面に引き寄せる事を考えた。VHFプラズマ中にRFプラズマを重ねることで反応活性種の発生量が増加する事を期待した。また、平均自由行程が長い低真空領域でのプラズマ照射を適用した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

市販の酸化チタン皮膜に可視光応答性を付与するため、大気圧プラズマ照射による試料表面下へ窒素イオンドーブを試みた。RFバイアスを印加し正の窒素イオンを試料表面に引き寄せて、VHFプラズマ中にRFプラズマを重ねる事でプラズマ発光強度が増加したが、XPS分析では試料表面下への窒素イオンドーブが確認できなかった。そこで、平均自由行程が長い低真空領域のプラズマ照射を適用した結果、窒素成分の存在が認められた。高圧・高密度のプラズマを照射するアーク放電式大気圧プラズマジェット照射装置を用いずとも、簡便な代替手法で酸化チタン皮膜表面下への窒素イオンドーブが可能になり、可視光応答性光触媒の可能性を見出した。

研究成果の概要(英文)：In order to give visible light responsiveness to commercially available titanium oxide films, we investigated the possibility of narrowing the band gap by expressing impurity levels through nitrogen ion doping. To produce nitrogen ions, we utilized an existing chamber-type atmospheric pressure plasma irradiation device. The plasma generated in the device is a dielectric barrier discharge excited by VHF, and it is not possible to attract positive nitrogen ions to the surface of the sample. Since applying a negative DC bias to titanium oxide, an insulating material, is also inappropriate, we considered applying an RF bias to attract positive ions to the surface of the sample. We hoped that the amount of reactive species generated would increase by superimposing an RF plasma on a VHF plasma. We also applied low-vacuum plasma irradiation, which has a long mean free path.

研究分野：プラズマ表面改質

キーワード：酸化チタン 表面改質 プラズマ 光触媒

## 様式 C-19、F-19-1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

本研究では、環境に優しくクリーンかつ安定供給の持続が可能なエネルギー変換材料として注目を集めている半導体光触媒、特に酸化チタンに表面改質を施して高効率な可視光応答性光触媒を発現させることを目的とした。既報には、高圧・高密度のヘリウムプラズマジェットを照射して酸化チタンに微細な表面構造を創製し、さらに水素プラズマを照射して表面改質を施すことで酸素欠損型光触媒が創製されるとの報告がある。本研究でも当初、アーク放電式大気圧プラズマジェット照射装置を新規導入して、反応ガス供給ポートとプラズマジェット照射直下を高温化するハロゲンランプ光源を追加設置して表面改質の環境を創製する計画を立てた。

しかし、当該装置を予算的に入手困難であるため、次善策として既存の真空チャンバー方式大気圧プラズマ発生装置を活用することに変更した。

### 2. 研究の目的

本研究では、市販の酸化チタン皮膜に高効率な可視光応答性の光触媒特性を発現させることを目標に、酸化チタン皮膜表面下への窒素 (N) イオンドープを実現させて、不純物準位によるバンドギャップの狭小化を最初の目的とした。続いて、光波長に対する光触媒特性の依存性を評価して、可視光応答の可否を把握することであった。

### 3. 研究の方法

既存装置で用いる大気圧プラズマは、主に不活性ガスであるヘリウム (He) ガスの大気圧雰囲気下で被処理物を電極に対して数 mm 以下のギャップ (GAP) を設けて配置し、電極に周波数 150 MHz (VHF) の高周波電界を印加することで発生するグロー放電状のプラズマである。大気圧プラズマ内部では、添加した反応ガス原子はより反応性の高いイオンやラジカルに分解・励起され、これが被処理物の表面原子と反応することで表面改質が施される。大気圧プラズマ内部においては高密度のプラズマが電界強度の高い電極表面の近傍だけに局在化するという特徴を有する。これゆえに、処理速度が速く空間制御性が良い表面改質が可能となる。

