

液面プラズマ処理による微粒子酸化チタンの高分散化

波多野 諒^{1*}, 巢山 拓¹, 柴田 信行¹, 川瀬 聡¹, 岡寺 俊彦², 山口 剛², 澤田 均², 高島 成剛³

High Dispersion of Titanium Dioxide Nanoparticles by Plasma on Liquid Surface

Ryo Hatano^{1*}, Taku Suyama¹, Nobuyuki Shibata¹, Satoru Kawase¹, Toshihiko Okadera²,
Tsuyoshi Yamaguchi², Hitoshi Sawada² and Seigo Takashima³

Received 20 February 2024; Accepted 5 April 2024

Titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles have been used as a cosmetic material for UV protection. Due to their high surface energy, they aggregate particularly under neutral to weakly acidic conditions close to their isoelectric point (5.6). In order to enhance UV protection properties in cosmetic materials, it is important to improve the particle dispersibility under neutral condition. In this study, plasma was generated between the liquid surface of TiO₂ nanoparticle suspension and a needle electrode in the gas phase. As a result, the surface of TiO₂ nanoparticles were coated with amorphous silica by using silicon wafer as an underwater electrode. Since the isoelectric point of the silica-coated TiO₂ nanoparticles was lowered to 4.7, the electrostatic repulsion between the particles was increased under neutral condition resulting in improved particle dispersibility. The silica-coated TiO₂ nanoparticles are expected to be applied to lotions and sunscreens with higher transparency and UV protection.

Keywords: Plasma on liquid surface, Titanium dioxide, Nanoparticle dispersion, Silica coating, Zeta potential.

1. 緒 言

酸化チタン (TiO₂) は白色顔料および紫外線防御剤、光活性物質として化粧品や塗料、触媒などの分野で利用されている。特に化粧品分野においては、紫外線防御能を活かし、サンスクリーン剤やファンデーションなどに配合されている。一般に、紫外線は波長約 320~400 nm の UVA 領域と 280~320 nm の UVB 領域の 2 つの波長帯に分けられる。酸化チタンによる紫外線防御機構は波長帯によって異なり、UVB がおもに吸収効果によるものであるのに対し、UVA は吸収に加えて散乱効果によるものである[1]。吸収効果は粒子径が小さいほど高いため[2]、化粧品分野においては一次粒子径 50 nm 以下の微粒子酸化チタンがよく用いられる。しかし、ナノ粒子の持つ高

い付着・凝集性のため、微粒子酸化チタンは製造工程中で凝集体を形成しやすい[3,4]。そのため、吸収や散乱による高い紫外線防御能や塗布時の透明感を得るためには、製造工程において溶媒中に良好に分散させるための工夫が必要となる。たとえば、微粒子酸化チタン分散液の調製には、ビーズミルや高圧ホモジナイザーなどの強力な解砕エネルギーを有する分散装置が用いられている[5,6]。しかし、分散状態の安定的な維持のためには界面活性剤や吸着性高分子などの分散剤の添加が必要となるが[7–9]、化粧品製剤への応用実用性からみて、製剤系に影響をおよぼす可能性のある界面活性剤などの添加物はできるかぎり配合しないことが好ましい。

一方、われわれは以前、水面上に設置した電極から液表面へコロナ放電を生じさせる液面プラズマを用いて、分散剤などを用いない微粒子酸化チタン水分散液の調製手法を報告した[10,11]。これは DLVO 理論に基づき、微粒子酸化チタンの表面電位を変えることで粒子同士の静電反発力を大きくし、分散安定化させるものである[3]。具体的には、微粒子酸化チタン水懸濁液に対し、水面上に白金電極を、水中にアルミニウム電極を配置して液面プラズマを発生させた。これによって電極から微量溶出したアルミニウムが系中で酸化され、微粒子酸化チタン表面にアルミナが析出し、元々の等電点が約 6[12,13]である微粒子酸化チタンの等電点が上昇した。その結果、等電点の pH から離れた酸性~弱酸性領域においてゼー

¹ 名古屋市工業研究所
(〒 456-0058 愛知県名古屋市熱田区六番三丁目 4 番 41 号)

Nagoya Municipal Industrial Research Institute
(3-4-41 Rokuban, Atsuta-ku, Nagoya, Aichi 456-0058, Japan)

² 日本メナード化粧品株式会社 総合研究所
(〒 451-0071 愛知県名古屋市西区鳥見町 2-7)

Research Labs., Nippon Menard Cosmetic Co., Ltd.
(2-7 Torimi-cho, Nishi-ku, Nagoya, Aichi 451-0071, Japan)

³ 名古屋産業振興公社 工業技術振興部
(〒 456-0058 愛知県名古屋市熱田区六番三丁目 4 番 41 号)

