

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 7 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24656489

研究課題名(和文) プラズマ照射が拓く新奇太陽光応答型光触媒の開発

研究課題名(英文) Application of He plasma irradiation to the preparation of a new photocatalyst

研究代表者

吉田 朋子 (Yoshida, Tomoko)

名古屋大学・エコトピア科学研究所・准教授

研究者番号：90283415

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：W板へのHeプラズマ照射により樹枝状ナノ構造体を作製した。この試料を部分酸化して得られたWO₃/Wは、1～5 eVの広波長領域の光を吸収することを見出した。この材料は、WO₃のバンドギャップよりもエネルギーの低い近赤外光照射下においてもメチレンブルー脱色反応を進行させ、その反応速度は材料の表面酸化割合で変化することが明らかとなった。しかし、反応中の分解生成物の吸着によって表面に存在していたW(0)種が酸化されることによって反応速度が低下することも分かった。

研究成果の概要(英文)：The dendritic nanostructure was fabricated on a surface of tungsten plate by helium plasma irradiation. The nanostructure consisting of W metal was partially oxidized to form WO₃ on exposure to air, and the resulting surface exhibited a broad photoabsorption in the range from 1 to 5 eV. We examined photoinduced reaction of methylene blue (MB) on the material. It was found that the partially and fully oxidized surface nanostructures were able to promote a decolorization of MB under photoirradiation even with the near-infrared light (<1.55 eV), whose energy is lower than the band gap of WO₃. The reaction rate was varied with the fraction of W and WO₃ on the surface layers, that is, the partially oxidized sample promoted the reaction at a higher rate than the fully oxidized one. It is also found that the reaction rate decreased with time, which would be caused by the products accumulation on the surface and the surface oxidation.

研究分野：触媒化学

キーワード：光触媒 プラズマ照射

1. 研究開始当初の背景

酸化タングステン (WO_3) は、470nm までの光吸収を有することから、太陽光や蛍光灯を利用できる光触媒としての開発が期待されている。しかし、市販の WO_3 粉末の比表面積は $1\text{m}^2/\text{g}$ 程度であり、一般的に利用されている TiO_2 光触媒 ($100\sim 300\text{m}^2/\text{g}$ 程度) に比べてかなり小さい。また WO_3 はバンドギャップが低く、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。近年、北海道大学の阿部らは、Pt 担持 WO_3 触媒が、これまで困難と考えられてきた有機物の光酸化分解反応を進行させ、 WO_3 ナノ粒子も僅かながら活性を示すことを報告した。

一方、プラズマ工学分野では、ある特定の条件で W に He プラズマを照射すると、He バブルと熱空孔が W 表面に生成し、更に W 表面にマイクロメートルサイズ以下の樹枝状構造が発現することが最近見出された。この樹枝状構造は、核融合炉におけるダイバータ壁の材料として候補にあげられている W とプラズマとの相互作用に関する研究の中で発見された。樹枝状構造化した W はプラズマ中に混入しやすいため、ダイバータ材料としては不適であるが、そのような樹枝状の表面は、通常の W と比べて高表面積であり、触媒として利用価値のある材料であると考えられる。さらに、光触媒のナノ構造化はバンドギャップの広がりにより材料の酸化・還元電位を変えるため、有機物分解活性を向上させると期待できる。また、プラズマを照射するだけで作製することができるため、既存の触媒作製方法と比べて前処理がいらぬ簡便な手法であると言える。

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酸化 W ナノ材料を得て、この材料の表面構造や光学特性を調べると共に、光触媒の活性評価としてのメチレンブルー (MB) を用いた有機物分解実験を試みた。実際に準備実験を行った結果、He 照射をした W 板表面に樹枝構造を確認すると共に、UV-VIS 拡散反射スペクトルの測定から、この材料が紫外～近赤外にわたる広い波長域の光を吸収していることが分かった。また、紫外・可視光を照射すると MB 分解に活性を示すことや、この活性が表面酸化処理によって下がるという結果を得た。

