

硫化物系光触媒反応の最近の展開

東北大学多元物質科学研究所

村松 淳司

本講演のキーワード

- イオウを含む新材料の創製
- エネルギー資源保全を実現する多元物質
- 光触媒による水の光分解



- 硫黄の新利用に関する科学

2002熊本～硫化物の触媒作用

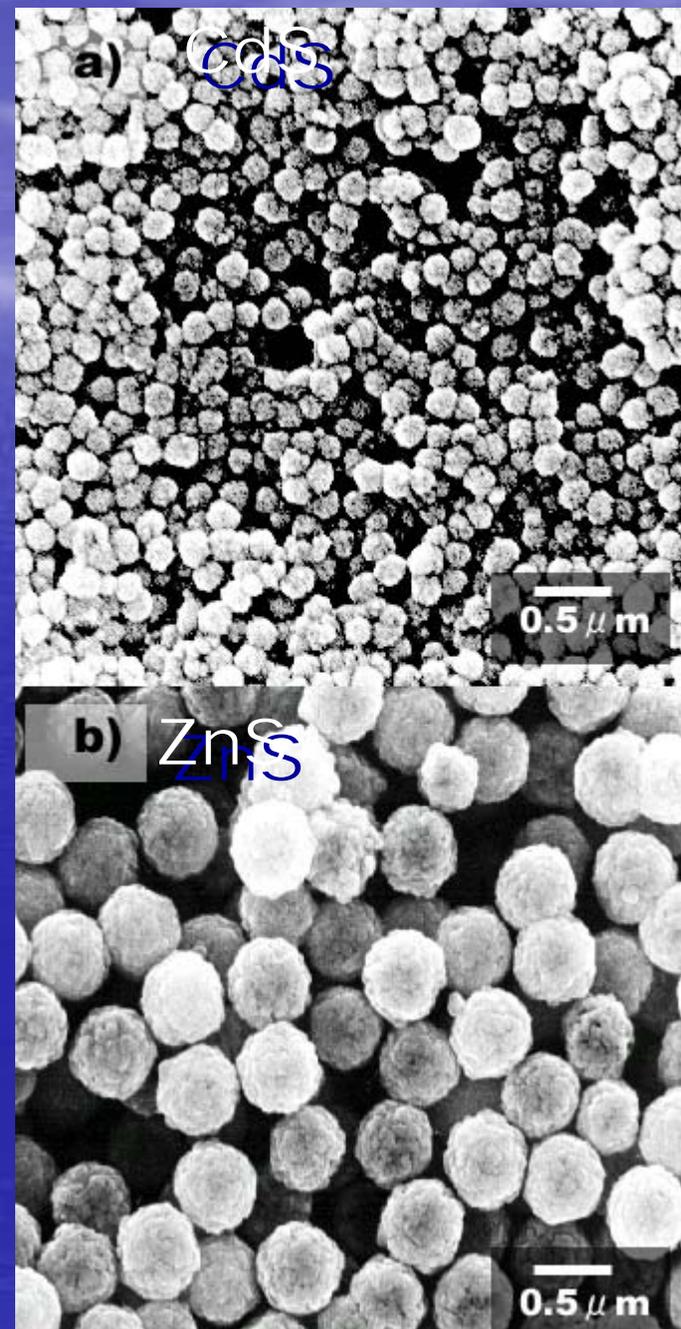
- 触媒
- 硫化モリブデン触媒
 - 水素化脱硫触媒
 - 混合アルコール合成触媒
 - 硫化モリブデンの触媒作用
- CdS, ZnS系光触媒
- 今後の展望
 - 硫化物ナノ粒子合成
 - 光溶解しない硫化物半導体の開発
 - 新たな光触媒プロセスの設計

水素化脱硫触媒

- 酸化モリブデン系触媒が主流だった
- より高活性なコバルト・モリブデンの複合触媒が使用されるようになった
- 脱硫が難しいチオフェン類の水素化脱硫も進行させる優れた触媒
- 触媒として使用する前に硫化処理を行い、硫化物触媒として使用する
- 硫化処理 by 二硫化炭素、硫化水素等