Industrial Technology Promotion Department, Nagoya Industries
Promotion Corporation
(3-4-41 Rokuban, Atsuta-ku, Nagoya, Aichi 456-0058, Japan)

* Corresponding Author hatano.ryo@nmiri.city.nagoya.jp

タ電位が大きなプラスの値を示し、良好な水分散液が得られた。また、分散性の向上によって280~400 nmの全紫外線波長域において微粒子酸化チタンの吸光度は約2倍に向上した[11]。この手法は添加剤や分散剤を必要としないため、非常にクリーンである。しかしながら、このアルミナ被覆微粒子酸化チタンは等電点に近い中性のpH領域では十分な静電反発力が得られないため、一部に凝集が見られた。そのため、中性付近での高分散性が求められることが多い化粧品用途としては課題があった。

静電反発力によって中性付近で微粒子を分散させるためには、等電点が中性から大きく離れたシリカ（等電点2~3）などの化合物を被覆する必要がある[14]。しかし、これまでに報告されているシリカ被覆手法は、シラン化合物やケイ酸塩などを用いた化学反応や高温での熟成、薬剤の除去などの多段階のステップが必要であり、効率的な化粧品材料の製造手法として課題がある[15-18]。そこで本研究では、液面プラズマ処理において液中電極としてシリコンを用いて微粒子酸化チタン表面にシリカを被覆させることを試み、中性領域のpHにおいて高分散性を維持できる微粒子酸化チタン水分散液の調製を検討した。酸化チタン上に被覆された化合物の組成と被覆量について、X線吸収微細構造（XAFS）測定および蛍光X線分析によって調べた。また、液面プラズマ処理された微粒子酸化チタンの電気的特性はゼータ電位測定によって、水中での分散状態は動的光散乱法による粒子径分布測定によって評価した。

2. 実験方法

2.1 試料と実験操作

Fig. 1に本実験で用いた液面プラズマ処理装置の概略図を示す。まず、1 Lセパラブルフラスコ中に一次粒子径35 nmのルチル型微粒子酸化チタン（MT-500B、テイカ株式会社製）5 gを加えた。イオン交換水と28 vol.%アンモニア水を添加し、pH 10の0.5 mass%微粒子酸化チタン懸濁液1000 gを調製した。この懸濁液に対し、超音波洗浄器（周波数：40 kHz、出力：80 W）による予備分散処理を15分間行った。次に、気中電極としてPt線（φ1.0 mm）を、水中電極としてシリコンウエハー（φ100×0.5 mm、P-type Low [100]、株式会社ニラコ製）を配置し、気中電極と液面間の距離は5 mmとした。電源として高電圧パルス電源（最大出力±10 kV p-p、1 kW、周波数15 kHz、パルス幅設定2 μs）を用い、4 L/minでアルゴンガスを流しながら約4 kVの電圧を印加することで気中電極先端と微粒子酸化チタン懸濁液の液面間にプラズマを発生させた。気中電極には最大約0.4 A（半値全幅2.5 μs）の電流が流れていた。恒温水循環装置を用いて反応系中の温度を約25°Cに保ち、超音波処理を行いながらアルゴン雰囲気下にて液面プラズマ処理を2時間行い、0.5 mass%微粒子酸化チタン水分散液を得た。

2.2 評価

液面プラズマ処理後の微粒子酸化チタン表面の化学組成を調べるため、科学技術交流財団あいちシンクロトロ

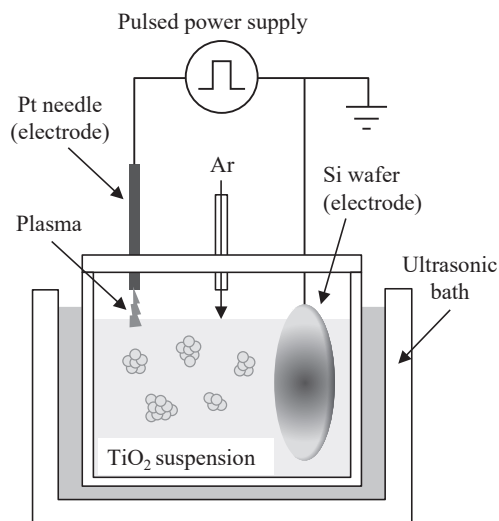


Fig. 1 Schematic diagram of experimental equipment for plasma treatment on liquid surface

ン光センターのビームライン BL6N1にて微粒子酸化チタン水分散液のXAFS測定を行った。分散液中のSi濃度が低いため、卓上遠心分離機で10分間処理を行い、得られた沈殿スラリーを窒化ホウ素ペレットに滴下し、風乾後に測定を行った。また、X線回折装置（Empyrean, Malvern Panalytical社製、X線源Cu Kα）および光電子分光装置（PHI X-tool, アルバック・ファイ株式会社製）を用いて、液面プラズマ処理前後の微粒子酸化チタンの結晶構造および化学状態を調べた。