使用した処理チャンバー (ステンレス製 0.15 m<sup>3</sup>) 内部には、プラズマ発生用電極、ワークテーブル、ワークテーブル揺動用 3 軸 (XYZ 軸) テーブルが設置されている。試料には、Si ウエハを 30×30 mm の寸法に切り出し UV 照射装置で親水化した表面上に多木化学(株)製アナターゼ型酸化チタンゾル (タイノック AM-15) 500 μL をスピンコートで成膜化した。その後、600 °C で 2 時間焼付け酸化チタン皮膜に固定化した。

そして、プラズマ表面改質による酸化チタン皮膜表面下への N イオンドープを実現させて可視光応答性を確認すること目的に、以下の項目について研究を進めた。

- (1) 大気圧プラズマ表面改質後の材料分析
- (2) 試料表面へ N イオンを引き寄せるための装置作製

- (3) VHF と RF 高周波電界の重畳した大気圧プラズマ表面改質を行った後の材料分析
- (4) VHF と RF 高周波電界の重畳した低真空プラズマ表面改質を行った後の材料分析
- (5) 可視光応答性の光触媒特性の発現確認

#### 4. 研究成果

項目(1)については、He ガスに希釈された 1~5% NH<sub>3</sub> ガスを大気圧に充填して試料の大気圧プラズマ表面改質を施した。表面改質後の X 線光電子分光 (XPS) 分析を行ったところ、化学組成のうち N 成分分率は最大約 2 atomic % と低い状態であった。また、アルゴン (Ar)-ガスクラスターイオンビーム (GCIB) によりマイルドにエッチングしながら XPS 分析を行ったところ、上記数値が大幅に低減した。よって、大気圧プラズマ下で NH<sub>3</sub> ガスから分解された窒酸化生成物が試料表面上に積層したのみで N イオンドーピング出現は無かったと思われる。

項目(2)については、上記装置内で発生するプラズマは、VHF で励起した誘電体バリア放電プラズマであるため、試料表面下へプラズマ中の正イオンを引き寄せることができない。そこで、試料台にバイアス電圧を印加することを検討した。通常は、負の直流バイアス(数十 V~数千 V)を試料台に印加することで正イオンを引き寄せる。しかし、試料が絶縁性の酸化チタンでは試料表面がチャージアップするため、試料台に負直流 (DC) バイアスを印加しても効果は極めて薄いことから、13.56 MHz (RF) の高周波バイアスを試料台に印加することで正イオンを試料表面に積極的に引き寄せることを考えた。また、VHF プラズマ中に RF プラズマを重ねてラジカル発生量を増加させる効果が大きいと期待できると考えた。そのための装置作製を行った。

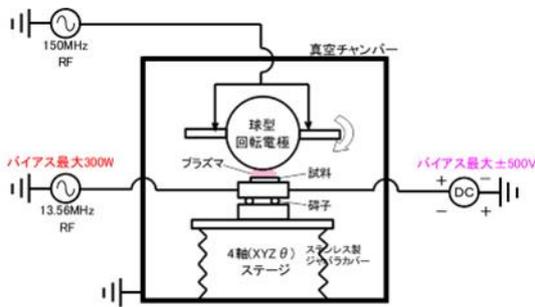


図 1. 試料台バイアスの印加方法

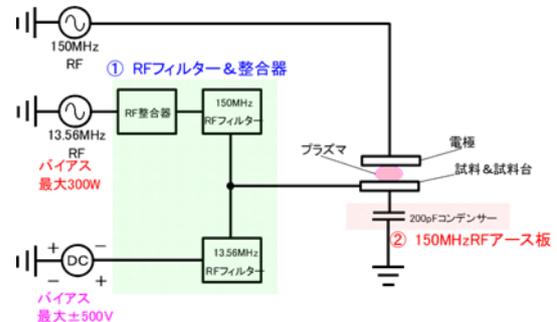


図 2. 試料台バイアスの印加に必要なRFフィルターと整合器

具体的には、RF・直流バイアスを各々印加する供給ライン (RF・直流の混合器、VHFの遮蔽フィルター、RFマッチング器) と、チャンバーアースからRF・直流を遮断するライン (試料台を絶縁材料で再製作、VHF用シールド板、RF・直流の遮蔽フィルター) の設計製作を行った。設計上ではRFは最大300 W、DCは最大±500 V (0.1 A) で印加することが可能となった。

