

マイクロ波誘起プラズマによる酸化チタンの高速ナノ表面改質と 高活性光触媒の開発

加藤邦彦・辛 韻子・白井 孝

名古屋工業大学 先進セラミックス研究センター
〒466-8555 愛知県名古屋市昭和区御器所町

Rapid Nanosurface Modification of Titanium Dioxide by Microwave Induced Plasma Towards Highly Efficient Photocatalyst

Kunihiko Kato, Yunzi Xin, Takashi Shirai

Advanced Ceramics Research Center, Nagoya Institute of Technology
Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya, Aichi 466-8555, JAPAN

In this article, we review our recent paper entitled “TiO₂ with super narrow bandgap achieved in one-step single-mode magnetic microwave induced plasma treatment”, which has been published in *Scripta Materialia* 177 (2020) 157- 161. We demonstrate a novel nanotechnology for rapid surface modification of TiO₂ by using microwave induced non-hydrogen plasmas towards highly efficient visible-light photocatalyst. The synthesized TiO₂-TiO_x core-shell particle shows the super narrow bandgap (1.1 eV~) in addition to the outstanding light absorbing capacity ranging from UV to NIR. Moreover, the surface chemical composition of TiO_x is precisely controlled in a wide region of 1.19 < x < 1.92. The selectively Ti³⁺ self-doping on TiO₂ surface with highly thermal/chemical stability facilitates the spatial photo-excited carrier separation, resulting in the significant enhancement of photocatalytic performance for degradation of azo-dye water pollutant under visible light.

Keywords: Titanium dioxide, Surface modification, Photocatalyst, Microwave plasma

1. はじめに

酸化チタン (TiO₂) は無毒かつ低コストで、高い熱的・化学的安定性や優れた光触媒活性を有することから光触媒材料として広く使用されている。近年、再生可能エネルギーである太陽光を有効利用するために、可視光や赤外領域までの応答範囲拡張が求められている。酸化チタンはバンドギャップが 3.0-3.2 eV と他の半導体材料と比較して大きいため、本来吸収が紫外光に制限されるものの、伝導帯—価電子帯間にエネルギー準位を新たに形成させるバンドギャップエンジニアリングによりこの問題を克服できる。非化学量論型 (TiO_x)¹⁾ やカチオン・アニオンドーパ型 (とくに窒素ドーパ; N-TiO₂)²⁾ に代表されるような可視光応答性酸化チタンの開発においては、トップダウンプロセス・ボトムアッププロセスともにこれまで多くの手法が報告されてきた。トップダウン手法では物質表面の改質が容易に行えるものの、形成したドーパ・欠陥種は熱的・化学的に不安定であることが多く、また精密な酸素分圧制御や水素などの爆発性ガスを使用した長時間の熱処理条件が要求される場合も少なくない^{1,3,4)}。一方、ボトムアップ手法においてはゾ

ルーゲル反応や水熱反応を用いた液相合成^{5,6)}が主流であり、比較的容易にナノ粒子の化学構造・粒子形態を制御できるものの、長時間かつ多段階の合成が必要であるほかに意図しないバルク内欠陥の形成が励起キャリアの再結合に作用してしまうケースも報告されている⁷⁾。

今回我々は、マイクロ波により誘起される非水素系プラズマを用いた高速ナノ表面改質により可視光—近赤外領域で強い光吸収を示す黒色 TiO_x/N-TiO₂ 粒子を合成することに初めて成功した⁸⁾。既往のプラズマ表面改質手法⁹⁻¹¹⁾では、450-500 nm の領域における可視光吸収能の向上が報告されているのみで、水素などの還元性ガスを使用することなく短時間で著しい改質効果を得た例はない。今回は、マイクロ波誘起プラズマ改質条件が TiO₂ 表面に及ぼす影響を調査するとともに、可視光応答型光触媒材料としての応用について検討した。

