

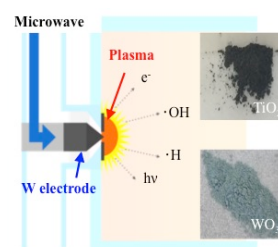
Accounts of Materials & Surface Research

Microwave-induced plasma in liquid process as a novel preparation of visible-light responsive photocatalysis nanoparticles

Yohei Ishida, Daichi Matsumoto, Tetsu Yonezawa*

Division of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Hokkaido University
Kita 13 Nishi 8, Kita-ku, Sapporo, Hokkaido 060-8628, Japan
tetsu@eng.hokudai.ac.jp

A microwave-induced plasma in liquid process (MWPLP) has received considerable attention as a unique and greener preparation method of metal/metal-oxide nanoparticles. In this account, preparation of black titanium oxide nanoparticles, oxygen-deficient tungsten oxide nanoparticles with a diameter of around 10 nm, and an effective modification of commercially available titanium oxide nanoparticles with enhanced visible absorption through MWPLP are briefly reviewed. The prepared visible-light responsive photocatalytic nanoparticles exhibited strong absorption in the visible region and better photocatalytic performances under visible light.



Keyword: microwave-induced plasma, nanoparticles, TiO_2 , WO_3 , photocatalysis

Brief Personal History of Authors

Yohei Ishida (born in 1986, Japan) received his B.S. and Ph.D. degrees in 2009 and 2013, respectively, from Tokyo Metropolitan University, Japan. After his visiting research at University of Miami, Max Planck Institute of Colloids and Interfaces, and National University of Singapore, he joined Hokkaido University in 2014 as an assistant professor. He also had his scientific training at The University of Texas at San Antonio and Université Paris-Saclay. His current research interests are in the areas of supramolecular photochemistry, 2D layered materials, and inorganic nanoparticles.



Daichi Matsumoto (born in 1993, Japan) received his B. Eng. degree in 2015 from Hokkaido University. He is belonging to master course 2nd of our graduate school.



Tetsu Yonezawa (born in 1965, Japan) received his B. Eng, M. Eng, and Dr. Eng. degrees in 1988, 1990, and 1994, respectively, from The University of Tokyo, Japan. After his visiting studies at Ecole Polytechnique de Federale de Lausanne (Switzerland) and Institut sur la Catalyse, Villeurbanne (France), he joined Professor Toyoki Kunitake's group at Kyushu University as an assistant professor in 1996. He worked at Nagoya University (2001–2002) and The University of Tokyo (2002–2009) as an associate professor. Then, he was appointed a full professor at Hokkaido University in 2009. He received the Hitachi Chemical Award 2011 from the Society for Polymer Science, Japan, a Xingda Lectureship from Peking University in 2015, and other awards. He has been a fellow of the Royal Society of Chemistry since 2016. His current major research interest is to develop functional metal nanoclusters and fine particles for various applications.



マイクロ波液中プラズマ法による 可視光応答型光触媒ナノ粒子群の合成

石田洋平、松本大地、米澤徹

北海道大学大学院工学研究院材料科学部門

1. マイクロ波液中プラズマ法

無機ナノ粒子は電子材料、光学材料、バイオセンサー、触媒などの様々な分野で応用が期待される材料であり、近年活発に研究が行われている。無機ナノ粒子の合成にはレーザーアブレーション法やスパッタリング法¹など様々な手法があるが、その中でも化学還元法は最も一般的な手法の一つである。² 化学還元法は、金属塩と保護剤となる高分子や界面活性剤などを含む溶液中に還元剤を添加し金属イオンを還元・凝集させて金属ナノ粒子を得る手法である。この手法は、過剰量の還元剤や保護剤を使用するためそれら副生成物を除去するための複雑な洗浄工程が必要であり、有害な不純物を多く発生させてしまう。

マイクロ波をエネルギー源とする液中プラズマ法 (Microwave-induced plasma in liquid process: MWPLP) は、新規な金属/金属酸化物ナノ粒子の合成法として注目を集めている。還元剤を必要とせず、大掛かりな装置や高真空条件を必要としないという特長を有する。本手法はマイクロ波をエネルギー源として、同心円状のアンテナを通じて液中(多くの場合は水中)にプラズマを発生させる。プラズマによって溶媒(水)が分解されて生成する水素ラジカルや水和電子などが還元剤として働くため、ヒドラジンなどの有害な還元剤を使用しなくても金属イオンを還元できるというメリットがある。プラズマと気泡、あるいは気泡と液体界面において種々の反応が進行する。

