



研究成果報告書

チタン、ジルコニウム系複合酸化物 ナノ粒子の晶癖制御と部分硫化による 新規光触媒開発

(研究課題番号:17360384)

平成17年度～平成18年度科学研究費補助金
(基盤研究(B)) 研究成果報告書

平成19年5月

研究代表者 村松 淳 司

東北大学 多元物質科学研究所 教授

<はしがき>

究極のエネルギーといわれる太陽光エネルギーの利用のひとつに光触媒による水素生成が挙げられ、昨今多くの触媒調製研究が行われてきた。ところが多くの酸化物半導体はそのバンドギャップが紫外光領域にあるため、豊富な可視光領域の光が使えないというデメリットがあり、窒素やイオウドーブによるバンドギャップの可視光化研究が行われてきた。われわれもチタニアナノ粒子の部分硫化により粒子に色をつけることができ、チタニアナノ粒子への可視光応答性付与に成功してきた。

そこで本申請課題ではまず、 BaTiO_3 , SrTiO_3 , BaZrO_3 , SrZrO_3 等の単分散ナノ粒子を液相法で合成し、形態制御剤による晶癖制御を行い、続いて硫化水素あるいは二硫化炭素による部分硫化処理か、窒素あるいはアンモニアによる部分窒化処理を行うことで、可視光領域に吸収を持つ全く新しい光触媒を調製することを目的とした。本研究の遂行により得られた知見は以下のものである。

1. 液相法による BaTiO_3 , SrTiO_3 , BaZrO_3 , SrZrO_3 ナノ粒子の合成法開発と粒径制御

液相からの単分散ナノ粒子合成法として、あらかじめ安定なゲル状前駆体を調製し、ついで水熱条件により単分散ナノ粒子からなるゾルを合成する“ゲル-ゾル法”を用いて、複合ペロブスカイトナノ粒子の合成を行った。まず、 BaZrO_3 ナノ粒子の合成として、 $\text{Zr}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ と $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ から得られる Zr 錯体を水中で安定な Zr 源として用い、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 存在下、仕込みの Ba/Zr モル比、初期 pH、および反応温度などを制御して、 BaZrO_3 ナノ粒子を液相法で得る条件探索を行った。その結果、仕込みの Ba/Zr 比を 2-4 とすることで比較的単分散性に優れた球状 BaZrO_3 粒子が合成できることを見出した。この際、反応初期 pH を 14.5 から 13.5 にあるいは反応温度を 250 °C から 150 °C に低下させることによって得られる球状 BaZrO_3 粒子の平均粒径を 3 μm から 300 nm へと低下できることも明らかとなった。本手法を用いて BaZrO_3 のみならず BaTiO_3 , SrTiO_3 , SrZrO_3 ナノ粒子の合成法も開発した。

2. 合成した BaTiO_3 , SrTiO_3 , BaZrO_3 , SrZrO_3 ナノ粒子の部分硫化と光触媒活性の評価

まず、合成した粒径 3 μm の BaZrO_3 粒子を CS_2 気流下 100-500 °C で加熱

して部分硫化を行った。X線回折およびUV測定の結果、ペロブスカイト構造を維持しつつ部分硫化処理が行えることを見出した。得られた部分硫化BaZrO₃粒子の光触媒活性を評価した。その結果、300-400℃で部分硫化したBaZrO₃が特に高い触媒活性を示し、その活性は我々が開発した部分硫化TiO₂ナノ粒子の活性の1.4倍程度であった。今後、BaZrO₃のナノサイズ化によりさらなる高活性光触媒の発見に繋がると期待できる成果を見いだした。

研究組織

研究代表者 : 村松 淳司 (東北大学・多元物質科学研究所・教授)
 研究分担者 : 佐藤 修彰 (東北大学・多元物質科学研究所・助教授)
 研究分担者 : 山本 勝俊 (東北大学・多元物質科学研究所・助手)
 研究分担者 : 高橋 英志 (東北大学・大学院環境科学研究科・講師)

交付決定額(配分額)

(金額単位:円)

	直接経費	間接経費	合計
平成17年度	10,000,000	0	10,000,000
平成18年度	5,800,000	0	5,800,000
平成 年度			
平成 年度			
平成 年度			
総計	15,800,000	0	15,800,000