ゲルゾル法 硫化物合成

- ゲルゾル法(濃厚ゲル溶液からの単分散粒子合成法)や、濃厚均一系溶液から、CdS, ZnSを合成する手法は既に確立している。



硫化物系光触媒反応の最近の展開

～ CdS, ZnS以外の現状～

新たな硫黄含有触媒創製を目指して

1. 光触媒とはなにか

- 触媒は「それ自身は変化することなく化学反応を促進する物質」と定義
- 光触媒はこれに「光照射下で」という条件が付加
- 身近に見られる光触媒の例： 植物の光合成で重要な働きをしている葉緑素(クロロフィル)

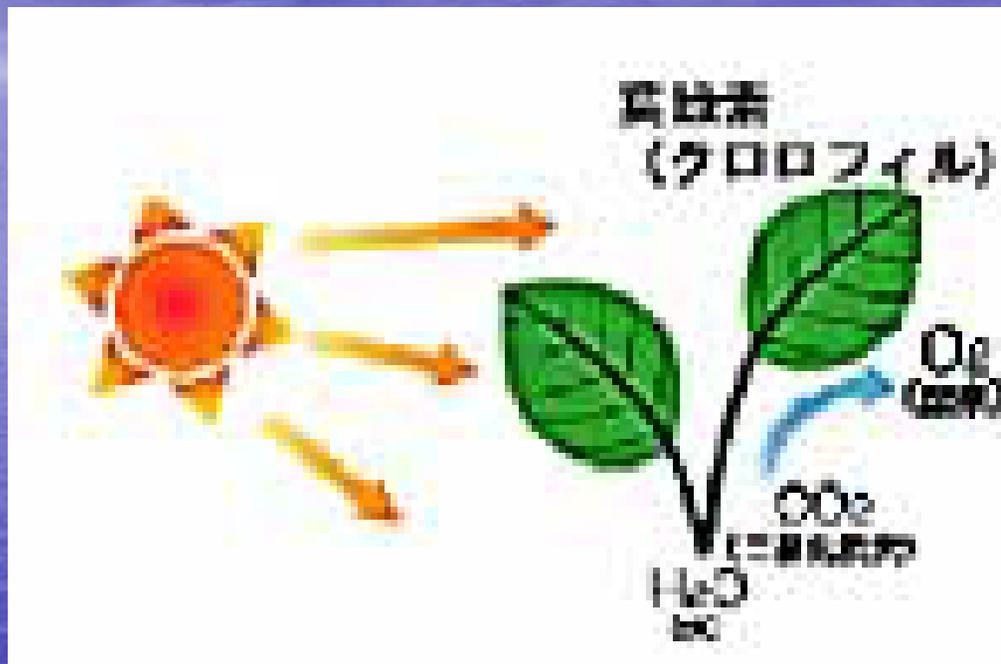


図1 植物の光合成も一種の光触媒反応

光触媒の用途別マスコミ発表件数

- 空気清浄機、脱臭フィルター等 52
- 外壁、外装、建材、テント等の防汚 36
- 抗菌・脱臭用繊維および紙 15
- 蛍光ランプ、街路灯関連の防汚 14
- 浄水・活水器 14
- 防汚・抗菌タイル(内装、外装) 10
- 道路、コンクリート、セメント 10
- キッチン関連の防汚・抗菌 10
- 自動車の防汚コーティング 3
- 防藻 3

光触媒

- 残念ながら光合成をできる光触媒を人類はまだ作り出していない。
- 光によって機能する半導体素子(デバイス)
 - 太陽電池、光ダイオード、光トランジスターなど
 - 光 電気変換、光 電気信号制御
 - 光 化学反応制御
 - 半導体光触媒の一般的機能： 脱臭、抗菌・殺菌、防汚、有害物質の除去、ガラス・鏡の曇り防止、など

