

# 酸化チタンの水中プラズマ処理による 高光触媒活性

東京理科大学 総合研究院光触媒研究推進拠点 准教授 **寺島 ちあき**

## はじめに

光触媒国際研究センターの開設以来、本センターにいます、寺島と申します。ここでは、昨年（平成27年）9月に光触媒国際シンポジウムで講演させてもらった研究内容について、本センターで取り組んでいる研究の一部として、報告いたします。なお、最初にお断りしておきますが、本研究は、修士課程1年の本多楓さん、学部4年内藤茜さんが中心となって実験を進めてくれ、構造解析などは理工学部工業化学科の井手本康教授、北村尚斗講師、石田直哉助教に協力いただきました。ここに感謝申し上げます。

## 光触媒国際研究センターで取り組んでいる研究課題の一例と本テーマとの関連性

さて、図1は本センターで重点的に取り組んでいる研究課題を示しています。本センタ

ーは平成27年度より、文部科学省から「共同利用・共同研究拠点」に認定され、図1に示した重点課題の研究を推進しています。その中で、筆者が勝手に(?)FUJISHIMAビジョンとして、光触媒の新しい展開と発展を目指し、蚊取り器、植物工場へ向けた研究開発に取り組んでいます。本稿では、「? ? ?」と3つくらいどうしてと「?」が続くくらい、蚊取り器や植物工場と以下で紹介する技術が関係しているのかを説明いたします。

## 水中プラズマと光触媒

プラズマというと気体、液体、固体になり第4の状態と言われていますが、身近には、ロウソクの炎や雷もプラズマですし、蛍光灯の光もプラズマによるものです。ここで紹介するプラズマは、水の中で発生させるプラズマで、非平衡プラズマであることが特徴

です。プラズマは活性種の集まりとみなすことができ、それが水の中で存在しているため、周りを水が囲んでおり、冷たいプラズマとして非常に注目が集まっています。

図2に水中プラズマの概念図

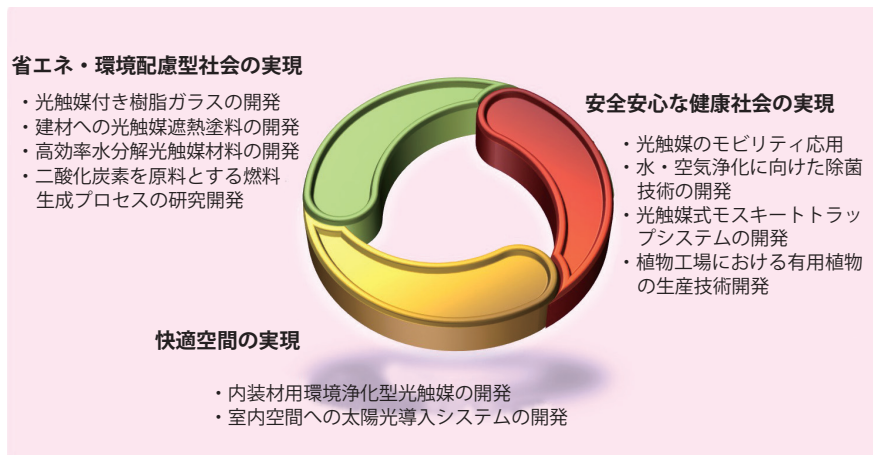


図1 光触媒センターでの主な研究課題例

を示します。このように水中プラズマは水に覆われているため低温であるばかりか、水という凝縮相に閉じ込められています。そのため高速反応が可能となります。この水中プラズマ法は、従来にない反応プロセスで材料を合成・改質することができる点でたいへん興味深く、応用範囲の広い新しいプロセスとして期待されています。

他方で光触媒はこれまでに大きなブレークスルーを経て飛躍的に発展してきました。それは光触媒の代表物質である酸化チタンが、とても安定な材料でありながら、光触媒反応を引き起こすことができるため、ビル・住宅の外壁やドアミラー、空気清浄機などに使われてきたためです。