2. 酸化チタンの高速ナノ表面改質手法

プラズマ改質処理では、自作の 2.45 GHz シングルモードマイクロ波照射装置 (TE₁₀₄ モード) を使用し、共振器内の磁場強度が最大となる位置に市販ルチル

TiO₂ 粉末の成形体 (Φ 10 mm) を設置した。次に、雰囲気へリウムで置換した後に真空引きを行い、圧力が一定 (=200 Pa) になるよう調整した。今回、プラズマ照射時にサンプル表面での発熱現象が観測され、マイクロ波の出力増加に伴い発熱量が変化することがわかった。そのため、発生するプラズマ強度と発熱挙動には何らかの相関があると予想し、プラズマ照射により到達した温度 (300-800 °C) を細かく調整していくことにより、プラズマ改質が TiO₂ 表面に及ぼす影響について詳しく調査した。なお、試料表面の温度は放射温度計で計測し、目的温度到達後に 5 分間プラズマ照射状態を維持した。

Fig. 1 に透過型電子顕微鏡 (TEM) による粒子表面の微構造観察結果を示す。粒子最表面から数 nm の範囲でルチル結晶格子のコントラストが不明瞭になる部分が存在し、構造欠陥 (酸素欠陥または Ti³⁺) に起因する黒色コントラスト¹²⁾ の形成が観察された。さらに、高速フーリエ変換 (FFT) パターンにより結晶構造の空間的傾斜を確認したところ、粒子最表面に近づくにつれ非晶質構造に特徴的なハローが得られた (Fig. 1(c))。

最表面における化学結合状態を X 線光電子分光法 (XPS) により分析したところ、Ti2p XPS スペクトルにおいて低価数のチタンイオン (Ti³⁺、Ti²⁺)¹³⁾ に起因するショルダーピークがプラズマ処理後に新たに出現した (Fig. 2(a))。また、Ti³⁺、Ti²⁺ の存在割合はプラズマ処理における到達温度が高くなるにつれて増加する傾向にあった (Fig. 2(b))。さらに、TiO_x 層の表面化学組成を算出したところ、1.19 < x < 1.92 と広い範囲で制御することが明らかになった (Fig. 2(c))。以上の結果

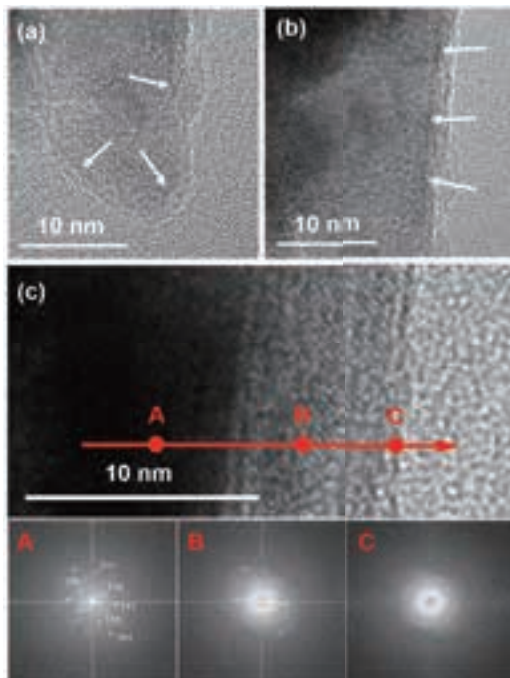


Fig. 1. (a-b) TEM images of particle surface of MW-800. (c) FFT patterns in the point A, B and C from TEM image.