微粒子酸化チタン水分散液を140°Cの電気炉で蒸発乾燥させた後、0.175 gを秤量し、四ホウ酸リチウム7.525 gを加えた。これを熔融装置（X-300, Katanax社製）によって1100°Cで加熱熔融させた後、冷却してφ35 mm、厚さ3 mmのガラスビードを作製した。波長分散型蛍光X線分析装置（ZSX Primus IV, 株式会社リガク製）を用いてガラスビード中の元素の定量分析を行い、TiとSiの濃度比から酸化チタン1 gに対するシリカの存在量を算出した。

液面プラズマ処理後の微粒子酸化チタンの粒子形態を観察するため、蒸発乾燥後の微粒子酸化チタンにオスミウムを蒸着し、電子顕微鏡（JSM-7900F, 日本電子株式会社製）を用いて二次電子像を撮影した。また、EDX分析によってケイ素のマッピングを行った。加速電圧は二次電子像観察、EDX分析ともに15 kVとした。

微粒子酸化チタン水分散液のゼータ電位は、ゼータ電位測定システム（ELS-Z1, 大塚電子株式会社製）を用いてpH 3~11の範囲で測定した。また、多検体ナノ粒子径測定システム（nanoSAQLA, 大塚電子株式会社製）を用いた動的光散乱法によって粒子径1 nm~10 μmの範囲の粒子径分布を測定し、キュムラント解析によって平均粒子径を算出した。キュムラント解析では、単分散を仮定して自己相関関数の指数部を二次級数展開し、平均の緩和速度から平均粒子径を得る[19]。得られた粒子径は電気二重層などの粒子とともに運動するものの影響を受け

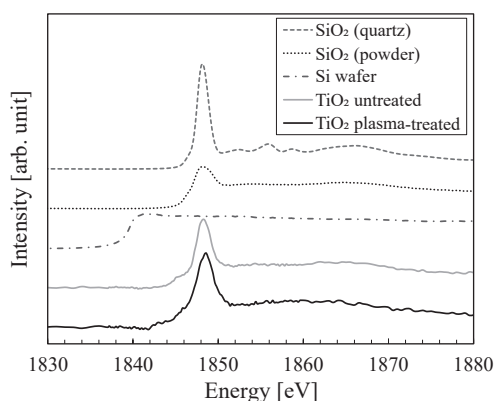


Fig. 2 Si-K edge XANES spectra

た流体力学径である。なお、ゼータ電位測定および粒子径分布測定において、pH調整は0.1 Mの希塩酸および0.1 Mの水酸化ナトリウム水溶液を用いて行った。

3. 実験結果および考察

3.1 液面プラズマ処理後の微粒子酸化チタンの表面性状の評価

XAFS測定はX線の照射によって原子の内殻電子の励起に起因する吸収スペクトルを得て、そのピーク位置や形状から原子の価数、結合状態を推定する手法である。Fig. 2に液面プラズマ処理後の微粒子酸化チタン水分散液のSi-K吸収端のXANESスペクトルを示す。比較のため、液面プラズマ処理を行っていない微粒子酸化チタン(MT-500B)、シリカ粉末(SiO₂ powder, SILICA MICRO BEAD P-1500, 日揮触媒化成社製)、人工水晶(SiO₂ quartz)、電極として用いたシリコンウエハ片も測定した。まず、XANES領域においてシリコンウエハ片は0価のSiに特徴的な1840 eV付近の立ち上がりピークを示した。一方、液面プラズマ処理した微粒子酸化チタン、未処理の微粒子酸化チタン、シリカ粉末P-1500、人工水晶のピーク位置は一致しており、いずれも4価のSiに特徴的な1848 eV付近のピークを持っていた[20,21]。次に、1850~1860 eVの領域を比較すると、人工水晶には明瞭なピーク群が存在し、そのほかの試料はなだらかなピークになっている。これはシリカの結晶性に由来し、人工水晶のような規則的な構造を持つ結晶質の場合はピーク群が存在するが、構造が不規則な非晶質の場合は明確なピークを持たない[22]。また、液面プラズマ処理した微粒子酸化チタンおよび未処理の微粒子酸化チタンは、1845 eV付近に小さなショルダーピークを有していた。これは、非晶質の中間酸化物SiO_x (x<2)によるピークであることが知られている[23]。これらの特徴から、未処理の微粒子酸化チタンには不純物として微量の非晶質シリカが含まれており、液面プラズマ処理後の微粒子酸化チタン表面に存在しているのも非晶質シリカである可能性が高いと考えられる。また、次に、液面プラズマ処理前後の微粒子酸化チタン中に存在するシリカの量を評価するため、ガラスビード法による蛍光X線分析を行っ