光触媒は、光による水分解の発見（1972年 Nature 誌で発表）と超親水性作用の発見（1997年 Nature 誌で発表）以来、基礎研究だけではなく実用研究においても非常に活発に研究開発が進められてきました。例えば、光触媒性能を高めるために、2001年に多賀康訓らによって窒素ドーピング酸化チタンが報告されました（Science, 293(2001)269）。それ以降も硫黄や炭素などのドーピング（ある物質に他の物質を微量に加えることで、性質を変化させる方法）の研究が多数行われましたが、それらは可視光にも応答するように酸化チタンの改良を試みたものです。

また2010年には、橋本和仁らは界面電荷移動を利用した光触媒材料を報告しました（J. Am. Chem. Soc., 132(2010)6898）。酸化チタンの伝導体を制御した銅イオン、鉄イオンを担持した材料で、窒素ドーピング酸化チタンに比べ10倍以上高い可視光活性を報告しています。さらに2011年には、ブラック酸化チタンというものが報告され（Science 331(2011)746）、世界中で注目が集まっています。光触媒活性を上げるには、酸化チタンナノ粒子のサイズをナノのままで維持し、さらにその表層のみを還元処理することが有効であると報告され

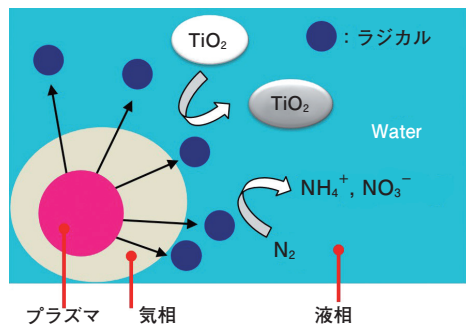


図2 水中プラズマの概念図

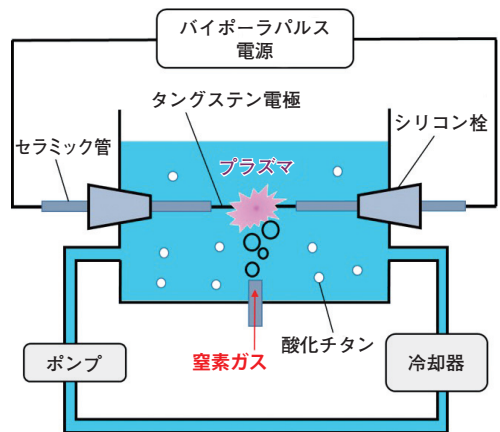


図3 水中プラズマ処理の模式図

ています。そうすることで、欠陥による着色で可視光応答し、その欠陥が表層のみに形成されているため、光励起したキャリア（半導体中で電流を運ぶ働きをする電子または正孔）の再結合中心になりにくくなることが理由として挙げられています。

しかし、報告されている処理方法はたいへん煩雑で処理時間も長いことが課題となっています。Science 誌では、高圧水素処理を行っておりますが、2 MPa もの高圧条件下における水素雰囲気中で、200 °C にて5日間処理しています。

### 水中プラズマ処理した酸化チタン

筆者らは高圧水素還元処理に代わる新たなプロセスとして水中プラズマ法を検討しました。図3に示すように、酸化チタンナノ粒子（石原産業製ST-01）を分散させた水中でプラ

ズマを発生させます。発生条件は、2本のタングステン電極を対向させ、電極間に電圧を印加します（パルス幅 1  $\mu$ s, パルス周波数 20 kHz, 印加電圧 2 kV）。電極間には窒素ガスを導入し、また、電極間距離を0.1 mmに調整して安定なグロー放電を実現しております。処理時間とともに酸化チタンは着色し、15時間処理したものは灰色となりました。このことから還元されていることが示唆され、酸素欠損量を評価するために電子スピン共鳴 (ESR) による測定を行いました。