研 究 発 表

(1) 学会誌等

- 1) T. Nakamura, T. Ichitsubo, E. Matsubara, A. Muramatsu, N. Sato, H. Takahashi
Preferential formation of anatase in laser-ablated titanium dioxide films
Acta Materialia, **53**, 323-329 (2005).
- 2) H. Takahashi, Y. Sunagawa, S. Myagmarjav, A. Muramatsu
Liquid-phase reductive deposition as novel preparation method for highly dispersive nickel catalysts
Catalysis Surveys from Asia, **9** (3), 187-192 (2005).
- 3) K. Yamamoto, Y. Sunagawa, H. Takahashi, A. Muramatsu
Metallic Ni nanoparticles confined in hexagonally ordered mesoporous silica material
Chemical Communications, 348-350 (2005).
- 4) T. Nakamura, T. Ichitsubo, E. Matsubara, A. Muramatsu, N. Sato, H. Takahashi
On the preferential formation of anatase in amorphous titanium oxide film
Scripta Materialia, **53** (9), 1019-1023 (2005).
- 5) Y. Sunagawa, K. Yamamoto, A. Muramatsu
Improvement in SOFC anode performance by finely-structured Ni/YSZ cermet prepared via heterocoagulation
The Journal of Physical Chemistry B, **110** (12), 6224-6228 (2006).
- 6) 吉永勝己, 山本勝俊, 村松淳司
CVRD (Chemical Vapor Reductive Deposition) 法による機能性薄膜の特性向上
東北大学多元物質科学研究所素材工学研究彙報, **62** (1,2), 55-63 (2006).
- 7) M. Yoshinaga, H. Takahashi, K. Yamamoto, A. Muramatsu, T. Morikawa
Formation of metallic Ni nanoparticles on titania surfaces by chemical vapor reductive deposition method
Journal of Colloid and Interface Science, **309** (1), 149-154 (2007).

- 8) K. Kanie, H. Sakai, J. Tani, H. Takahashi, A. Muramatsu
Synthesis of bismuth sodium titanate fine particles with different shapes by the gel-sol method
Materials Transactions, in press.

(2) 総説・解説

- 1) 村松淳司
液相を利用したナノ粒子の創製
金属, **75** (11), 1159-1166 (2005).
- 2) 高橋英志, 村松淳司
液相還元選択析出法によるハイブリッドナノ粒子の合成
触媒, **48** (4), 271-276 (2006).
- 3) 中村貴宏, 松原英一郎, 村松淳司, 佐藤修彰, 才田淳治, 佐藤俊一
X線表面回折法による部分硫化チタン酸化物薄膜の評価
真空, **49** (2), 114-119 (2006).

(3) 著書

- 1) 村松淳司, 高橋英志
可視光応答型光触媒 – 材料設計から実用化までのすべて –
シーエムシー出版, 111-121 (2005).
- 2) 村松淳司, 中村貴宏, 松原英一郎
可視光応答型光触媒と光触媒応用製品 – 研究・開発・評価・実際技術 –
(Visible-light Photocatalyst and their Applied Products), 雰囲気制御型PLD法による可視光応答型光触媒薄膜の調製
技術教育出版社, 69-76 (2006).

(4) 学会発表

- 1) 村松淳司, 高橋英志, Sarantuya Myagmarjav
液相還元法による NiCo 合金ナノ粒子合成とキャラクタリゼーション
第 58 回コロイドおよび界面化学討論会, 宇都宮, 2005 年 9 月, 3B12.
- 2) 中村貴宏, 佐藤修彰, 村松淳司, 佐藤俊一
雰囲気制御型 PLD 方による光触媒部分窒化チタン酸化物膜の合成
秋季第 66 回応用物理学会学術講演会, 徳島, 2005 年 9 月, 8a-B-2.
- 3) 中村貴宏, 佐藤俊一, 佐藤修彰, 村松淳司, 松原英一郎
雰囲気制御 PLD 法による部分窒化チタン酸化物薄膜の作製
資源・素材学会 2005, 室蘭, 2005 年 9 月, D1-4.
- 4) M. Yoshinaga, H. Takahashi, N. Sato, A. Muramatsu
Synthesis of the nickel nano thin films by CVRD (chemical vapor reductive
deposition) method
The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu,
USA, Dec. 2005, P453.
- 5) M. Yoshinaga, H. Takahashi, K. Yamamoto, N. Sato, A. Muramatsu
Chemical vapor reductive deposition method as a novel preparation technique for
metallic nanoparticles
Fifth Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology, Tokyo,
Jul. 2006, P205.
- 6) 村松淳司, 中村貴宏, 佐藤俊一, 佐藤修彰, 松原英一郎
雰囲気制御型 PLD 法による部分窒化・部分硫化チタン酸化物薄膜触媒の創
製
第 97 回触媒討論会, 東京, 2006 年 3 月, 1A03.
- 7) 吉永勝己, 高橋英志, 山本勝俊, 蟹江澄志, 佐藤修彰, 村松淳司
CVRD(Cheical Vapor Reductive Deposition)法によるチタニア薄膜への Ni ナ
ノ粒子の選択析出
第 97 回触媒討論会, 東京, 2006 年 3 月, 2P14.