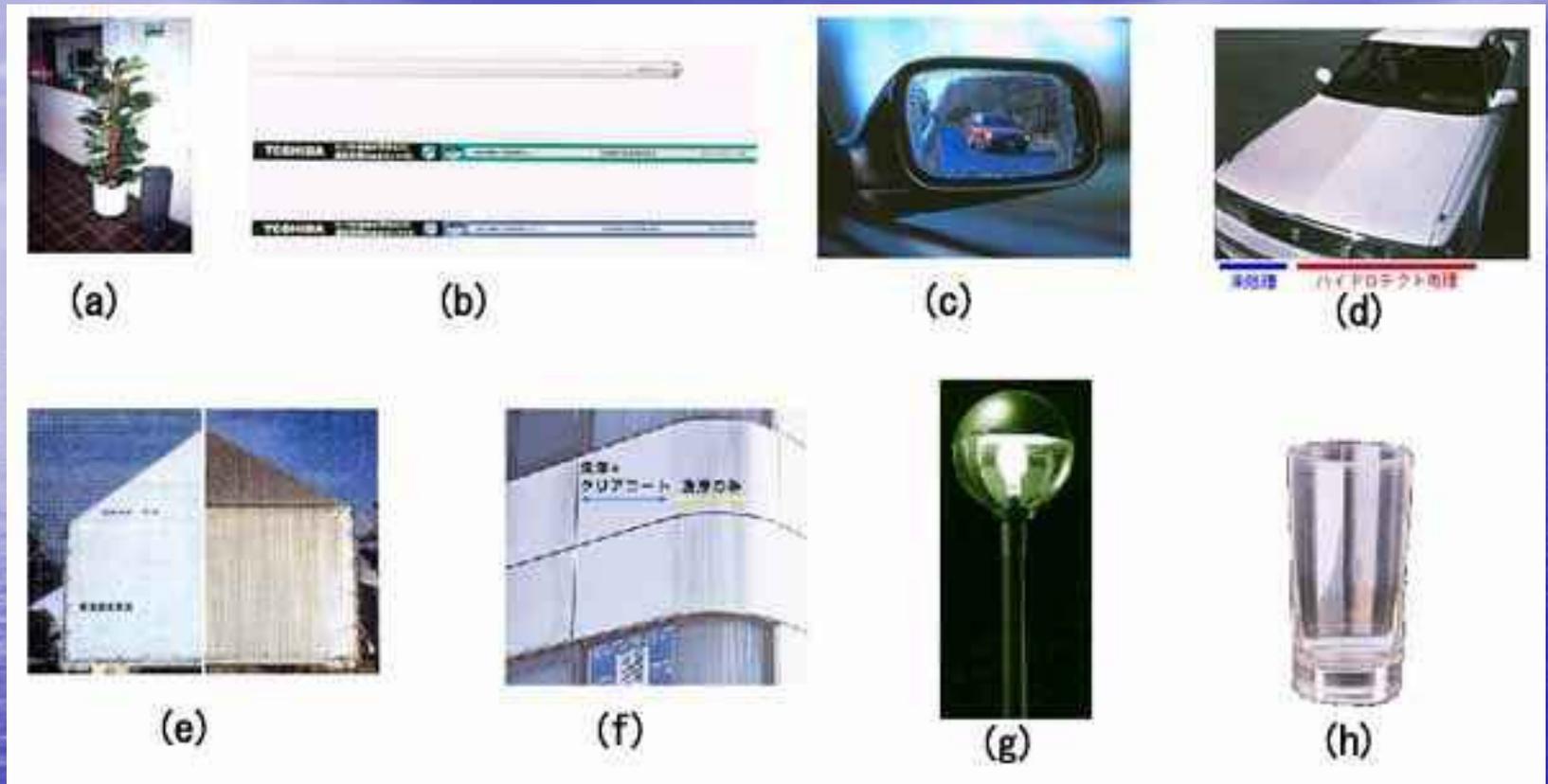