ナノ粒子形成のメカニズムとしては、まずプラズマによる水の分解が起き、水素ラジカルと

ヒドロキシラジカルが生成する(式 1)。後続反応によって生じた水和電子、水素ラジカル、 H_2O_2 、水素分子などによって金属イオン(M^{n+})の還元、0 価の金属原子(M^0)が液中に発生して、それらが凝集することにより金属ナノ粒子が生成する。³ 水和電子($E^0(H_2O/e^-_{aq}) = -2.87$ V)と水素ラジカル($E^0(H^+/H\cdot) = -2.31$ V)は非常に強力な還元種であり、それぞれの寿命はマイクロ秒、ミリ秒オーダーである。

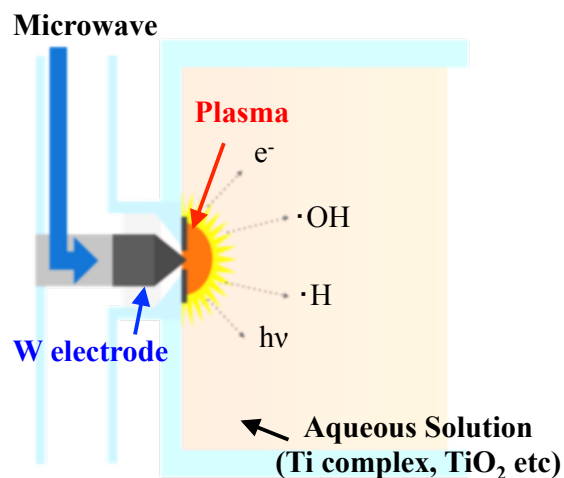
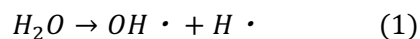


Figure 1. A schematic representation of a typical experimental set-up of MWPLP.

典型的な MWPLP 装置の模式図を Figure 1 に示す。マイクロ波(2.45 GHz)をマグネロン発振器(マイクロ電子社製 UW-1500)によって発生させ、電力測定器及びビチューナーを設けた導波管、同軸変換器を通じてプラズマ発生源である W 電極先端部に集中させる仕組みとなっている。導波管の中央に取り付けられた電極の先端は溶液と接しており、電極先端がジ

ジュール加熱され周囲の液体が蒸発し気泡が形成されることでプラズマが発生する。

筆者らの研究室では MWPLP による様々な金属⁴⁻⁸や金属酸化物⁹⁻¹²ナノ粒子の合成を報告してきた。本小文では、MWPLP により筆者らが近年合成に成功した金属酸化物系光触媒特性を有するナノ粒子群について述べる。

2. チタン錯体を原料とした黒色酸化チタンナノ粒子の合成

二酸化チタン(TiO_2)¹³⁻¹⁴ は光照射によって水や有害な有機物を分解することが可能な光触媒である。 TiO_2 の合成法は多く報告されており、例えば hydrothermal 法、ゾルーゲル法などが挙げられる。しかしながら、これらの合成でのナノメートルサイズの TiO_2 の合成例は多くない。原料である水溶性チタン錯体 $(\text{NH}_4)_4[\text{Ti}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_4\text{O}_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ を既報に従い合成した後、MWPLP により酸化チタンナノ粒子の合成を行った。¹² 10 g のこのチタン錯体を 50 mL のイオン交換水に溶解させ、入力電力 100 W で 60 分間のプラズマ反応を行った。反応中、チタン錯体の黄色は黒色へと変化した。得られた懸濁液をメンブレンフィルター (PTFE 製、孔径 0.1 μm) を用いて回収した。電極由来の W が混入するため、pH=14 の NaOH 水溶液で W 成分を溶解・洗浄した後真空乾燥し、38.3 mg の黒色粉末を得た。 TiO_2 はその結晶構造中に含まれる酸素欠損量の変化によって、白から黄色、緑、濃青色、そして黒色へと変色することが知られている。

XRD 分析の結果、酸化チタンに特徴的なピークが $24^\circ \sim 30^\circ$ 、 $52^\circ \sim 58^\circ$ に見られた。ピーク形状が全体としてブロードであり、かつ Ti_9O_{17} 、 Ti_4O_7 などの不定比酸化チタンのピークが観測されたことから、得られた試料はアナターゼ型、ルチル型、ブルカイト型酸化チタンのみならず、酸素欠損型酸化チタン (TiO_x , $x < 2$) を含む酸化チタンから構成されていることが分かった。黒色の酸素欠損型酸化チタンが得られた