Table 1 SiO₂ content in TiO₂ nanoparticles determined by X-ray fluorescent analysis

Sample name	SiO ₂ content [mg/g TiO ₂]
Untreated TiO ₂	0.42
Plasma-treated TiO ₂	3.82

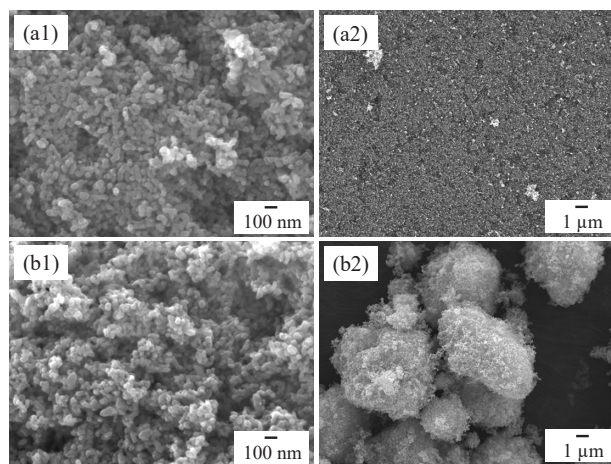


Fig. 3 SEM images of TiO₂ nanoparticles (a1) plasma-treated at high magnification, (a2) plasma-treated at low magnification, (b1) untreated at high magnification, (b2) untreated at low magnification

た。測定されたSi濃度をシリカ(SiO₂)によるものとし、酸化チタン1gに対するシリカの存在量(mg/g TiO₂)を計算した結果をTable 1に示す。その結果、未処理の微粒子酸化チタンにもともと不純物として含まれるシリカの量は0.42 mg/g TiO₂であったが、液面プラズマ処理後のシリカの存在量は3.82 mg/g TiO₂と増加していた。これは、以前のアルミニウム電極を用いた液面プラズマ処理において微粒子酸化チタン表面にアルミナが付着したのと同様に[10,11]、本手法ではシリコン電極の溶出に由来する微量のシリカが表面に付着したと考えられる。

Fig. 3に液面プラズマ処理前後の微粒子酸化チタンの二次電子像を示す。高倍率の二次電子像から、処理前後で一次粒子径にほとんど変化は見られなかった。一方、低倍率の二次電子像を見ると、未処理の微粒子酸化チタンは数μm程度の球状の凝集体を多数形成しているのに対し、処理後の微粒子酸化チタンでは大きな凝集体はほとんど生じていなかった。また、EDX分析の結果から、ケイ素は液面プラズマ処理された微粒子酸化チタン表面の全域にわたって検出されていた(Fig. 4)。これらの結果から、液面プラズマ処理によって微粒子酸化チタン全体にシリカが被覆され、それによって粒子の分散性が向上していることが示唆された。

Fig. 5に液面プラズマ処理前後の微粒子酸化チタンのX線回折パターンを示す。プラズマ処理前後でパターンに変化はなく、結晶構造はどちらも純粋なルチル型であった。液中プラズマ処理によってアナターゼ型酸化チタンの一部が相転移する報告例があるが[24]、本研究では最

