

酸化チタンへの低温窒素プラズマ処理に関する研究

日大生産工 ○矢澤翔大 新妻清純

1 まえがき

現在, 地球環境改善は我々の課題の一つである。その対応策として太陽光などの光のみで反応し, 非常にクリーンで半永久的に使用することが出来る光触媒という材料がある。光触媒の研究は本多・藤嶋らによる1972年の酸化チタンを用いた人工光合成の発見を契機として盛んに行われるようになった。光触媒の代表とされる酸化チタンは酸化分解作用と超親水性作用があり, 大気浄化, 防汚, 殺菌, 水質浄化, 防曇などの効果があることが知られている。しかし, 酸化チタンは太陽光の約3%しか含まれていない紫外線でのみ反応するため, 我々の生活環境に用いられている蛍光灯などから照射される可視光では光触媒活性を発揮することは難しいと言われている。そこで, 蛍光灯などから照射される光でも光触媒活性を示す可視光応答型光触媒の研究が盛んに行われている。可視光応答型光触媒の一つに窒素ドーパ型酸化チタンがある。作製方法として尿素から発生するアンモニアを用いた窒素をドーパする方法やスパッタリング装置を用いた窒素とアルゴンの混合ガス中で生成することが一般的である。

本研究では酸化チタンに窒素プラズマを曝すことで可視光応答型光触媒の一つである窒素ドーパ酸化チタン光触媒の作製を試みた。今回は窒素プラズマ処理の時間を変化させた場合の光の反射率と結晶構造の観点から検討を行った。

2 酸化チタンへの窒素プラズマ処理

本研究で使用した窒素プラズマ処理装置の概要図をFig.1に示し, プラズマ処理条件をTable1に示す。真空装置として, 真空槽(真空器械工業製)を用い, 10 Pa以下の低真空排気にはロータリーポンプを, 1.0×10^{-3} Pa以下の高真空排気までは油拡散ポンプをそれぞれ用いて真空排気した。カソードであるステンレス(SUS304)の板に, 0.5 mmの溝が掘ってあり, そこに酸化チタン粉末(石原産業, ST-01)をのせている。カソードの外縁部には絶縁のためテフロンを用いた。試料はカソード上に固定した。ガス導入管を兼ねたアノードにはCu管を用い, カソード-アノード間距離は100 mmとした。また, プラズマ密度を高めるため。カソードの下部にフェライト磁石を配置した。このため, 試料には47.8 kA/m程度の磁界が印加されている。さらに試料の温度制御ならびにフェライト磁石保護のため, カソード電極下部に冷却水導入管を取り付けた。冷却水の導入の際には, 送水装置(ヤマト科学社製CL200)を用いて温度を310 Kとほぼ一定に保ち, 冷却を行った。プラズマ処理時間は5, 10, 40, 120分とした。試料評価方法として, 結晶構造解析にはCu-K α を線源とするX線回折装置(XRD), 反射率の測定には紫外可視分光光度計(UV-Vis)を用いた。

はロータリーポンプを, 1.0×10^{-3} Pa以下の高真空排気までは油拡散ポンプをそれぞれ用いて真空排気した。カソードであるステンレス(SUS304)の板に, 0.5 mmの溝が掘ってあり, そこに酸化チタン粉末(石原産業, ST-01)をのせている。カソードの外縁部には絶縁のためテフロンを用いた。試料はカソード上に固定した。ガス導入管を兼ねたアノードにはCu管を用い, カソード-アノード間距離は100 mmとした。また, プラズマ密度を高めるため。カソードの下部にフェライト磁石を配置した。このため, 試料には47.8 kA/m程度の磁界が印加されている。さらに試料の温度制御ならびにフェライト磁石保護のため, カソード電極下部に冷却水導入管を取り付けた。冷却水の導入の際には, 送水装置(ヤマト科学社製CL200)を用いて温度を310 Kとほぼ一定に保ち, 冷却を行った。プラズマ処理時間は5, 10, 40, 120分とした。試料評価方法として, 結晶構造解析にはCu-K α を線源とするX線回折装置(XRD), 反射率の測定には紫外可視分光光度計(UV-Vis)を用いた。

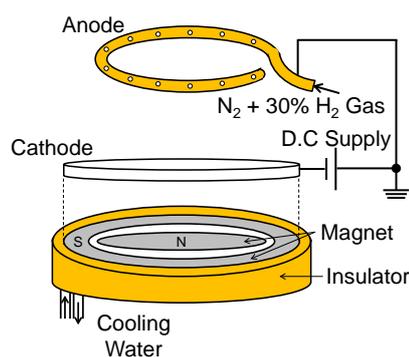


Fig.1 Schematic diagram of nitrogen plasma processing.