- 8) 村松淳司, 中村貴宏, 佐藤俊一, 佐藤修彰, 松原英一郎
雰囲気制御 PLD 方による部分窒化・部分硫化チタン酸化物薄膜触媒の創製
第 97 回触媒討論会, 東京, 2006 年 3 月, 1A03.
- 9) 中村貴宏, 佐藤修彰, 村松淳司, 佐藤俊一
雰囲気制御型 PLD により作製したチタン酸化物薄膜への炭素ドーピングの影響
第 53 回応用物理学関係連合講演会, 東京, 2006 年 3 月, 23a-P3-8.
- 10) 酒井 洋, 蟹江澄志, 村松淳司, 谷 順二, 高橋弘文
ゲルゾル法によるチタン酸ビスマスナトリウムナノ粒子の合成と形態制御
第 59 回コロイドおよび界面化学討論会, 北海道, 2006 年 9 月, P029.
- 11) 吉永勝己, 高橋英志, 中村貴宏, 蟹江澄志, 山本勝俊, 村松淳司
気相化学還元析出 (CVRD) 法によるチタニア薄膜表面への Ni ナノ粒子析出
第 59 回コロイドおよび界面化学討論会, 北海道, 2006 年 9 月, 2F02.
- 12) 吉永勝己, 山本勝俊, 高橋英志, 蟹江澄志, 佐藤修彰, 村松淳司
CVRD(Chemical Vapor Reductive Deposition)法によるチタニア薄膜への Ni
ナノ粒子の選択析出と光触媒活性評価
第 98 回触媒討論会, 富山, 2006 年 9 月, 4D22.
- 13) 小西範和, 高橋英志, 村松淳司, 大野博信, 高橋和成
液相還元法による Rh 系合金ナノ粒子の調製
第 98 回触媒討論会, 富山, 2006 年 9 月, 4D17.
- 14) 高橋英志, 小西範和, 村松淳司, 大野博信, 高橋和成
液相還元法により調製した Rh 系合金ナノ粒子の特性評価
第 98 回触媒討論会, 富山, 2006 年 9 月, 4D18.
- 15) 砂川洋二, 山本勝俊, 村松淳司
液相還元法 Ni ナノ粒子の析出挙動における溶媒効果
第 98 回触媒討論会, 富山, 2006 年 9 月, 4D21.

- 16) 酒井 洋, 蟹江澄志, 村松淳司, 谷 順二, 高橋弘文
ゲルゾル法によるチタン酸ビスマスナトリウムナノ粒子の合成と形態制御
資源・素材学会東北支部 平成18年度 秋季大会, 仙台, 2006年12月,
P-43S.
- 17) 吉永勝己, 山本勝俊, 高橋英志, 蟹江澄志, 佐藤修彰, 村松淳司
気相化学還元析出 (CVRD) 法によるチタニア薄膜への Ni ナノ粒子の選
択析出と光触媒活性評価
資源・素材学会東北支部 平成18年度 秋季大会, 仙台, 2006年12月,
P-44S.
- 18) 砂川洋二, 山本勝俊, 高橋英志, 村松淳司
Liquid phase selective deposition method: A new approach for catalyst preparation
資源・素材学会東北支部 平成18年度 秋季大会, 仙台, 2006年12月,
P-45S.
- 19) M. Yoshinaga, K. Yamamoto, N. Sato, A. Muramatsu
Ultrathin Film Nickel/S-doped Titania Photocatalysts Prepared by Combination of
AC-PLD and CVRD
1st Asian-Oceanian Conference on Green and Sustainable Chemistry and the 7th
Annual Green and Sustainable Chemistry Symposium, Tokyo, Mar. 2007, D-05.
- 20) 吉永勝己, 山本勝俊, 佐藤修彰, 村松淳司
PLD 法による硫黄ドーピングジルコニア透明薄膜合成
第99回触媒討論会, 兵庫, 2007年3月, 2P54.
- 21) 澁谷 薫, 山本勝俊, 村松淳司
液相還元選択析出法による Cu 系担持触媒の調製
第99回触媒討論会, 兵庫, 2007年3月, 2P28.
- 22) 遠藤光彦, 砂川洋二, 山本勝俊, 村松淳司
液相還元法により合成した金属ナノ粒子のキャラクタリゼーション
第99回触媒討論会, 兵庫, 2007年3月, 2P31.

- 23) 村松淳司, 酒井 洋, 蟹江澄志, 佐藤王高
ゲルゾル法による ITO 微粒子の合成
日本化学会第 87 春季年会, 大阪, 2007 年 3 月, 2K6-08.
- 24) 酒井 洋・蟹江澄志・村松淳司・谷順二・高橋弘文
ゲルゾル法によるチタン酸ビスマスナトリウム微粒子合成と形態制御
日本化学会第 87 春季年会, 大阪, 2007 年 3 月, 2K6-10.
- 25) M. Yoshinaga, K. Yamamoto, N. Sato, A. Muramatsu
Metallic Ni nanoparticles supported on titania thin film photocatalyst by chemical vapor reductive deposition method
The 11th Korea-Japan Symposium on Catalysis, Seoul, Korea, May 2007, SO-6.
- 26) M. Yoshinaga, T. Nakamura, E. Matsubara, A. Muramatsu, N. Sato
Preferential formation of S or N-doped anatase thin film by atmosphere-controlled pulsed laser deposition and their visible light sensitivity
The 11th Korea-Japan Symposium on Catalysis, Seoul, Korea, May 2007, GP-126.

研究成果による工業所有権の出願・取得状況

特になし

本報告書収録の学術雑誌等発表論文は本ファイルに登録していません。なお、このうち東北大学在籍の研究者の論文で、かつ、出版社等から著作権の許諾が得られた論文は、個別に **TOUR** に登録しております。