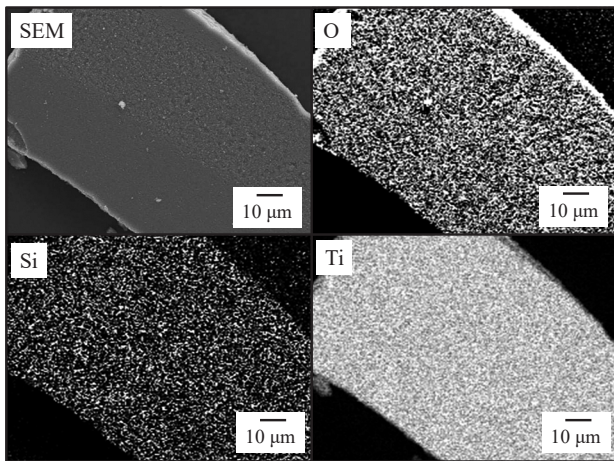


Fig. 4 SEM-EDX analysis of plasma-treated TiO₂ nanoparticles

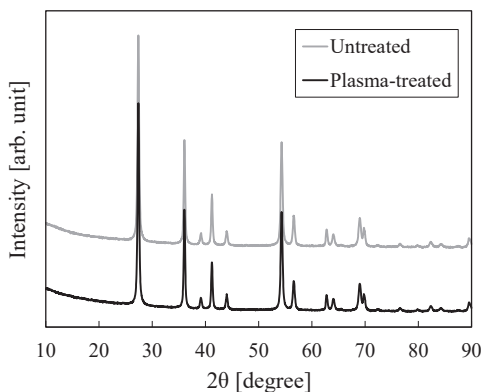


Fig. 5 XRD patterns of TiO₂ nanoparticles

安定構造である純粋なルチル型の微粒子酸化チタンを用いており、相転移は見られなかった。また、プラズマ処理前後の微粒子酸化チタンの Ti 2p の XPS スペクトルを測定したところ、どちらも 458.8 eV にピークが見られ、チタンの価数に変化はなかった。以上の結果から、本技術は微粒子酸化チタンのバルク部分の性質は変化させず、シリカ被覆によって表面のみを改質するものである[25]。

3.2 微粒子酸化チタン水分散液の分散性

微粒子酸化チタン表面にシリカが被覆されることによる表面電荷への影響を評価するため、微粒子酸化チタン水分散液のゼータ電位を測定した (Fig. 6)。その結果、液面プラズマ処理後の微粒子酸化チタン水分散液の等電点 (IEP: 粒子表面の電荷が±0となる pH) は 4.7であり、未処理の場合の 5.6より酸性側にシフトした。これは等電点が2~3程度のシリカが被覆されたことによるものと考えられ、それによって中性領域でのゼータ電位はさらに低下した。

Fig. 7に液面プラズマ処理前後の微粒子酸化チタン水分散液の pH 6~8における粒子径分布を、Table 2に pH 6~8におけるキュムラント平均粒子径を示す。未処理 (超音波処理のみ) および液面プラズマ処理された微粒子酸化チタンは、どちらも pH が低下するにつれて粒子径分

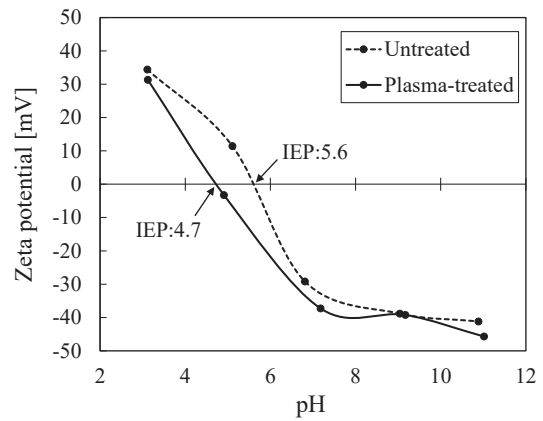


Fig. 6 Zeta potential values and isoelectric points (IEP) of TiO₂ nanoparticles

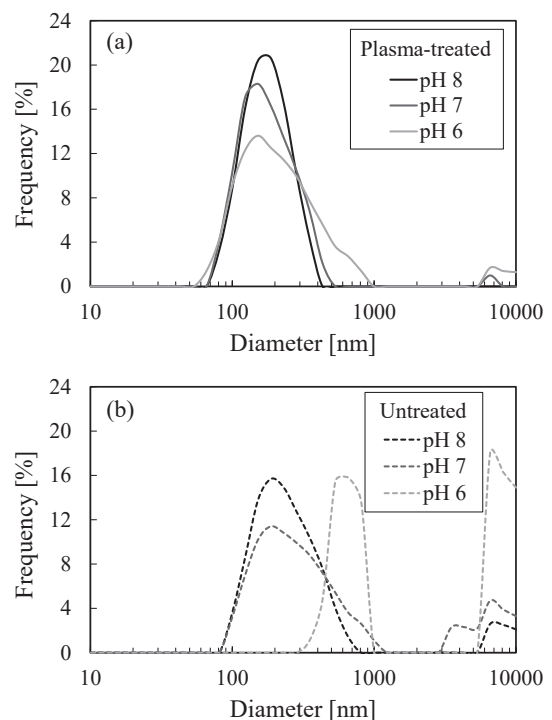


Fig. 7 Particle size distributions of TiO₂ nanoparticles (a) plasma-treated, (b) untreated

Table 2 Average particle sizes of TiO₂ nanoparticles in the dispersions

pH	Average particle size [nm]	
	Untreated	Plasma-treated
8	229	159
7	338	164
6	1213	191

布の右 (大粒子径) 側の裾が広がるとともに、マイクロメートルサイズの凝集粒子も生じて平均粒子径が大きくなる傾向を示した。未処理の場合は pH 8において 10 μmほどの凝集粒子が少量生じており、pH 6においては粒子径分布が大きく右方シフトし、平均粒子径が 1 μm を超