主な理由としては、(i) プラズマにより生成した水素ラジカル ($\text{H}\cdot$) によって、核生成段階の TiO_2 が還元された、(ii) プラズマ温度 (数千 $^\circ\text{C}$) から水温 (数十 \sim 100 $^\circ\text{C}$) への急冷により TiO_2 の結晶粒成長に十分な時間が与えられず、 TiO_2 の配列に乱れが生じた、が考えられる。

試料の TEM 像を Figure 2a に示す。粒径にはばらつきがみられ、 5.6 ± 1.4 nm の小さな粒子、 90 ± 64 nm の大きな粒子が混在していた。大きな粒径分布が観察された要因には、プラズマ中に形成される気泡の大きさが変化することに由来すると考えている。MWPLP において、ナノ粒子合成の反応場はプラズマによって生成した気泡の内側や水との境界層付近である。そのため、気泡の大きさは合成時のフラスコの大きさに相当し、様々な大きさの気泡内に含まれる前駆体の量や、プラズマ温度 (数千 $^\circ\text{C}$) から水温 (数十 \sim 100 $^\circ\text{C}$) へ急冷される過程が大きく異なるため、広い粒径分布をもつ TiO_2 ナノ粒子が得られたと考えられる。

得られた黒色 TiO_2 ナノ粒子の拡散反射スペクトルを Figure 2b に示す。参照試料として、市販の TiO_2 ナノ粒子 (石原産業 ST-01、粒径約 5 nm のアナターゼ型結晶) のスペクトルを黒線で示す。合成した黒色酸化チタンの吸収は市販の白色酸化チタンとは大きく異なり、可視光領域において非常に高い吸光特性を示した。この特異な吸光特性には、ドーピングされた電極由来の W 元素、そして多量の酸素欠損が寄与している。

黒色酸化チタンは、可視光応答型光触媒として太陽光の広い波長領域を利用できる点から注目されている。MWPLP は特異な可視光吸収特性を示す TiO_2 ナノ粒子の新しい合成法の一つとして期待できる。

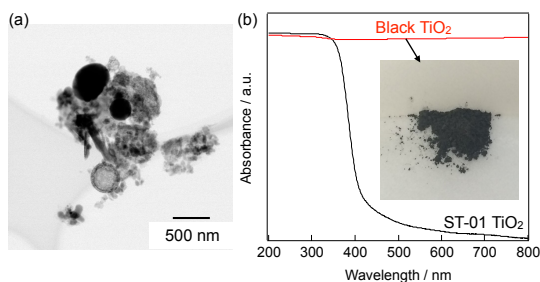


Figure 2. (a) Representative TEM image and (b) UV-Vis diffuse reflectance spectrum of black TiO_2 nanoparticles obtained by MWPLP. Inset in (b) denotes the sample picture of black TiO_2 . Reproduced with permission from ref 12 with a modification.

3. 市販の酸化チタンナノ粒子の改質による可視光応答化

可視光応答化を目指した TiO_2 の改質が盛んに議論されている。Cr、V、N、S といった非金属元素のドーピングや、酸素欠損の導入など、様々なアプローチが研究され続けている。筆者らは、MWPLP によって市販の TiO_2 ナノ粒子を改質し、可視光応答性の付与を試みた。¹¹ 原料として、市販の十面体酸化チタンナノ粒子 (decahedral TiO_2 , Showa Denko Ceramics Co. Ltd.) を用いた 500 mL のイオン交換水に 2 g の十面体酸化チタンを分散させ、入力電力 400 W、圧力 2.1×10^{-4} Pa の条件でプラズマ照射 (5~40 分) を行った。反応後の懸濁液をメンブレンフィルター (PTFE 製、孔径 1.0 μm) を用いてろ過、乾燥し、粉末を得た。

Figure 3 に XRD 分析の結果を示す。原料である十面体酸化チタンはアナターゼ型結晶であり、 $25.2^\circ \sim 81.7^\circ$ にピークが観測された。プラズマ処理 40 分後においてもピーク形状に変化がなかったことから、反応前後で結晶構造が保たれていることが分かった。 23.2° 、 26.2° 、 35° 付近、 40.2° には WO_3 、 10.5° 、 42.5° 、 45.2° には $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ に帰属されるピークが観測された。これらの W 成分はプラズマ装置の W 電極から混入した。W 成分を除去するために、pH13 の NaOH 水溶液を用いて洗浄した。NaOH 処理を行ったサンプルで