2. 研究の目的

準備実験から、試料を加熱処理することで MB 分解反応での分解速度の変化が見られたことから、試料の表面酸化割合は MB 分解特性に深く関わると考えられる。

そこで本研究では、樹枝状タングステンの表面酸化状態に注目し、MB 分解反応による光触媒としての活性や光応答性を評価することを1つ目の目的とした。また、2つ目の目的として、表面酸化割合の異なる試料において触媒劣化の有無を見出したので、MB 反応前後での XPS 測定、SEM 測定を行うことで、試料表面状態の変化を明らかにし、触媒劣化の原因を調べた。また、樹枝状タングステンは長波長領域の光に対しても触媒活性を示す特殊な性質を持つことから、本研究でも 800nm 以上の長波長の光照射という条件のもとで MB 分解実験を行った。

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 II (NAGoya Divertor plasma Simulator II, 名古屋大学工学研究科エネルギー理工学専攻大野研究室所有) を用いて W 板に対して He プラズマ照射を行った。8 mm×8 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 プラズマを以下の条件で照射した。

- ・ 入射イオンエネルギー：65~80 eV
- ・ 試料表面温度：1300~1700 K
- ・ 照射フルエンス： $5 \times 10^{25} \sim 2.5 \times 10^{26} \text{ m}^{-2}$

照射前の金属 W 板は金属光沢があり銀白色であったが、照射後には光沢がなく黒色を呈した。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

リファレンス用石英ガラスセル(東ソー・クォーツ株式会社)とサンプル用石英ガラスそれぞれに蒸留水(約 2 ml)をいれ、UV-vis 透過吸収スペクトルのバックグラウンドを測定した。次に、サンプル用石英ガラスの中に試料を入れ、その上から MB 水溶液(10 $\mu\text{mol/L}$)を 2 ml 入れた。MB 水溶液を入れた 2 分後に、UV-vis 吸収スペクトル測定を行い、光照射時間 $t=0$ 分のときのデータとした。

$t=0$ 分での測定後、暗室中で Xe ランプ(ウシオスペックス R300-3J)を用いて 4 分間光照射する度に UV-vis スペクトルの測定(1 分間)を行い、これを光照射時間 $t=48$ 分まで繰り返した。このとき、Xe ランプと試料の間にカットフィルターを置き、800 nm 以上の波長をもつ光のみが試料に当たるようにした。光吸収スペクトルの 664.5 nm の吸光度が減少していく様子を光照射時間に対してプロットした。

4. 研究成果

図 1 に、Xe ランプにカットフィルターを用いて 1.55 eV 以下のエネルギーの光を照射

した時の MB 分解実験の結果を示す。全ての試料が光照射に応答し、分解反応を促進することが分かった。ここで、表面酸化 100%の試料が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。一方、W(0)の割合が多い表面酸化 20%の試料や WO_3 の割合が多い表面酸化 100%の試料に比べて、表面酸化割合が増加するほど反応速度が大きくなり、表面酸化 60%の試料が最も反応速度が大きかった。このことから、W(0)- 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考えた。

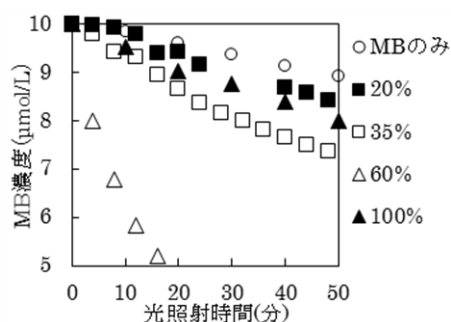


図 1 表面酸化割合の異なる各試料の MB 分解活性

また、 WO_3 のバンドギャップ 2.5eV よりエネルギーの低い光を照射したにもかかわらず反応が進行したことから、これらの試料は、他の半導体光触媒のようにバンド間の電子励起によって反応が進行しているとは考え難い。He⁺プラズマ照射によってタングステンに樹枝状ナノ構造が形成すると黒色化し、紫外~近赤外光を吸収することから、ナノ構造化した W(0)サイトが光を吸収し、生じた励起電子が WO_3 の伝導帯に注入されて MB 分解反応が進行した可能性が挙げられる。この励起電子の移動は W(0)- WO_3 界面では効率的に起こるため、MB 分解反応が速やかに起こると推測した。