から、今回新たに開発したマイクロ波プラズマ改質手法では粒子最表面にシングルナノオーダーの欠陥層を選択的に形成させることが可能であることが明らかになった。

紫外 - 可視光 (UV-vis) 吸収スペクトルを比較すると、プラズマ改質温度 300 °C から徐々に変化が現れ、温度上昇とともに紫外—近赤外波長の広い範囲で劇的な光吸収能の向上を示した (Fig. 3. (a))。また、改質処理温度が高くなるほど非量論型 (TiO_x) に特有な黒色化²⁾ が確認された (Fig. 3. (b))。これは、高濃度の表面欠陥 (酸素欠陥および Ti³⁺) に束縛された電子が特定の波長を吸収するためであり、一般的には伝導帯下端からそれぞれ 0.75 および 1.18 eV 離れた位置に局在化準位が形成することが知られている^{14, 15)}。つまり、波長換算で 540~690 nm の光を吸収できることになる。Taucplot から算出される光学バンドギャップからは 650 °C 付近から急激な値の低下がみられ、800 °C での改質では 1.1 eV という極めて狭いバンドギャップを示した (Fig. 3. (c-d))。

ところが、酸素欠陥または Ti³⁺ により形成される局在化準位だけでは今回算出された光学バンドギャップの著しい低下を説明することができない。そこで、XPS 価電子帯スペクトル解析によって検討した。原料酸化チタンはフェルミエネルギーから 2.6 eV 低い位置に価電子帯のバンド端が形成しているが、プラズマ改質後は価電子帯上端が 1.75 eV までシフトすることが分かった。このようなテーリング現象は表面欠陥を持つ黒色 TiO₂ でよく観測される^{16, 17)}。今回の場合、価電子上端におけるテーリングと Ti³⁺ や酸素空孔により伝導帯付近に局在化するエネルギー準位形成によりナローバンドギャップ化が達成されていることが推察され、上記の光学バンドギャップともよく一致する結果となった。

工業的に広く用いられているアゾ染料の 1 つであるローダミン B は自然界に排出されることで強い残留性

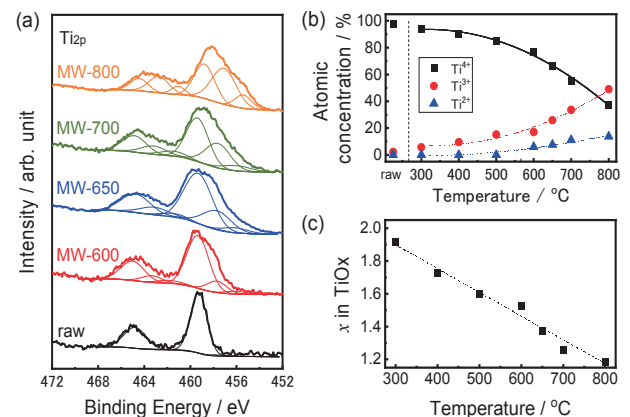


Fig. 2. (a) Ti2p XPS spectra, (b) Atomic concentration of Ti charge species (Ti⁴⁺, Ti³⁺ and Ti²⁺), (c) Chemical composition⁸⁾

を示す。また、染料含有排水は低濃度で河川水・湖沼水を着色して景観を損ねるだけでなく、染料自体が毒性を有する場合もあるため、脱色・無害化処理が不可欠である。そこで今回は、可視光 ($450 \pm 10 \text{ nm}$) 照射下におけるローダミン B の分解挙動より表面改質粒子の光触媒活性を評価した。吸光度とローダミン B 濃度との関係は Lambert-Beer の法則に従う。ローダミン B の吸収極大値 (= 554 nm) における吸光度を測定することにより初期濃度 (C_0 ; 5 ppm) からの一定時間後の濃度変化を求めた。Fig. 5(a) から明らかなように、プラズマ処理温度が高くなるにつれ顕著な活性向上が見られた。さらに、光励起キャリアの再結合による発光強度により光触媒効率について検討したところ、プラズマ改質温度