は W 成分に由来するピークは消失し、原料の十面体酸化チタンと同様のピークが確認された。

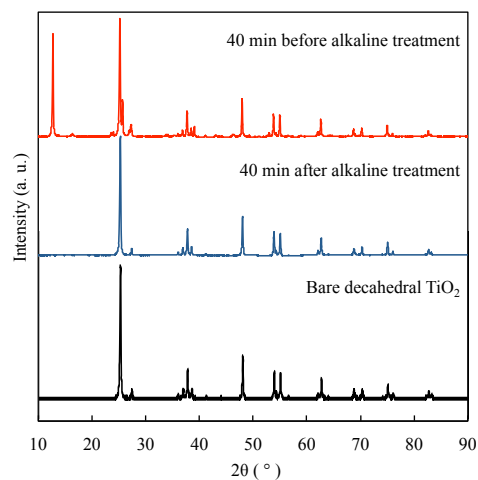


Figure 3. XRD patterns of bare decahedral TiO_2 (black), 40 min plasma-treated samples before (red) and after (blue) the alkaline treatment. Reproduced with permission from ref 11 with a modification.

酸化チタンナノ粒子の形状や W ドーピングの有無を調べるために、HAADF-STEM による詳細な観察を行った。Figure 4 にプラズマ前、プラズマ後、NaOH 処理後の HAADF-STEM 像を示す。粒径はいずれも 50~250 nm でありプラズマ反応によって粒子の形状やサイズには変化がないことが分かった (Figure 4a-c)。

プラズマ処理時間後の試料では、粒子表面に粗さ (ダメージ層) が観察され、粒子内部に比べて表層のコントラストが非常に明るくなっていた (Figure 4e)。粒子表層の結晶構造の乱れはプラズマの数千度に及ぶ高熱によって粒子表面が溶解したためだと考えられる。NaOH 処理後には、表層にみられていたコントラストの明るい点がみられなくなった (Figure 4f)。このことから、NaOH 処理前に見られた明点は W 原子であり、NaOH 処理によって除去されたことがわかる。しかし、Figure 4f 中の赤矢印で示すように、NaOH 処理後の像においても W 原子が残っている部分が観察された。これはプラズマ装置の電極から粒子内部にドーピング

れたものだと考えられる。つまり表面のW酸化物はNaOH処理でダメージ層とともに除去されたものの、内部までドーピングされたW原子は残留していると示している。これらのSTEM観察から、W原子は粒子の表面付近(～1 nm)にしかドーピングされなかったと結論付けた。

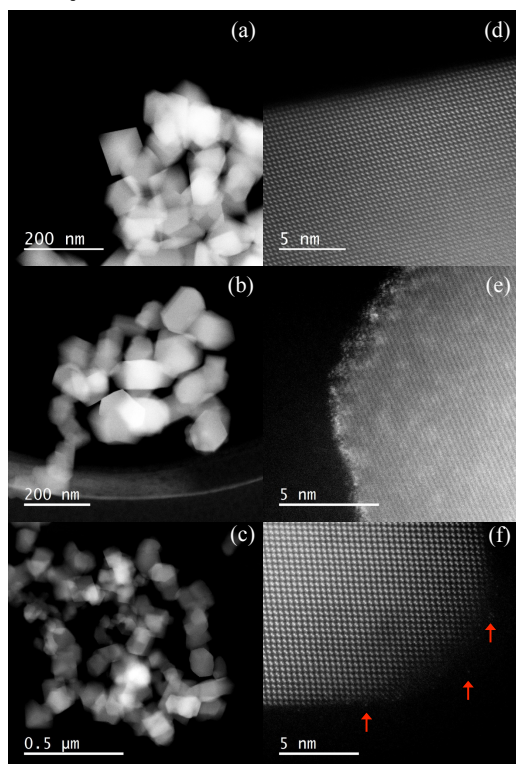


Figure 4. HAADF-STEM images of decahedral bare TiO_2 (a and d), and the TiO_2 following 40 min plasma reaction before (b and e) and after (c and f) alkaline treatment. Reproduced with permission from ref 11.