しかし、表面酸化 60%の試料は 2 度目の反応を行うと、1 度目の実験に比べて反応速度は著しく低下した。一方、表面酸化 100%の試

料は繰り返し反応を行っても活性の低下は認められなかった。図 2 に、MB 分解反応前後における表面酸化 60% 試料の SEM 像を示す。MB 分解後の試料表面では樹枝状構造の肥大化または他の物質の吸着が生じていると考えられる。この試料の XPS 測定からは、反応後に W(O)サイトの酸化と炭素の増加が検出された。これらの結果から、MB が W(O)-WO₃ 界面に化学吸着して次の反応を阻害したり、W(O)サイトが酸化されたことで W(O)-WO₃ 界面の面積が減少することが推察される。片や、表面酸化 100% の試料では、SEM 像や XPS 測定における炭素量の反応前後における変化は認められず、MB による被毒はないことが確認できた。以上から W(O)-WO₃ 界面では分解反応が速やかに進行するが劣化が起りやすい一方、WO₃ サイトは反応活性が低いものの、安定な活性サイトであることが分かった。

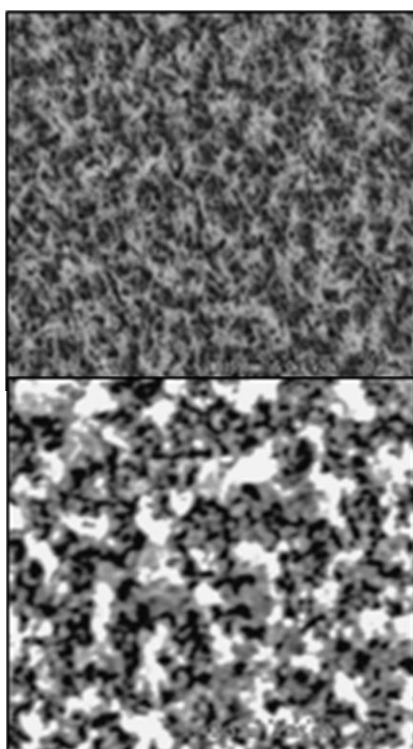


図 2 表面酸化 60% 試料における MB 反応前後の SEM 像 (上: 反応前, 下: 反応後)

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 11 件)

1. Gold nanoparticles on titanium oxide effective for photocatalytic hydrogen formation under visible light
H. Yuzawa, T. Yoshida and H. Yoshida, Appl. Catal. B., vol. 115-116 (2012) 294-302.
2. Bifunctional Rhodium Cocatalysts for Photocatalytic Steam Reforming of Methane over Alkaline Titanate
K. Shimura, H. Kawai, T. Yoshida and H. Yoshida, ACS Catal., vol. 2 (2012) 2126-2134.
3. Cluster size analysis in Ge-doped silica showing 3.1 eV luminescence by RMC-XAFS and HAADF-STEM
T. Yoshida, S. Muto and H. Yoshida, AMTC Letters, vol.3 (2012) 208-209.
4. Helium Plasma Implantation on Metals: Nanostructure Formation and Visible-light Photocatalytic Response
S. Kajita, T. Yoshida, D. Kitaoka, R. Etoh, M. Yashima, N. Ohno, H. Yoshida, Na. Yoshida and Y. Terao, J. Appl. Phys., vol. 113 (2013) 134301-134307.
5. Heterogeneous palladium catalyst hybridised with titanium dioxide photocatalyst for direct C-C bond formation between aromatic ring and acetonitrile
H. Yoshida, Y. Fujimura, H. Yuzawa, J. Kumagai and T. Yoshida, Chem. Commun., vol. 49 (2013) 3793-3795.
6. Surface modification of titanium using He plasma
S. Kajita, D. Kitaoka, N. Ohno, R. Yoshihara, N. Yoshida, T. Yoshida, Appl. Surf. Sci., vol. 303 (2014) 438-445.
7. The influence of the preparing method of a Ag/Ga₂O₃ catalyst on its activity for photocatalytic reduction of CO₂ with water
N. Yamamoto, T. Yoshida, S. Yagi, Z. Like, T. Mizutani, S. Ogawa, H. Nameki, H. Yoshida, J Surf. Sci. Nanotech. (2014) in press.
8. Depth distribution of dopant effective for visible light response in nitrogen doped TiO₂ photocatalyst
T. Yoshida, E. Kuda and S. Muto, Surf. Interf. Anal. (2014) in press.
9. In-situ FT-IR study on the mechanism of CO₂ reduction with water over metal (Ag or Au) loaded Ga₂O₃ photocatalysts
M. Yamamoto, T. Yoshida, N. Yamamoto, H. Yoshida and S. Yagi, J Surf. Sci. Nanotech.