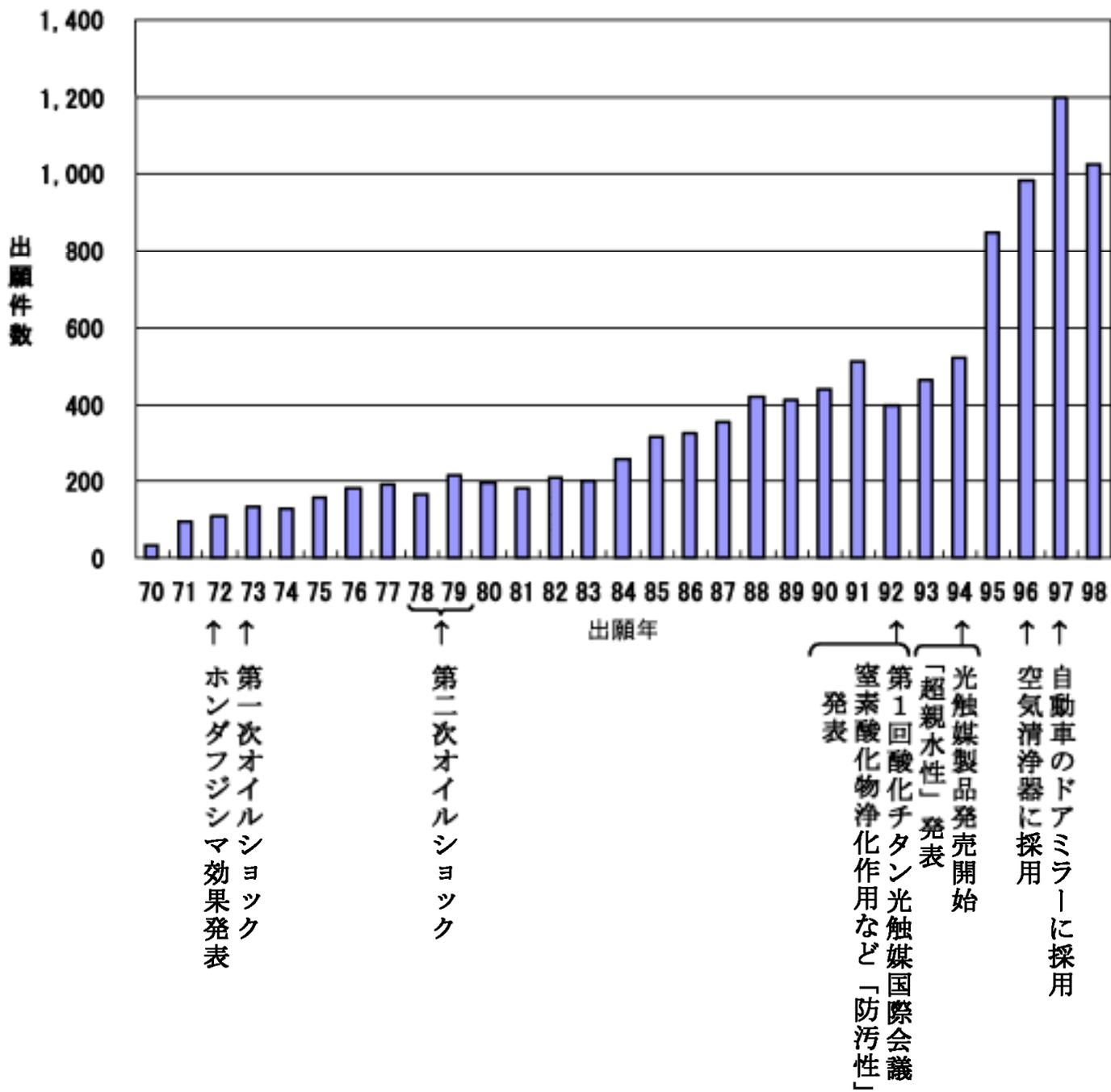