TiO_2 ナノ粒子中のWドーピング量をICP発光分光法により分析した。その結果、Wのmol比($\text{W}/\text{Ti} \times 100$)はプラズマ処理時間0分(原料)、5分、10分、40分でそれぞれ0.0、0.1、0.2、0.2%であった。この結果から、Wドーピング量はプラズマ処理時間10分で飽和したと考えられる。

Figure 5 に拡散反射スペクトルを示す。原料の十面体酸化チタンは波長400 nm以上の可視光領域ではほとんど吸収を示さなかった一方、プラズマ処理後ではその吸光率が向上

した。近赤外にかけて光吸収が増加したのは、Wドーピングによる影響だと考えられる。 TiO_2 の伝導体は、Wドーピング(<2%)によって低下すると知られている。

NaOH処理前の試料では400–500 nm付近に WO_3 や $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ に特有の吸収がみられたが、NaOH処理により除去された。プラズマ処理時間が10–40分で可視光領域での吸光特性がほとんど変わらないため、十面体酸化チタンに対するプラズマ処理の影響は10分でほぼ飽和したと考えられる。これはICP分析の結果から得られたWドーピング量と合致する。

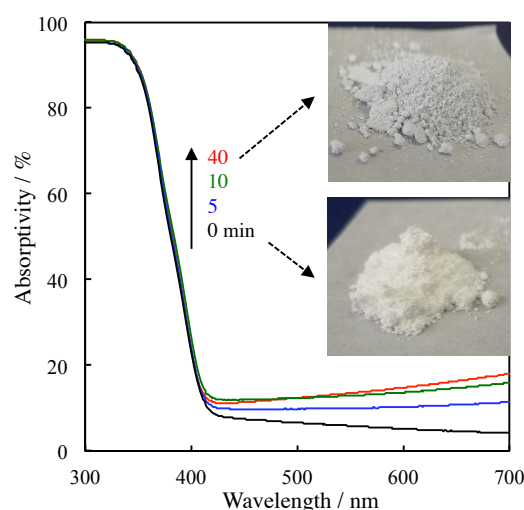


Figure 5. UV-Vis diffuse reflectance spectra of decahedral TiO_2 nanoparticles after NaOH treatment. Inset shows the sample images at 0 and 40 min. Reproduced with permission from ref 11 with a modification.

メチレンブルーの光分解による光触媒活性試験を行った。光源にはHg-Xeランプを用いた。また、光学カットフィルター(<440 nm)を用いて紫外光をカットし、可視光下における光触媒活性を評価した。プラズマ処理を行った試料は、原料に比べて光触媒活性が向上した。メチレンブルーの分解速度定数はプラズマ処理をしていない原料に比べ、プラズマ処理10分では13%、プラズマ処理40分では21%向上した。プラズマ処理前後で粒径に変化がなか

った (Figure 4) ことから、向上の要因は比表面積の増加ではなく可視光吸収の向上が原因である。以上の結果より、MWPLP は可視光応答型光触媒を簡便かつ大量に合成することが出来る新しい手法として期待できる。

4. 金属棒を原料とした酸化タングステンナノ粒子の合成

酸化タングステン(WO_3)は太陽光のおよそ12%を吸収可能なため、 TiO_2 に替わる可視光応答型光触媒として強く注目されている。 WO_3 の不定比構造 (WO_x , $x = 2.98, 2.96, 2.9, 2.83$ など)は WO_3 の表層が還元されただけのものとは異なり安定な結晶構造を有し、可視-近赤外領域に高い吸光特性を示す。 WO_3 は黄色であるが、 $\text{WO}_x(x < 3)$ は緑~青色を呈す。このような吸光特性は、酸素欠損構造によって伝導帯の下に新たなバンドが形成されることに由来する。 WO_3 はスパッタリングや物理気相蒸着法 (PVD) で合成されているが、ナノメートルサイズに制御された WO_3 ナノ粒子の合成は現状難しい。

筆者らは、MWPLP により小粒径の酸素欠損 WO_3 ナノ粒子の合成に近年成功した。¹⁰ 本手法では、電極であるW棒を原料として WO_3 ナノ粒子が合成される。2 Lのイオン交換水中でパルス周波数を100-400 Hzに制御し1時間プラズマ反応を行った。得られた懸濁液はメンブランフィルターで回収し乾燥した。試料の色は緑~青色を呈しており、これは市販されている WO_3 の黄色とは大きく異なっていた。TEM観察の結果、全ての試料で球形の粒子が確認され、平均粒径は10 nm程度であった (Figure 6a)。