の増加に伴って PL 強度の低下がみられた (Fig. 5(b))。励起電子の欠陥サイトへのトラップによる長寿命化¹⁸⁾や電気伝導度増大による電荷移動促進¹⁹⁾が光励起キャリアの再結合が抑制に寄与し、光触媒能が向上につながったと考えられる。さらには、光触媒反応後も改質により形成された表面欠陥構造を維持されていることが XPS 解析から明らかになっており、可視光・紫外光照射下ともに良好なサイクル特性を示した (Fig. 6)。

3. マイクロ波プラズマによる酸化チタンナノ表面改質機構

プラズマ源に使用するガス種をヘリウムから窒素に変更した場合、高濃度の侵入型窒素原子に帰属されるシグナル²⁰⁾がプラズマ改質後の N1s XPS スペクトルより観測された (Fig. 7)。また、 TiO_2 格子内への窒素ドーピング量はプラズマ強度を調整することにより容易に制御可能である。ヘリウムおよび窒素をプラズマ源としたナノ表面改質処理のいずれにおいても、マイクロ波出力の増加に伴いサンプルの表面温度が増加したことや、窒素プラズマ系では侵入型窒素原子が存在していたことから、次のようなマイクロ波誘起プラズマ改質機構が予想される (Fig. 8)。

まず、マイクロ波印加により誘起された荷電粒子 (プ

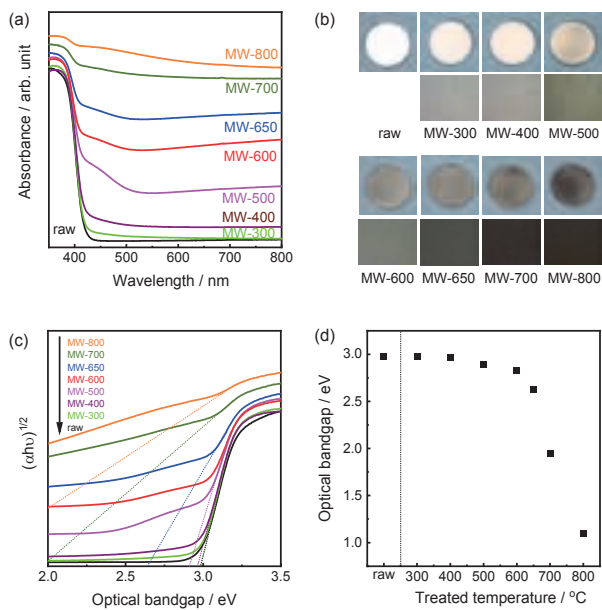


Fig. 3. (a) Absorbance spectra in UV-vis, (b) Photographs (upside) and optical microscope images (downside), and (c) Tauc-plot of the obtained TiO_2 . (d) Value of optical bandgap.⁸⁾

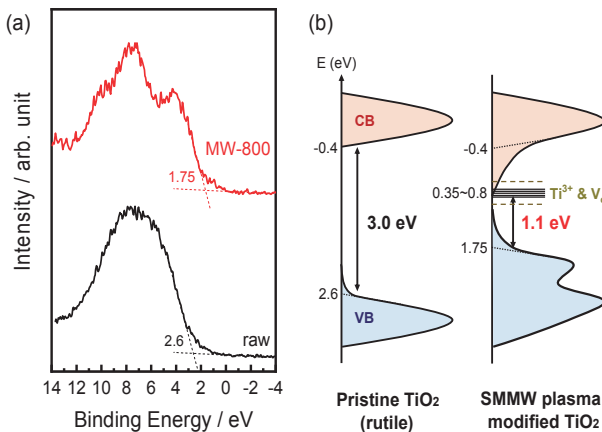


Fig. 4. (a) Valence band XPS spectra. (b) Schematic illustration of the DOS of the pristine TiO_2 (rutile) and the SMMW plasma modified TiO_2 .

