

# プラズマによる材料の高機能化に関する研究

- プラズマ処理による可視光応答型光触媒の開発 -

鴨志田 武 佐藤 賢\*

## 1. 緒言

プラズマ技術は半導体の製造に多く利用され最近ではプラズマの高い反応性を利用して有害物質の分解等の環境浄化に利用されるなど応用が広がつつある。そこで、これらのプラズマ技術の特徴を生かした材料の高機能化を検討している。昨年度はスパッタリング法による光触媒薄膜の生成<sup>1)</sup>とLCD用ミラーの開発支援を行った。今年度は県内企業が開発を進めているセルフサポート型光触媒材料<sup>2)</sup>の高機能化を目的にプラズマ処理による可視光応答化について検討したので、その概要を報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 繊維及び球状体光触媒の作成

セルフサポート型光触媒はTPT(チタニウムテトライソプロポキシド)をエチルアセトアセテートでキレートしジケトンを用いてTiO<sub>2</sub>前駆体を作成した。TiO<sub>2</sub>繊維は得られた粘性液体を小スケール紡糸用ノズルに保温しながら窒素圧をかけノズル先端より吐出された前駆体繊維をドラムに巻き取った。これを適宜水蒸気処理を行った後大気中でマッフル炉により焼成して繊維を得た。球状体は有機物基材の球状ポラスポリマーに前駆体を含浸したものを大気中で焼成することにより球状酸化物を得た。作成の概念図を図1に示す。

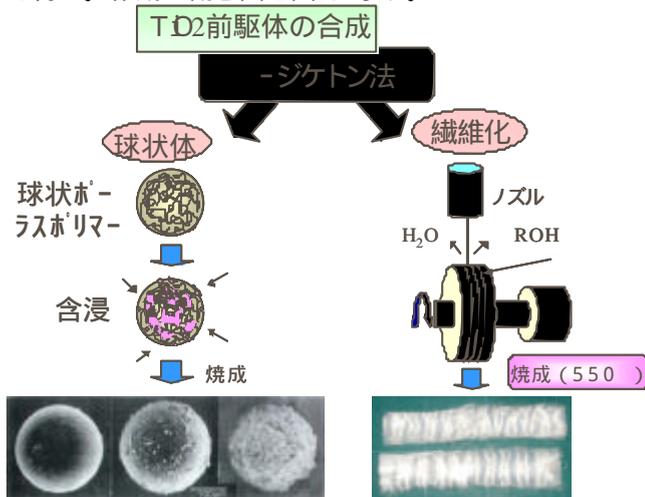


図1 光触媒繊維及び球状体の作成

### 2.2 プラズマ処理と光触媒特性の評価

プラズマ処理は13.56MHzの高周波プラズマで水素ガスを用い高周波パワー、加熱温度、処理時間を変化させて処理を行った。光触媒機能は、図2に示す構成により汚染物質であるトリクロロエチレン(以後TCEと略記する)の光分解特性で評価した。試料をパイレックスガラス管内に挿入し、105ppmのTCEを流しながら、片面から24Wの蛍光灯あるいは150Wの太陽光シミュレーターの波長域280~400nmの紫外線を照射した。この時のUV-Aの強度(310~400nm)は、それぞれ0.334, 4.26mW・cm<sup>2</sup>であった。

光触媒の充填量は、充填量の影響がほとんどない約100mgとした。反応の追跡はガスクロマトグラフで濃度を測定した。

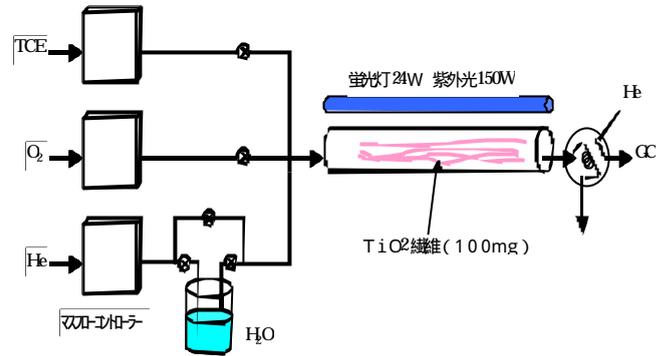


図2 光触媒特性の評価

## 3. 結果および考察

### 3.1 プラズマ処理した光触媒繊維の特性

作成したTiO<sub>2</sub>繊維は直径10~20ミクロン程度であり比表面積は40m<sup>2</sup>/gと大きな値を示す。

球状体は細孔構造、形態を任意に制御した多孔質体(数十~数百ミクロンの大きさ)であり比表面積50m<sup>2</sup>/gと大きい。繊維球状体とも結晶構造は光触媒活性の高いアナターゼ型である。