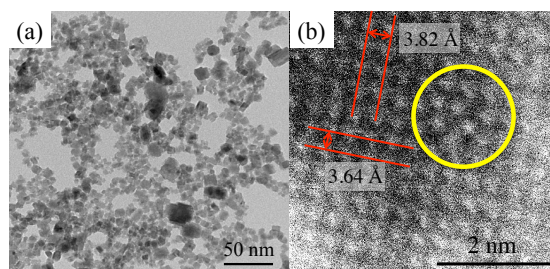


Figure 6. (a) A representative TEM image and (b) high-resolution HAADF-STEM image of WO_3 nanoparticles prepared at 300 Hz condition. The yellow circle in (b) denotes the deformation site. Reproduced with permission from ref 10 with a modification.

XRD分析 (Figure 7)の結果、 WO_3 に特徴的なピークが $23.2, 24.3, 26.5, 29, 34, 42^\circ$ に確認された。 WO_3 の結晶系のうち、得られたサンプルのピークは ϵ - WO_3 とよく一致した。ただし、XRDピークはブロードな為、 $\epsilon, \gamma, \sigma, \text{H}_{0.1}\text{-WO}_3, \text{WO}_{2.98}$ といったような、様々な結晶系を含んでいることが示唆される。これら様々な結晶系のXRDピークの位置は類似しているため、試料に含まれている種々の物質の存在比を決定することはできなかった。

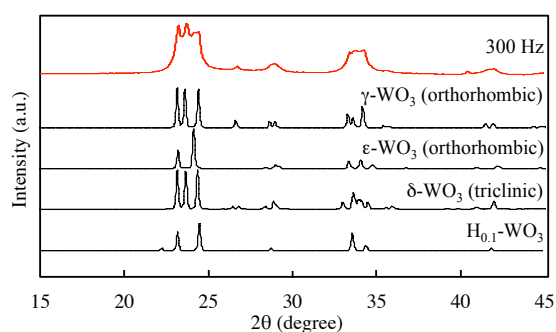


Figure 7. XRD pattern of synthetic WO_3 nanoparticles obtained at 300 Hz. References were obtained from JCPDS data: γ - WO_3 (00-043-1035), ϵ - WO_3 (01-087-2402), δ - WO_3 (01-083-0947), and $\text{H}_{0.1}\text{-WO}_3$ (01-006-0210). Reproduced with permission from ref 10 with a modification.

ϵ - WO_3 は一般的な WO_3 合成では得られず、例えば熱噴霧法により非常に高い温度から室温程度まで急冷されることで得られると報告されている。筆者らのMWPLPにおいても、プラズマ反応場の数千度の高温から周囲の水によって数十度に急冷されるプロセスを経てナノ粒子が生成するため、 ϵ - WO_3 が主生成物として得られたと考えている。

拡散反射スペクトルをFigure 8に示す。得られた試料は、市販の WO_3 と比較して可視光領域で非常に高い吸光率を示した。低原子価Wが含まれる WO_3 において同様の可視光吸収の向上が報告されており、合成したサンプル中には酸素欠損型 WO_x ($x < 3$)が含まれていると分かる。マイクロ波の周波数を増加させたところ、試料の可視吸光率は低下した。これは高周波数の条件では反応場がより高温になったためであると考えられる。反応場が高温になると、水の分解反応が盛んになり、酸素ラジカルの濃度が増加する。そのため粒子生成過程でWと酸素ラジカルの結合がより促進され、周波数が100 Hzの時よりも相対的に酸素欠損量が少ない WO_x が得られたと予想される。

HAADF-STEM観察の結果、3.82、3.64 Åの二つの結晶面間隔が観察され、これらは σ - WO_3 の{002}と γ - WO_3 の{200}と一致した(Figure 6b)。図中の黄丸では、結晶構造が不規則に乱れ過剰なW原子の存在が観察され、酸素欠損型 WO_x であることを示している。

周波数100 Hzで得られた試料と市販の γ - WO_3 ナノ粒子を用いて、ローダミン6G分解による光触媒活性試験を行った。光源として400 Wの高圧水銀灯を使用した。光分解の反応速度定数を算出した結果、合成した WO_x は市販の WO_3 よりも比表面積当たり1.6倍の活性を示した。