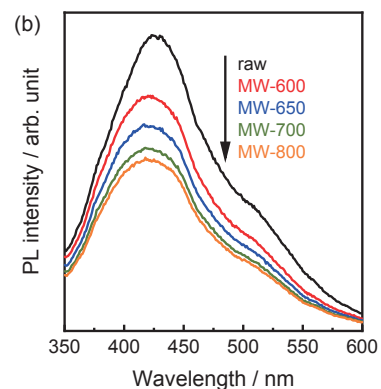
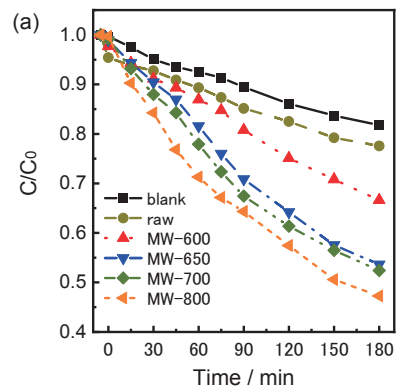


Fig. 5. (a) Photocatalytic activity towards the degradation of RhB under irradiation of visible light for constant time, (b) PL spectra of the surface modified TiO_2 .⁸⁾

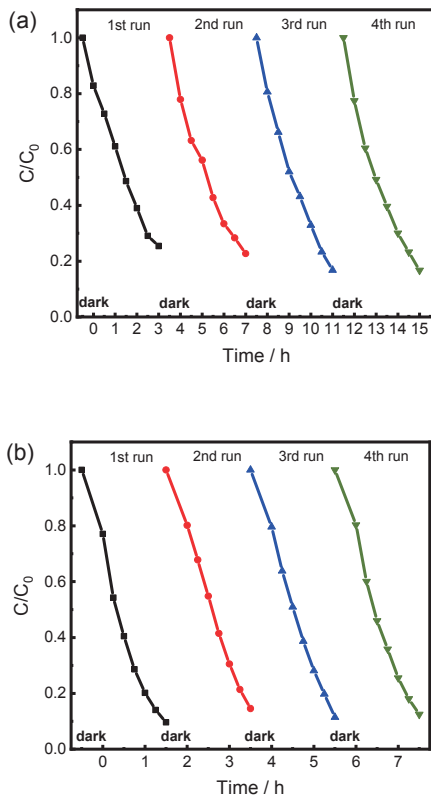


Fig. 6. Cycle test for characterization of photocatalytic activity of MW-800 toward photo-degradation of RhB under (a) visible light and (b) UV light irradiation.

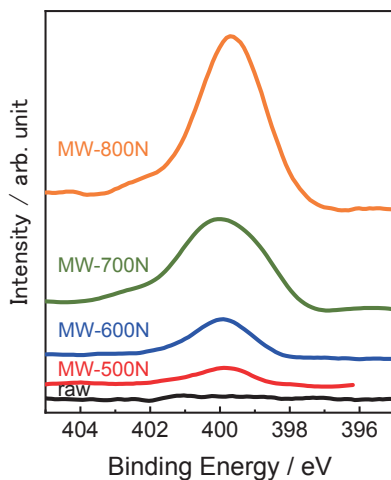


Fig. 7. N1s XPS spectra of the synthesized N doped TiO_2 .¹⁾

ラズマ) が TiO_2 粒子表面に衝突することによってエッチングのような効果により Ti-O 結合が切断され、同時に酸素原子が系外に放出されるために Ti^{3+} や酸素欠陥を含む高濃度の欠陥層が形成すると予想される。ion bombardment 法によって改質された TiO_2 表面の欠陥サイトは格子内に埋め込まれた原子によって安定化することが報告されている²¹⁾。今回の場合でも、格子内原子による構造歪みが化学的安定性向上に寄与していると考えられる。さらに、プラズマ照射をストップした後も、100 ~ 200 °C 程度急激に温度が低下したのちに徐々に