Table 3 Effect of plasma treatment conditions on surface modification of TiO₂ nanoparticles

Entry	1	2	3	4
Initial pH	10	7	10	10
Reaction temperature [°C]	25	25	80	80
Additive	-	-	-	NaCl 1 g
SiO ₂ content [mg/g TiO ₂]	3.82	4.16	5.16	8.13
IEP	4.7	5.2	4.1	3.8
Average particle size (pH 6) [nm]	191	601	320	(227)*

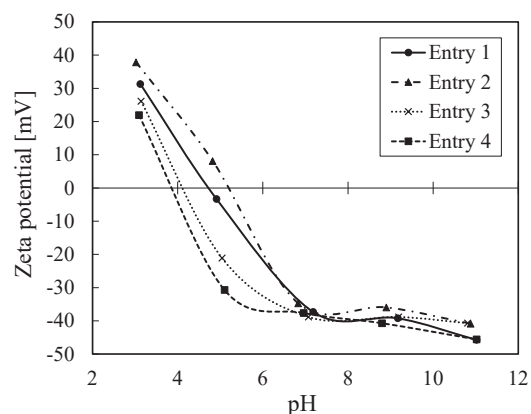
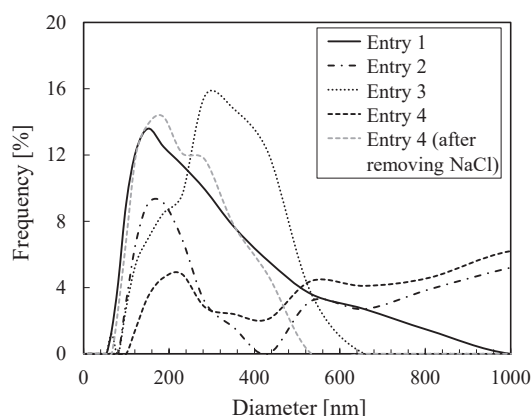
* After removing NaCl by centrifugation

えて凝集が顕著となった。一方、液面プラズマ処理された微粒子酸化チタンは pH 8 ではマイクロメートルサイズの凝集粒子は生じておらず、単分散性が非常に高かった。また、pH 7、pH 6 においてもほとんど凝集せず、すべての pH において未処理の微粒子酸化チタンよりも平均粒子径が小さく、200 nm 以下を維持した。このように、液面プラズマ処理によって微粒子酸化チタンの中性での分散性は大きく向上した。これは、シリカの被覆によって微粒子酸化チタンの等電点が低下し、アルカリ～中性領域まではマイナスの表面電荷による粒子同士の静電反発力が強く働いたためと考えられる[3]。一方、未処理の場合は特に等電点と近い pH 6 になるとゼータ電位の絶対値が小さくなって十分な静電反発力が得られず、ファンデルワールス力による粒子同士の凝集が顕著になったと考えられる。

3.3 反応条件が分散性に与える影響

液面プラズマ処理における反応条件が微粒子酸化チタンの分散性に与える影響を調べるため、反応液の初期 pH および温度、塩の添加などの条件を変化させて実験を行った (Table 3)。また、Fig. 8 に作製した微粒子酸化チタン水分分散液のゼータ電位を、Fig. 9 に pH 6 における粒子径分布を示す。なお、Entry 1 は 2.1 で作製し、3.1 および 3.2 で評価した液面プラズマ処理微粒子酸化チタン水分分散液である。まず、系にアンモニア水を添加せずに pH 7 で液面プラズマ処理を行った場合、シリカの生成量は pH 10 の場合と同等であり、ゼータ電位の低下も見られた (Entry 2)。しかし、粒子径分布は右側に広く、平均粒子径も 601 nm と分散性が低いことがわかった。これは、系の pH と処理前の微粒子酸化チタンの等電点 (5.6) が近く、液面プラズマ照射前の超音波処置の段階で二次粒子の解砕が十分に進行せず、凝集状態でシリカが被覆されたためと考えられる。一方、アンモニア水を添加して等電点から離れた pH 10 とした場合 (Entry 1) は粒子が大きなマイナス電荷を帯びて粒子同士が静電反発するため、液面プラズマ照射前の超音波処理によって二次粒子の解砕が進む。この微細化された状態で液面プラズマ処理によって表面にシリカが被覆されるため、最終的に pH を中性まで下げても分散状態を維持できたと考えられる。

次に、反応温度を 80°C とした場合はシリカの被覆量が増え、等電点は 4.1 まで低下した (Entry 3)。この場合、粒子径分布の右側の裾が狭まって単分散性は向上したが、頻度ピークの右方シフトによって平均粒子径は