項目(3)については、Heガスに希釈された1% NH<sub>3</sub>ガスを大気圧に充填し、実験条件(VHF 200 W, RF 50 W)にて試料の大気圧プラズマ表面改質を施した。表面改質後のXPS分析を行った結果、化学組成のうちN成分分率は2 atomic %程度であった。また、同時にDC-100 V印加しても

N成分分率は変化しなかった。なお、Ar-GCIBをしながらXPSを行った結果、上記数値が大幅に低減した。よって、これも同様に大気圧雰囲気下では窒酸化生成物が試料表面上に積層したのみで、Nイオンドープ出現は無かったと思われた。

項目(4)については、前項目から大気圧下では大気ガス粒子に阻害されてNイオンの平均自由行程が短いため、効果的なNイオンドープ出現は無かったと思われた。そこで、平均自由行程が長くなるように低真空雰囲気下でのプラズマ表面改質を試みた。低真空下ではプラズマが被処理物と電極とのギャップ間で局在化しない他、不要箇所にも異常放電が発生することから、VHF用シールド板の形状変更と広めのギャップ設定が必要であった。最適化を行った結果、実験条件 (0.125 気圧, GAP 0.25 mm, VHF 100 W, RF 25 W, Heガス希釈中1 % NH<sub>3</sub>ガス) にて表面改質を施した。光ファイバー温度プローブでの測定では試料近傍の表面温度最大150℃になり、また光ファイバー分光分析器で測定したプラズマ発光のカウント数が大気圧下に比較して大幅に増したことから、Nイオン発生量が増加したと思われた。表面改質後のXPS分析を行った結果、化学組成のうちN成分分率は3 atomic %以上とした。また、Ar-GCIBをしながらXPSを行った結果、上記数値はほとんど変化しなかった。よって、低真空雰囲気下ではNイオンドープ出現は可能となったと考えられる。

項目(5)については、前項目で作製した試料をJIS R 1703-2のメチレンブルー分解試験を行った。未表面改質の試料と比較から色調変化が大きくなった結果から、可視光応答性の向上した光触媒特性の存在を見出すことができた。

以上の結果から、低真空雰囲気下でのプラズマ表面改質において、アナターゼ型酸化チタン皮膜にNイオンドープによる応答性光触媒特性の発現の可能性を見出したところであるが、コロナ禍ならびにその後の病気療養での研究活動停滞もあって水素発生現象の発現まで辿り着けていない。今後とも改善研究を実施していく予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Yuji Ohkubo, Masafumi Shibahara, Asahiro Nagatani, Koji Honda, Katsuyoshi Endo & Kazuya Yamamura	4. 巻 95
2. 論文標題 Comparison between adhesion properties of adhesive bonding and adhesive-free adhesion for heat-assisted plasma-treated polytetrafluoroethylene (PTFE)	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Adhesion	6. 最初と最後の頁 242 - 257
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 柴原正文、大久保雄司、長谷朝博、本田幸司、遠藤勝義、山村和也
2. 発表標題 AFM-IRを用いたポリテトラフルオロエチレン（PTFE） / 天然ゴム（NR）接着体の界面分析
3. 学会等名 日本接着学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 柴原正文、大久保雄司、長谷朝博、本田幸司、遠藤勝義、山村和也
2. 発表標題 熱アシストプラズマ処理したポリテトラフルオロエチレンとゴムとの接着界面におけるシリカ粒子添加の影響
3. 学会等名 精密工学会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 柴原正文、大久保雄司、長谷朝博、本田幸司、遠藤勝義、山村和也
2. 発表標題 熱アシストプラズマ処理したポリテトラフルオロエチレンとゴムとの接着界面における補強配合剤の影響
3. 学会等名 表面技術協会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	大久保 雄司  (OHKUBO Yuji)  (10525786)	大阪大学・大学院工学研究科・准教授   (14401)	
研究 分担者	本田 幸司  (HONDA Kouji)  (20553085)	兵庫県立工業技術センター・材料・分析技術部・主任研究員   (84510)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------