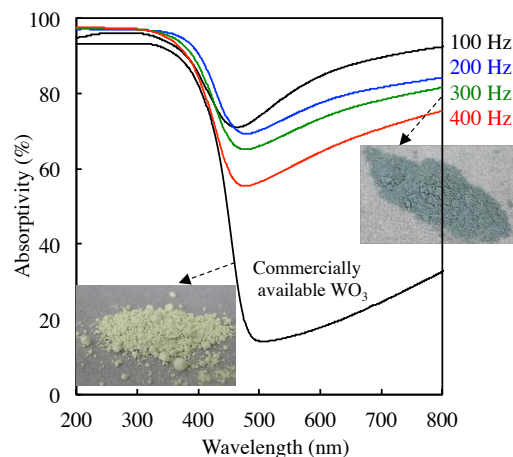


Figure 8. UV-Vis diffuse reflectance spectra of WO_3 nanoparticles prepared at 300 Hz condition. Inset shows the sample images of commercially available WO_3 and our sample (300 Hz). Reproduced with permission from ref 10 with a modification.

酸化タンゲステンと同様の戦略で、金属チタン棒を原料とした可視光応答型黒色酸化チタンナノ粒子の合成にも成功している。プラズマ発生部の雰囲気コントロールし、異なる酸素ガス種を流入されることによって吸光特性を制御することが可能であることもわかってきた。

5. まとめ

本小文では、MWPLPを用いた可視光応答型光触媒ナノ粒子の新しい合成法とそれらの物性について紹介した。本手法は、有害な還元剤や過剰量の安定剤を用いる化学還元法に比べて環境に優しい新しい技術となり得る。金属・酸化物ナノ粒子の安定かつクリーンな合成手法の確立は目覚ましい勢いで研究されているが、本成果がその進展の一助となれば望外の幸せである。

6. 謝辞

本研究の一部は北海道大学の支援を受けて実施された。また、本研究の遂行にあたり、大谷文章教授(北海道大学触媒科学研究所)、Mai Thanh NGUYEN 助教、塚本宏樹研究員(北海道大学)に多大なご助力を賜った。ここ

に記して感謝する。

参考文献

- (1) Ishida, Y.; Akita, I.; Sumi, T.; Matsubara, M.; Yonezawa, T. *Sci. Rep.* **2016**, 29928:1–14.
- (2) Toshima, N.; Yonezawa, T. *New J. Chem.* **1998**, 22, 1179–1201.
- (3) Wuthrich, R.; Allagui, A. *Electrochimica Acta* **2010**, 55, 8189–8196.
- (4) Shirai, H.; Nguyen, M. T.; Čempel, D.; Tsukamoto, H.; Tokunaga, T.; Liao, Y.-C.; Yonezawa, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2017**, 90, 279–285.
- (5) Nishimoto, M.; Yonezawa, T.; Čempel, D.; Nguyen, M. T.; Ishida, Y.; Tsukamoto, H. *Mater. Chem. Phys.* **2017**, 193, 7–12.
- (6) Sato, S.; Mori, K.; Ariyada, O.; Atsushi, H.; Yonezawa, T. *Surf. Coat. Tech.* **2011**, 206, 955–958.
- (7) Nishimoto, M.; Tsukamoto, H.; Nguyen, M. T.; Yonezawa, T. *ChemistrySelect* **2017**, 2, 7873–7879.
- (8) Čempel, D.; Nguyen, M. T.; Ishida, Y.; Wang, Y.; Wu, K. C. W.; Yonezawa, T. *J. Nanosci. Nanotech.* **2016**, 16, 9257–9262.
- (9) Yonezawa, T.; Hyono, A.; Sato, S.; Ariyada, O. *Chem. Lett.* **2010**, 39, 783–785.
- (10) Ishida, Y.; Motono, S.; Doshin, W.; Tokunaga, T.; Tsukamoto, H.; Yonezawa, T. *ACS Omega* **2017**, 2, 5104–5110.
- (11) Ishida, Y.; Motokane, Y.; Tokunaga, T.; Yonezawa, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 24556–24559.
- (12) Ishida, Y.; Doshin, W.; Tsukamoto, H.; Yonezawa, T. *Chem. Lett.* **2015**, 44, 1327–1329.
- (13) Fujishima, A.; Honda, K. *Nature* **1972**, 238, 37–38.
- (14) Fujishima, A.; Rao, T. N.; Tryk, D. A. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2000**, 1, 1–21.