結果を図4に示します。酸素欠損に電子がトラップされた状態の $F^+$ センター（酸素欠損に電子が1つトラップされた状態）に由来する鋭いシグナルが観測されました。その他、僅かですが、 $O_2^-$ のシグナルも見られ、これは

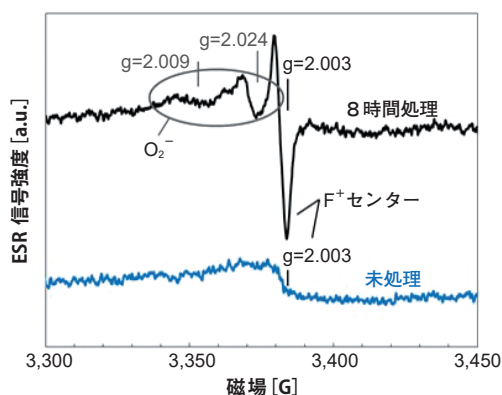


図4 ESR測定結果

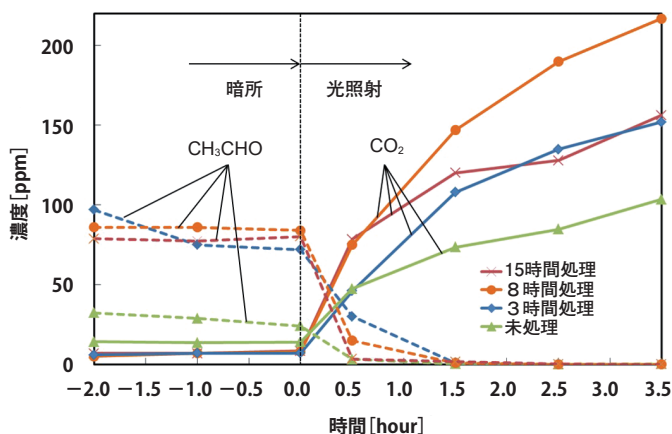


図5 アセトアルデヒドの分解試験

欠陥にトラップされている電子が酸素と反応して生成されたためと考えています。一方、 $Ti^{3+}$ のシグナルは観測されず、この結果はX線光電子分光分析の結果とも一致していました。

以上のことから、本処理によって、酸化チタンには再結合中心となりうる $Ti^{3+}$ を増やすことなく、活性な $F^+$ センターを導入できていることが分かりました。また、電子顕微鏡観察の結果、ST-01のアナターゼ構造（酸化チタンの結晶構造の1つ）が処理後に、部分的にブルッカイト構造（酸化チタンの結晶構造の1つ）に相転移していることも分かりました。

## 二酸化炭素発生用触媒

光触媒の応用の一つにガス分解があります。これはJIS（日本工業規格）やISO（国際標準化機構）でも試験方法が規定されており、タバコの煙成分やシックハウス症候群の原因物質として知られているアセトアルデヒドの分解によって評価することができます。光触媒の大きな特徴は、活性炭などの吸着材とは異なり、アセトアルデヒドの濃度を減少させるだけではなく、完全に二酸化炭素まで分解できることにあります。それを室内にある蛍光灯のような光で達成できれば、光触媒の室内応用への道が広がります。

水中プラズマ処理した酸化チタンまたは未処理の酸化チタンを密閉容器に入れ、湿度50%の空気中で置換し、濃度が100 ppmのアセトアルデヒドを暗所で注入します。このまま光を当てない状態でアセトアルデヒドと二酸化炭素の濃度を測定し、暗所で2時間置いた後、試料に蛍光灯（8,000 lx）の光を照射します。その後、30分おきに濃度を測定した結果を図5に示します。

処理時間によっても変わりますが、水中プラズマ処理を8時間したものは、可視光下においても完全に分解して、二酸化炭素を発生できることが分かりました。水中プラズマ処理は、可視光吸収効率の向上、 $F^+$ センターの導入とブルッカイト構造とのホモ接合（同種材料の組み合わせによる接合）による電荷分離の促進など複雑な作用によって、酸化チタンの光触媒活性が高められたことが明らかとなりました。このような材料を蚊取り器に設置すれば、環境中に漂っている有機物を分解し、二酸化炭素を高効率に発生させることができ、その二酸化炭素によって蚊を誘引することができると思っています。