(2014) in press.

10. Application of nanostructured tungsten fabricated by helium plasma irradiation for photoinduced decolorization of methylene blue
K. Komori, T. Yoshida, S. Yagi, H. Yoshida, M. Yajima, S. Kajita and N. Ohno, J Surf. Sci. Nanotech. (2014) in press.

11. Fabrication of gold nanoparticles supported on anatase-phase titania by solution plasma method,
T. Mizutani, T. Murai, T. Nomoto, H. Nameki, T. Yoshida and S. Yagi, Surf. Interf. Anal. (2014) in press.

〔学会発表〕 (計 8 件)

1. Cluster size analysis in Ge-doped silica showing 3.1 eV luminescence by RMC-XAFS and HAADF-STEM
T. Yoshida, S. Muto and H. Yoshida, 3rd International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations (AMTC3), May 9-11 (2012) Gifu, Japan

2. Helium plasma irradiated tungsten oxide as a new visible-light response photocatalyst
15th International Congress on Catalysis, July 3, (2012) Munich, Germany
T. Yoshida, R. Etoh, H. Yoshida, M. Yajima, S. Kajita and N. Ohno

3. Effective depth distribution of nitrogen in visible light responsive nitrogen doped TiO₂ photocatalyst
T. Yoshida, E. Kuda, S. Niimi, S. Muto and S. Yagi, 9th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '13, December 5, (2013) Hawaii, USA

4. Application of nanostructured tungsten fabricated by He plasma irradiation as a photocatalyst,
K. Komori, T. Yoshida, S. Yagi, H. Yoshida, M. Yajima, S. Kajita and N. Ohno, 9th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '13, December 5, (2013) Hawaii, USA

5. ヘリウム照射により発現するタンゲステンナノ構造の光触媒特性 (招待講演)
吉田朋子, 日本物理学会 第 69 回年次大会
2014 年 3 月 29 日, 東海大学湘南キャンパス

6. Photodeposition process of Pt nanoparticles on TiO₂ photocatalyst
TOCAT7 conference, 1-6 (2014) Kyoto, Japan
T. Yoshida, Y. Minoura, Y. Nakano, S. Yagi and H. Yoshida

7. Quantitative chemical state analyses of nitrogen doped titanium dioxide photocatalysts
4th International Colloids Conference Surface Design & Engineering, 15-18 June (2014) Madrid, Spain
T. Yoshida, E. Kuda, S. Niimi, S. Muto

8. Preparation of thickness-controlled TiO₂ thin film to estimate the effective thickness for the photocatalysis
11th International Symposium PREPA11, 6-10 July (2014) Louvain-la-Neuve, Belgium
T. Yoshida, E. Kuda, S. Niimi, S. Muto

9. Characterization of nitrogen ion implanted TiO₂ photocatalysts by XAFS and XPS
19th International Conference on Ion Beam Modification of Materials, 14-19 Sept. (2014) Louvain, Belgium
T. Yoshida, S. Niimi, M. Yamamoto and S. Yagi

〔図書〕 (計 0 件)

〔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 (名古屋大学 エコトピア科学
研究所・准教授)

研究者番号 : 90283415