Study on Low-Temperature N₂ Plasma Processing to TiO₂ Photocatalyst

Shota YAZAWA, Kiyozumi NIIZUMA

3 実験結果

窒素プラズマ処理を行った光触媒のXRDによる結果をFig.2に示す。横軸に 2θ 、縦軸に回折線の強度を示す。処理をしていない元の酸化チタンの回折線より酸化チタンはアナターゼ型の結晶構造を示すことがわかる。また、処理をしていない酸化チタンと窒素プラズマ処理を行った酸化チタンの回折線の比較からは、どの酸化チタンからも変化は見受けられず、低温で窒素プラズマ処理を行ったことによる結晶構造の変化や結晶の崩れがなかったと考えられる。

紫外可視分光光度計によるそれぞれの反射率をFig.3に示す。横軸に波長、縦軸に反射率を示している。反射率が低いほど対応した波長の光を吸収していることを示している。Fig.3より窒素プラズマ処理をしている酸化チタンは元の処理をしていない酸化チタンよりも反射率が低くなっている。特に600 nm～紫外線の領域では光を吸収するようになっていることが見受けられる。窒素プラズマ処理時間を変化させた試料を比較すると処理時間が長くなるほど可視光を吸収するようになっている。しかし、40分間処理した試料と120分間の処理を行った試料では反射率にほとんど差がないことがわかった。

4 まとめ

本研究では窒素プラズマ処理を行うことで可視光にも反応する酸化チタン光触媒を作製することを試みた。低温で窒素プラズマ処理を行うことで、光触媒活性を示すアナターゼ型の結晶構造を壊すことなく処理することに成功した。また、反射率特性評価からプラズマ処理を行うことで可視光を吸収するようになることが確認できた。

参考文献

(1) Fujishima, Honda: Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, Nature (1972) pp37, 38

Table1 Conditions of N₂ plasma processing.

Gas	70 % N ₂ + 30 % H ₂
Base pressure [Pa]	$\leq 1.0 \times 10^{-4}$
Gas pressure [Pa]	8.0
Treatment temperature [°C]	30
Treatment time [min]	5, 10, 40, 120

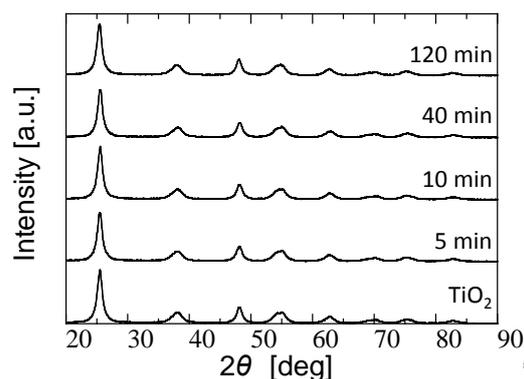


Fig.2 X-ray diffraction patterns of TiO₂ treated under various treatment times.

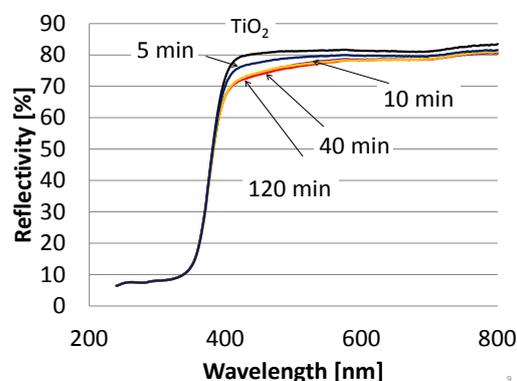


Fig.3 Reflectivity spectra of TiO₂ treated under various treatment times.

(2) Shota Yazawa, Kiyozumi Niizuma
Study on nitrogen plasma processing to TiO₂ Annual Conference of Fundamentals and Materials Society IEE Japan (2014) CD-ROM