

クライオプラズマ照射による懸濁溶液の凍結面構造を用いた 金-酸化チタン膜の作製

Cryoplasma-assisted synthesis of Au-TiO₂ film using freezing ice front structure of suspension

東大院新領域¹ ○榊原 教貴¹, 岩瀬 謙吾¹, 小池 健¹, 伊藤 剛仁¹, 寺嶋 和夫¹

U¹Tokyo¹ ○Noritaka Sakakibara¹, Kengo Iwase¹, Takeru Koike¹, Tsuyohito Ito¹, Kazuo Terashima¹

E-mail: Sakakibara.n.ab@m.titech.ac.jp

【背景・目的】気液界面などの異相界面は機能性薄膜の作製等の材料プロセスに広く用いられており、近年ではプラズマ-液相界面を利用したプラズマプロセスが精力的に開発されている[1]。我々は異相界面におけるプラズマプロセスの新展開として、低温環境において普遍的な凝縮相である氷の表面にクライオプラズマを照射することで反応活性種を導入したプラズマ-氷界面を提案してきている[2]。本手法では、下方からの一方向凍結によって凍結溶液表面に形成されるナノ、マイクロメートル厚さの液体層をプラズマ誘起反応場として利用でき、液体層の厚さを凍結温度や凍結溶液の初期濃度といった熱力学パラメーターで制御可能である。一方で、微粒子を含有させた懸濁溶液の一方向凍結で形成される自己組織化構造の利用は新たな材料設計手法として大きく注目されており[3]、プラズマ-氷界面にも新展開をもたらし得る。そこで本研究では、懸濁溶液の一方向凍結によって凍結前面に形成される自己組織化構造を鋳型とした新規プラズマプロセスの開発を目指した[4]。

【実験方法】酸化チタン微粒子 1vol%を含む 20 mM のテトラクロロ金酸(III)溶液を下方から一方向凍結させることで、凍結溶液の氷表面上に金イオンと酸化チタン微粒子が濃縮された液体層を形成した。凍結溶液表面にガス温度を約-5℃に維持したヘリウムクライオプラズマジェットを 0.1 mm/s で走査しながら照射し、金イオンを還元することで金-酸化チタン膜を作製した (Fig. 1)。

【結果】金ナノ粒子および酸化チタン微粒子から成る自立膜が作製され、EDS スペクトルおよびラマンスペクトルより金-酸化チタン膜への酸化チタン微粒子の取り込みが確認された。共焦点顕微鏡による金-酸化チタン膜の表面粗さ測定の結果、プラズマ照射面に比べて氷成長面の表面粗さが 2 倍程度増大していた。また、SEM-EDS 測定の結果、金-酸化チタン膜の氷成長面においてのみ数 μm 程度の金微粒子の付着が確認された。これら氷成長面でのみ観察された微細構造は、懸濁溶液の一方向凍結により凍結面に形成された自己組織化構造の一部が金-酸化チタン膜に組み込まれたものと考えられる (Fig. 1)。加えて、白色光照射によるメチレンブルーの分解によって金-酸化チタン膜の光触媒性能を評価したところ、プラズマ照射面への光照射の場合に比べて氷成長面へ光照射した場合には、見かけのメチレンブルー分解速度が最大で 2 倍程度上昇した。以上により、凍結面の自己組織化構造を利用したプラズマ-氷界面における新規プラズマプロセスの一例を実証した。

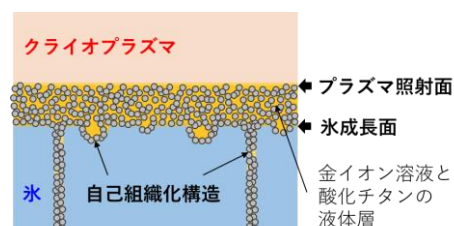


Fig. 1 下方から一方向凍結させた酸化チタン粒子を含む金イオン溶液へのクライオプラズマ照射による金-酸化チタン膜の合成の模式図

[1] P. J. Bruggeman et al., *Plasma Sources Sci. Technol.* **25**, 053002 (2016).

[2] N. Sakakibara et al., *Langmuir* **35**, 3013 (2019).

[3] Q. Cheng et al., *Adv. Mater.* **29**, 1703155 (2017).

[4] N. Sakakibara, K. Iwase et al., *J. Appl. Phys.* **129**, 244903 (2021).