**Fig. 8** Zeta potential values on various plasma treatment conditions**Fig. 9** Particle size distributions at pH 6 on various plasma treatment conditions

Entry 1 (25°C) よりもやや増大した。一般に、分散媒の温度はコロイド粒子のブラウン運動や表面電荷密度などに影響を与えることが知られている[26,27]。温度が上昇するとブラウン運動によるコロイド粒子の平均移動速度は大きくなり、粒子同士が接近・衝突しやすく、速度論的に粒子成長が起きやすくなる。ただし、粒子径が増大するにつれて平均移動速度は低下し、系中の粒子数も減少するため、一定の粒子成長後に分散安定化したと考えられる[3]。

また、80°C の条件において系に塩化ナトリウムを添加したところ、懸濁液の導電率は 45 $\mu\text{S}/\text{cm}$ から 2280 $\mu\text{S}/\text{cm}$ に大きく上昇した。それにより、液面プラズマ処理中に

気中電極に流れる電流は最大約 3.0 A (半値全幅 2.5 μ s) と 8 倍程度に増加した。その結果、シリカ被覆量が増加し、等電点も 3.8 まで低下した (Entry 4)。生成した微粒子酸化チタン水分散液は反応系の弱アルカリ性では良好に分散していたが、pH 6 に調製すると凝集した。DLVO 理論によると、電解質濃度が高くなると電荷を中和するイオンが多いため、粒子周辺に形成される対イオンによる電気二重層は薄くなり、静電反発力が低下する。その結果、粒子はファンデルワールス力によって凝集するようになる[28,29]。よって、塩化ナトリウムの添加によって電解質濃度が高まったことが、特に中性領域で凝集を引き起こしたと考えられる。そこで、作製した微粒子酸化チタン水分散液を遠心分離にかけて上澄み液を除去し、純水に置換することで塩化ナトリウムを除去した。その後粒子径分布を測定したところ、Entry 3 よりも微細な微粒子酸化チタンが良好に分散し、単分散性も高まった。塩の除去により、大きなマイナス電荷による粒子同士の静電反発力が十分に作用したと考えられる。

4. 結 言

シリコン電極を用いた液面プラズマ処理により、簡易かつクリーンな手法で微粒子酸化チタン表面に少量の非晶質シリカが被覆されることを見出した。非晶質シリカは安全性が高く、化粧品材料としてそのまま用いることができる。液面プラズマ処理後のシリカ被覆微粒子酸化チタンは等電点が有意に低下し、中性領域においても大きなマイナス電荷による静電反発力によって高分散性を維持した。また、反応系の pH や温度、導電性がシリカ被覆量や粒子の分散性に大きな影響を与えることがわかった。

本手法によって、本来凝集しやすい中性領域において高分散性微粒子酸化チタン水分散液を得ることができた。これにより、高い透明感と紫外線防御能を持つ化粧水やサンスクリーン剤など、有用性の高い製剤処方の開発が期待できる。