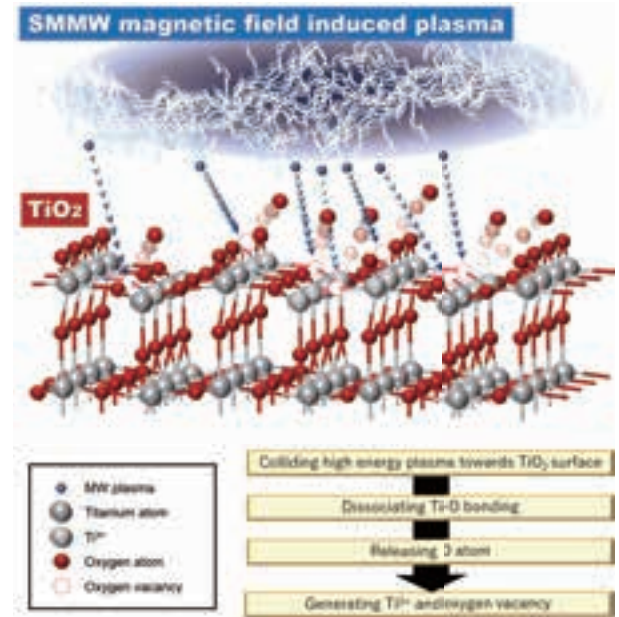


Fig. 8. Schematic figure for the mechanism of single-mode microwave (SMMW) magnetic field induced plasma treatment toward TiO_2 .⁸⁾

降温している様子が観測されたことから、表面に高濃度の欠陥層が形成することによるジュール損の寄与の増加によりサンプル自身が自己発熱していることが考えられる。このように材料表面で誘起される局所反応場によりナノ構造の選択的形成と高機能化が実現できていることが推察される。

4. おわりに

2.45 GHz マイクロ波により誘起される非水素系プラズマを用いたシングルナノスケールでの高速表面改質により、紫外-近赤外の広い光領域で高い光吸収能を持つ非量論型酸化チタン粒子を合成することに成功した。表面改質層 (TiO_x) は表面から数 nm の領域で選択的に形成させることができ、プラズマ照射条件により化学組成を $1.19 < x < 1.92$ の範囲で制御することが可能である。価電子帯上端のテーリングおよび酸素欠陥・ Ti^{3+} により伝導帯下端に局在化するエネルギー準位によって 1.1 eV のナローバンドギャップ化が達成されることを明らかにした。さらに、改質層は光触媒特性の向上に寄与するとともに、高いサイクル特性を示した。

引用文献

- 1) X. Chen, L. Kiu, P. Y. Yu, S. S. Mao, Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals, *Science* 331 (2011) 746-750.
- 2) R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides, *Science* 293 (2001) 269-271.