### 窒素固定化と殺菌効果

酸化チタンの改質方法として水中プラズマ処理を行いました。別のおもしろい現象を見出しました。プラズマ安定化のために導入した窒素ガスですが、この窒素が源となって硝酸イオンやアンモニウムイオンができていたことが分かりました。プラズマの発光スペクトルを調べると、窒素の解離による鋭い発光が300 nmから400 nmに確認できます（図6）。実際に水中プラズマ処理後の水を分析したところ、処理時間に従い、硝酸イオンとアンモニウムイオンの濃度が増加していることが分かりました（図7）。

これは導入した窒素が水中プラズマによって解離し、同じく解離して生成した水素ラジカルと素早く反応してアンモニウムイオンが生成され、生成したアンモニウムが硝酸の生

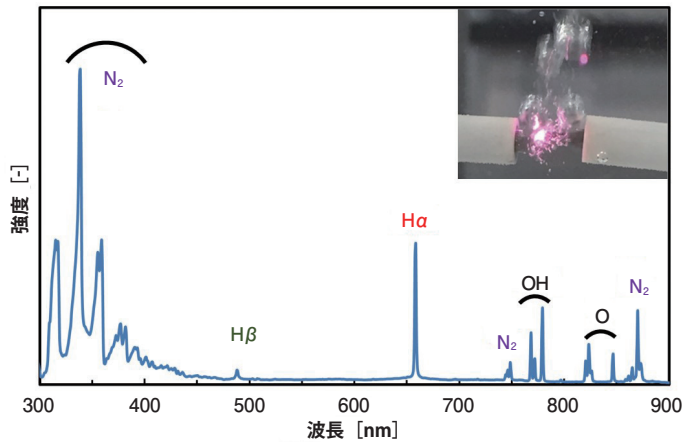


図6 窒素導入した水中プラズマの発光スペクトル

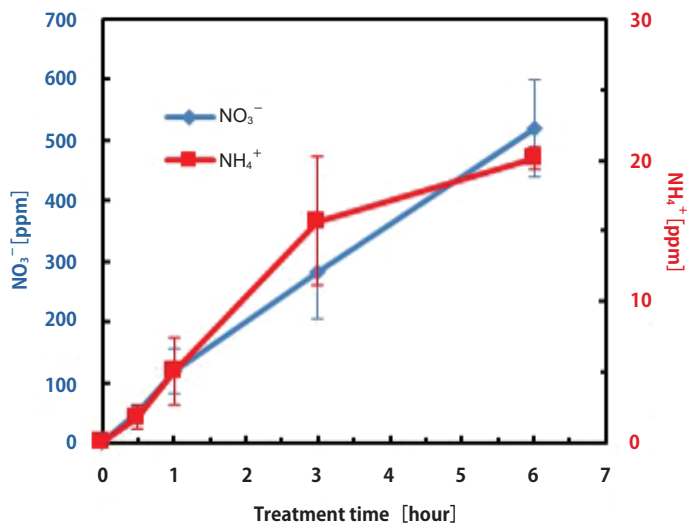


図7 水中プラズマによる窒素固定

成法で知られるオストワルト法のように酸化され、硝酸イオンも生成したと考えています。すなわち、水中プラズマによって窒素は液体肥料に変換されたこととなります。また、詳細は割愛しますが、この水中プラズマを行うことで水に菌や藻の増殖が見られないことも確認しています。

すなわち、水中プラズマ技術は、水と大気中の窒素から窒素化合物を合成することができ、殺菌作用もあることから、水耕栽培式植物工場への応用が期待できます。特許出願を準備しており、詳細については別の機会にご報告できれば幸いです。