References

- [1] K. Ejiri, Features and latest trends of inorganic UV filters, *J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn.* 55 (2021) 129–135.
- [2] M. Sakamoto, H. Okuda, H. Futamata, A. Sakai, M. Iida, Influence of particle size of titanium dioxide on UV-ray shielding property, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.* 68 (1995) 203–210.
- [3] H. Kamiya, Fundamental introduction of fine particle dispersions in liquids, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.* 86 (2013) 26–30.
- [4] K. Yamaguchi, M. Ito, S. Takashima, M. Oka, H. Asano, Dispersion of titanium dioxide nanoparticles in water by plasma on liquid surface, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.* 88 (2015) 73–77.
- [5] H. Sibutani, The media-less dispersion machines, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.* 86 (2013) 265–269.
- [6] M. Inkyo, T. Tahara, T. Iwaki, F. Iskandar, C. J. Hogan Jr, K. Okuyama, Experimental investigation of nanoparticle dispersion by beads milling with centrifugal bead separation, *J. Colloid Interface Sci.* 304 (2006) 535–540.
- [7] I. Joni, A. Purwanto, F. Iskandar, K. Okuyama, Dispersion stability enhancement of titania nanoparticles in organic solvent using a bead mill process, *Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 6916–6922.
- [8] H. Kamiya, M. Iijima, Dispersion behavior control of nanoparticles and its applications, *The Micromeritics* 55 (2012) 12–18.
- [9] T. Ogi, Y. Kisakibara, I. M. Joni, T. Iwaki, K. Okuyama, Synthesis of a colorless suspension using surface modified TiO₂ nanoparticles, *J. Soc. Powder Technol., Japan* 50 (2013) 421–428.
- [10] M. Ito, M. Hayakawa, S. Takashima, E. Asami, T. Aoki, M. Oka, H. Asano, M. Kitahara, S. Nakata, K. Yamaguchi, Y. Murase, Preparation of aqueous dispersion of titanium dioxide nanoparticles using plasma on liquid surface, *Jpn. J. Appl. Phys.* 51 (2012) 116201.
- [11] M. Oka, H. Asano, M. Kitahara, S. Nakata, M. Ito, S. Takashima, E. Asami, T. Aoki, K. Yamaguchi, Y. Murase, Effect of plasma on liquid surface on aqueous dispersion of titanium dioxide nanoparticles, *J. Soc. Powder Technol., Japan* 50 (2013) 840–844.
- [12] M. Kosmulski, The pH-dependent surface charging and points of zero charge: V. Update, *J. Colloid Interface Sci.* 353 (2011) 1–15.
- [13] R. S. Petryshyn, Z. M. Yaremko, M. N. Soltys, Effects of surfactants and pH of medium on zeta potential and aggregation stability of titanium dioxide suspension, *Colloid J.* 72 (2010) 517–522.
- [14] M. Katayama, Surface treatment of TiO₂ and its function, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.* 70 (2019) 494–499.
- [15] T. Furusawa, K. Honda, E. Ukaji, M. Sato, N. Suzuki, The microwave effect on the properties of silica-coated TiO₂ fine particles prepared using sol-gel method, *Mater. Res. Bull.* 43 (2008) 946–957.
- [16] I. A. Siddiquey, T. Furusawa, M. Sato, K. Honda, N. Suzuki, Control of the photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles by silica coating with polydiethoxysiloxane, *Dyes Pigment.* 76 (2008) 754–759.
- [17] Japanese Patent No. JP3773220, 1996-10-28.
- [18] Japanese Patent No. JP4836232, 2005-7-7.
- [19] K. Takahashi, T. Matsuyama, 1. Particle characteristics and measurement 1.13 Optical properties 1.13.2 Application of light scattering and diffraction to particle size analysis, *J. Soc. Powder Technol., Japan* 58 (2021) 429–444.
- [20] N. Nagashima, A. Nakano, K. Ogata, M. Tamura, K. Sugawara, K. Hayakawa, Si K x-ray-absorption spectra of single-crystal Si and amorphous SiO₂, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 18257–18260.
- [21] R. Sammynaiken, S. J. Naftel, T. K. Sham, K. W. Cheah, B. Averboukh, R. Huber, Y. R. Shen, G. G. Qin, Z. C. Ma, W. H. Zong, Structure and electronic properties of SiO₂ multilayer superlattices: Si K edge and L_{3,2} edge x-ray absorption fine structure study, *J. Appl. Phys.* 92 (2002) 3000–3006.
- [22] K. Muchlis, N. A. Fauziyah, S. Soontaranon, W. Limpirat, S. Pratapa, Synchrotron WAXS and XANES studies of silica (SiO₂) powders synthesized from Indonesian natural sands, *J. Phys.: Conf. Ser.* 795 (2017) 012007.
- [23] A. Hirata, S. Kohara, T. Asada, M. Arai, C. Yogi, H. Imai, Y. Tan, T. Fujita, M. Chen, Atomic-scale disproportionation in amorphous silicon monoxide, *Nat. Commun.* 7 (2016)

- 11591.
- [24] S. Pitchaimuth, K. Honda, S. Suzuki, A. Naito, N. Suzuki, K. Katsumata, K. Nakata, N. Ishida, N. Kitamura, Y. Idemoto, T. Kondo, M. Yuasa, O. Takai, T. Ueno, N. Saito, A. Fujishima, C. Terashima, Solution plasma process-derived defect-induced heterophase anatase/brookite TiO₂ nanocrystals for enhanced gaseous photocatalytic performance, *ACS Omega* 3 (2018) 898–905.
- [25] H. Wu, X. Shi, J. Duan, Q. Liu, Z. Chen, Advances in Ag₂Se-based thermoelectrics from materials to applications, *Energy Environ. Sci.* 16 (2023) 1870–1906.
- [26] G. Tari, S. M. Olhero, J. M. F. Ferreira, Influence of temperature on stability of electrostatically stabilized alumina suspensions, *J. Colloid Interface Sci.* 231 (2000) 221–227.
- [27] S. García-García, S. Wold, M. Jonsson, Effects of temperature on the stability of colloidal montmorillonite particles at different pH and ionic strength, *Appl. Clay Sci.* 43 (2009) 21–26.
- [28] H. Ohshima, Basic theory of colloid stability, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.* 77 (2004) 328–332.
- [29] S. Usui, Dispersion and coagulation of colloid particles and interfacial electrical phenomena, *J. Surf. Sci. Soc. Jpn.* 12 (1991) 8–13.