- 3) G. Wang, H. Wang, Y. Ling, Y. Tang, X. Yang, R. C. Fitzmorris, C. Wang, J. Z. Zhang, Y. Li, Hydrogen-Treated TiO₂ Nanowire Arrays for Photoelectrochemical Water Splitting, *Nano Lett.* 11 (2011) 3026-3033.
- 4) J. Y. Shin, J. H. Joo, D. Samuelis, J. Maier, Oxygen-Deficient TiO_{2-δ} Nanoparticles via Hydrogen Reduction for High Rate Capability Lithium Batteries, *J. Chem. Mater.* 24 (2012) 543-551.
- 5) E. Munoz, J. L. Boldu, E. Andrade, O. Novaro, X. Bokhimi, Intrinsically Formed Trivalent Titanium Ions in Sol-Gel Titania, *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (2001) 392-398.
- 6) Y. Zhou, C. Chem, N. Wang, Y. Li, H. Ding, Stable Ti³⁺ Self-Doped Anatase-Rutile Mixed TiO₂ with Enhanced Visible Light Utilization and Durability, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 6116-6124.
- 7) M. Kong, Y. Li, X. Chen, T. Tian, P. Fang, F. Zheng, X. Zhao, Tuning the Relative Concentration Ratio of Bulk Defects to Surface Defects in TiO₂ Nanocrystals Leads to High Photocatalytic Efficiency, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (2011) 16414-16417.
- 8) K. Kato, Y. Xin, T. Shirai, TiO₂ with super narrow bandgap achieved in one-step single-mode magnetic microwave induced plasma treatment, *Scr. Mater.* 177 (2020) 157-161.
- 9) I. Nakamura, N. Negishi, S. Kutsuna, T. Ihara, S. Suhihara, K. Takeuchi, Role of oxygen vacancy in the plasma-treated TiO₂ photocatalyst with visible light activity for NO removal, *J. Mol. Catal. A* 161 (2000) 205-212.
- 10) T. Ihara, M. Miyoshi, Preparation of a visible-light-active TiO₂ photocatalyst by RF plasma treatment, *J. Mater. Sci.* 36 (2001) 4201-4207.
- 11) S. Yazawa, Y. Kudo, R. Nakanishi, T. Takeuchi, S. Araki, N. Katayama, S. Kogoshi, Fabrication of the Slightly Reduced TiO₂ Photocatalyst Reacted Visible Light by the Microwave-H₂ -plasma Processing, *The Institute of Electrostatics Japan* 37 (2013) 138-143.
- 12) R. J. Kamaladasa, A. A. Shrama, Y. T. Lai, W. Chen, P. A. Salvador, J. A. Bain, M. Skowronski, Y. N. Picard, In situ TEM imaging of defect dynamics under electrical bias in resistive switching rutile-TiO₂, *Microsc. Microanal.* 21 (2015) 140-153.
- 13) S. Petigny, H. Mostefa-Sba, B. Domenichini, E. Lesniewska, A. Steinbrumm, Superficial defects induced by argon and oxygen bombardments on (110) TiO₂ surfaces, *Surf. Sci.* 410 (1998) 250.
- 14) I. Nakamura, N. Negishi, S. Kutsuna, T. Ihara, S. Suhihara, K. Takeuchi, Role of oxygen vacancy in the plasma-treated TiO₂ photocatalyst with visible light activity for NO removal, *J. Mol. Catal. A* 161 (2000) 205-212.
- 15) C. D. Valentin, G. Pacchioni, Reduced and n-Type Doped TiO₂: Nature of Ti³⁺ Species, *J. Phys. Chem C* 113 (2009) 20543.
- 16) A. Naldoni, M. Allieta, S. Santangelo, M. Marelli, F. Fabbri, S. Cappelli, C.L. Bianchi, R. Psaro, V.D. Santo, Effect of Nature and Location of Defects on Bandgap Narrowing in Black TiO₂ Nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 7600-7603.
- 17) M. M. Khan, S. A. Ansari, D. Pradhan, M. O. Ansari, D. H. Han, J. Lee, M. H. Cho, Band gap engineered TiO₂ nanoparticles for visible light induced photoelectrochemical and photocatalytic studies, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 637-644.
- 18) F. M. Pesci, G. Wang, D. R. Klug, Y. Li, A. J. Cowan, Efficient Suppression of Electron-Hole Recombination in Oxygen-Deficient Hydrogen-Treated TiO₂ Nanowires for Photoelectrochemical Water Splitting, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 25837-25844.
- 19) J. Su, X. X. Zou, Y. C. Zou, G. D. Li, P. P. Wang, Porous Titania with Heavily Self-Doped Ti³⁺ for Specific Sensing of CO at Room Temperature, *Inorg. Chem.* 52 (2013) 5924-5930.
- 20) X. B. Chen, C. Burda, Photoelectron Spectroscopic Investigation of Nitrogen-Doped Titania Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 15446-15449.
- 21) L. Mohrhussen, J. Krauter, M. Willms, K.A. Shamery, Argon Embedded by Ion Bombardment: Relevance of Hidden Dopants in Rutile TiO₂, *J. Phys. Chem. C* 123 (2019) 20434.