TiO<sub>2</sub>繊維は無色透明であるがプラズマ処理することで色が変化し淡黄色になっている。このことから可視光吸収の可能性が推定される。

プラズマ処理前の繊維とRF出力:100W, H<sub>2</sub>ガス圧:2.2Pa, 加熱温度400, 処理時間10minでプラズマ処理された繊維の比較SEM観察像を図3に示す。

処理なしのものでは表面は平滑な面であるのに対しプラズマ処理された表面は微細な凹凸がみられ比表面積が大きくなっていることが見受けられ光分解特性の向上が期待できる。処理温度20, 100, 200, 300, 400で処理温度が変化してもプラズマ処理された表面状態に大きな変化は見られなかった。

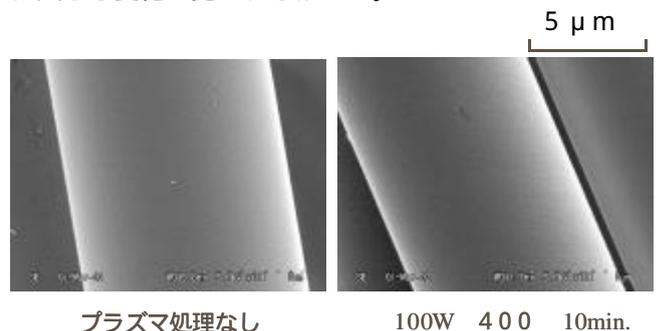


図3 プラズマ処理と表面形態

プラズマ処理による結晶構造の変化を調べるために、X線回折で調べた結果、処理前の結晶構造はアナターゼ型であるが、プラズマ処理後はプラズマ処理温度にかかわらず若干のルチル相が見られた。通常の加熱においては800以上に加熱しないとルチル相は見られないが、プラズマ処理では非常に活性が高いため一部がルチルに変化したものと思われる。

### 3.2 光触媒特性

プラズマ処理なしTiO<sub>2</sub>繊維とプラズマ処理されたTiO<sub>2</sub>繊維の光触媒機能を、TCEの減少をin situで検出して評価した。図4にプラズマ処理されたTiO<sub>2</sub>繊維とTiO<sub>2</sub>繊維のTCE分解特性の比較を示す。

この結果から、プラズマ処理なしの蛍光灯の可視光照射では、TCE濃度に変化は見られないのに対し、RF100W、水素ガス圧2.2Pa、400℃で10min.プラズマ処理されたTiO<sub>2</sub>繊維(P-7)では可視光照射によりTCEが減少しており、可視光活性が付与されていることがわかる。さらに紫外線照射によるTCE分解率が、プラズマ処理されたTiO<sub>2</sub>繊維でさらに向上していることもわかった。

図5には、プラズマ処理されたTiO<sub>2</sub>繊維のTCE分解特性の温度依存性を示す。温度が高いほど高い分解率を示すことが明らかとなった。この結果は、処理温度が高いほど可視光でのTCEの減少が顕著であることを示している。低温処理でも未処理の場合より分解効率が向上していることも示唆された。

また、可視光応答性も処理温度に大きく影響され200℃以下では可視光応答に対する改善効果は少なく400℃処理で可視光活性が大きくなることが判明した。

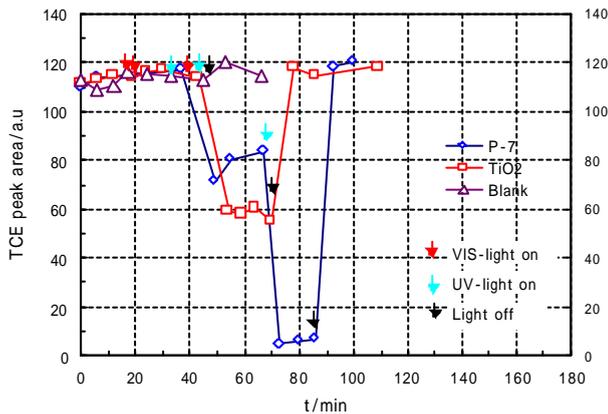


図4 プラズマ処理 TiO<sub>2</sub> 繊維の TCE 分解挙動

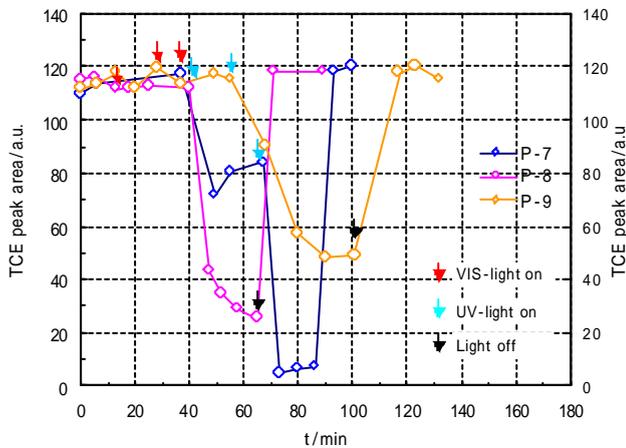


図5 プラズマ処理の温度依存性

次に反応メカニズムを検討するためにTCE濃度とTCE分解時に発生するCO<sub>2</sub>を同時に測定した。図6には、400℃プラズマ処理TiO<sub>2</sub>繊維とTiO<sub>2</sub>繊維によるTCEの分解とCO<sub>2</sub>発生量の関係を示す。TCEの分解量と二酸化炭素の発生量にはよい相関があり、400℃プラズマ処理TiO<sub>2</sub>繊維は明らかに可視光応答性が付与されているものと考えられる。

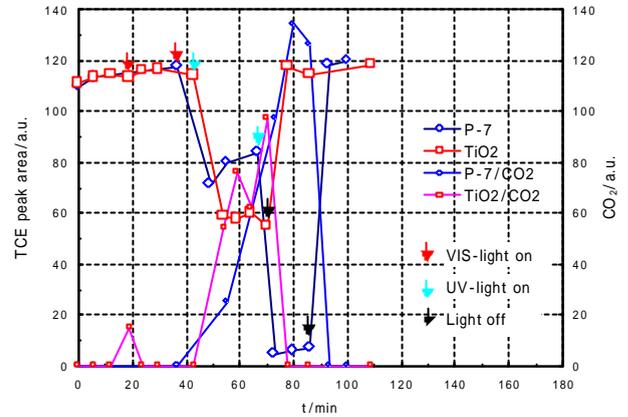


図6 TCE分解挙動とCO<sub>2</sub>発生量

このような可視光活性化が付与された原因としては、酸素欠損型の可視光応答酸化チタンに変化したためと思われる。つまり、水素プラズマの強い還元力によって酸素原子が脱離することで系内に残った電子が価のチタンイオン2個を価のチタンイオンに還元する。このような酸素欠損によって生じた結晶中の価のチタンイオンは強く分極し、着色するようになり、新たな酸素欠損位が形成されるためと推定される。<sup>3)</sup>

### 4. 結 言

セルフサポート型光触媒の可視光応答化を図るためにTiO<sub>2</sub>繊維について、そのプラズマ処理条件及び光触媒機能について検討し、以下の点が明らかとなった。

- 1)高周波出力100W、水素ガス圧2.2pa、処理温度400℃で10min.の処理条件でのプラズマ処理によりTiO<sub>2</sub>繊維は可視光応答性が付与でき、さらに紫外光での分解率も向上することが判明した。
- 2)可視光応答化では処理温度が大きく影響しプラズマ処理温度が高いほうが光触媒機能は高くなる。

### 5. 今後の展開

TiO<sub>2</sub>繊維及び球状体の高機能化を目指したプラズマ処理条件の最適化や可視光耐久性を検討すると共に環境浄化システムとして展開を図る。

### 参考文献

- 1)鴨志田、富長：スパッタリングによる光触媒薄膜の作成、H12年度茨城県工業技術センター研究報告第29号、6～7(2001)
- 2)長谷川ら：光触媒によるエネルギーミニマム型環境浄化システムの開発、平成11年度地域活性化創造技術開発費補助金報告書
- 3)竹内浩士：光触媒ビジネス最前線、工業調査会、34～42(2001)