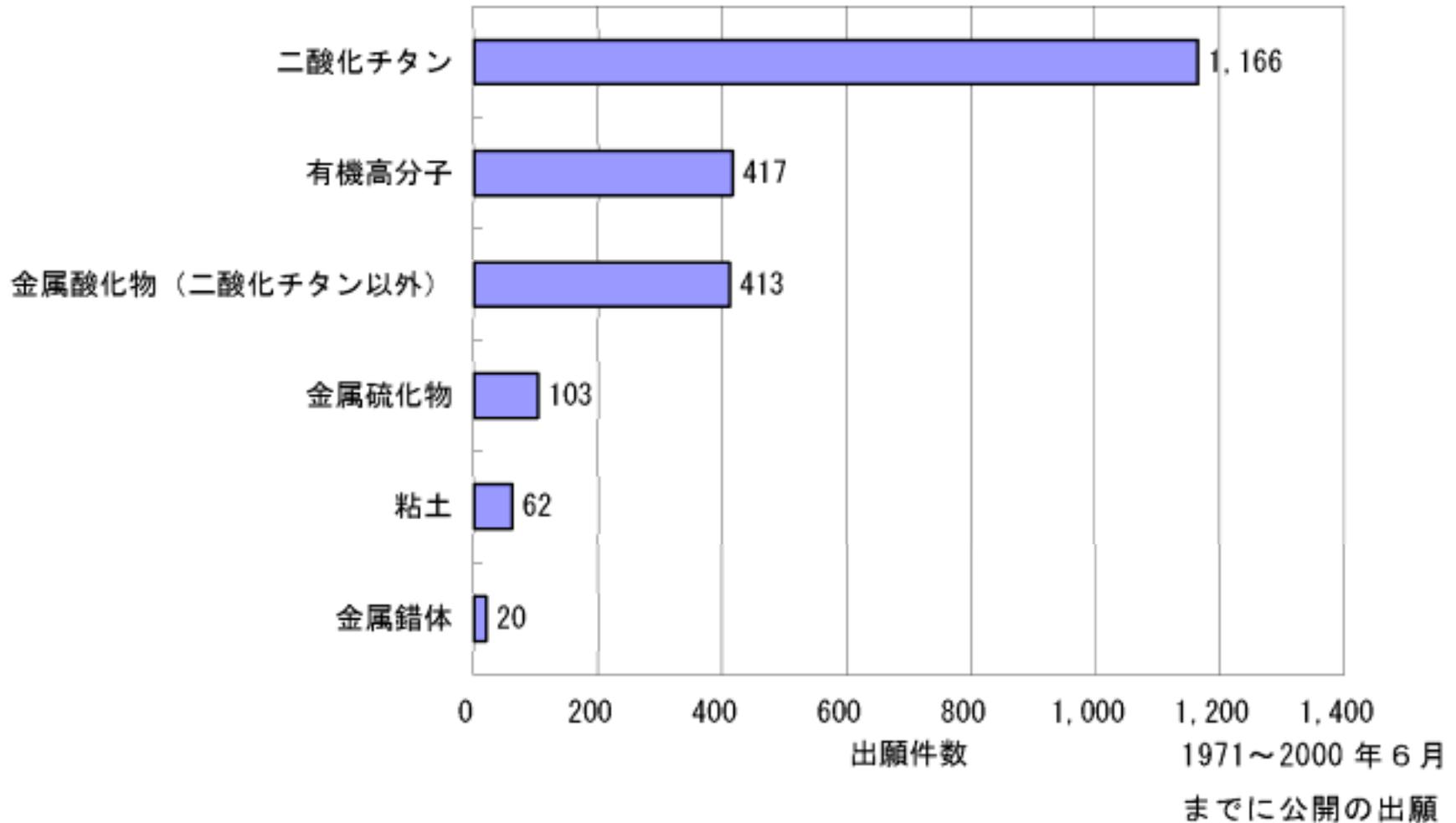
図2 光触媒を応用した商品の例

(a)空気浄化用疑似観葉植物、(b)蛍光灯、(c)自動車サイドミラー用水滴防止フィルム、(d)自動車のコーティング、
 (e)光触媒をコートしたテント(右側は未処理)、(f)光触媒コートしたビルの壁面、(g)街灯のカバー、(h)コップ

光触媒特許件数の推移

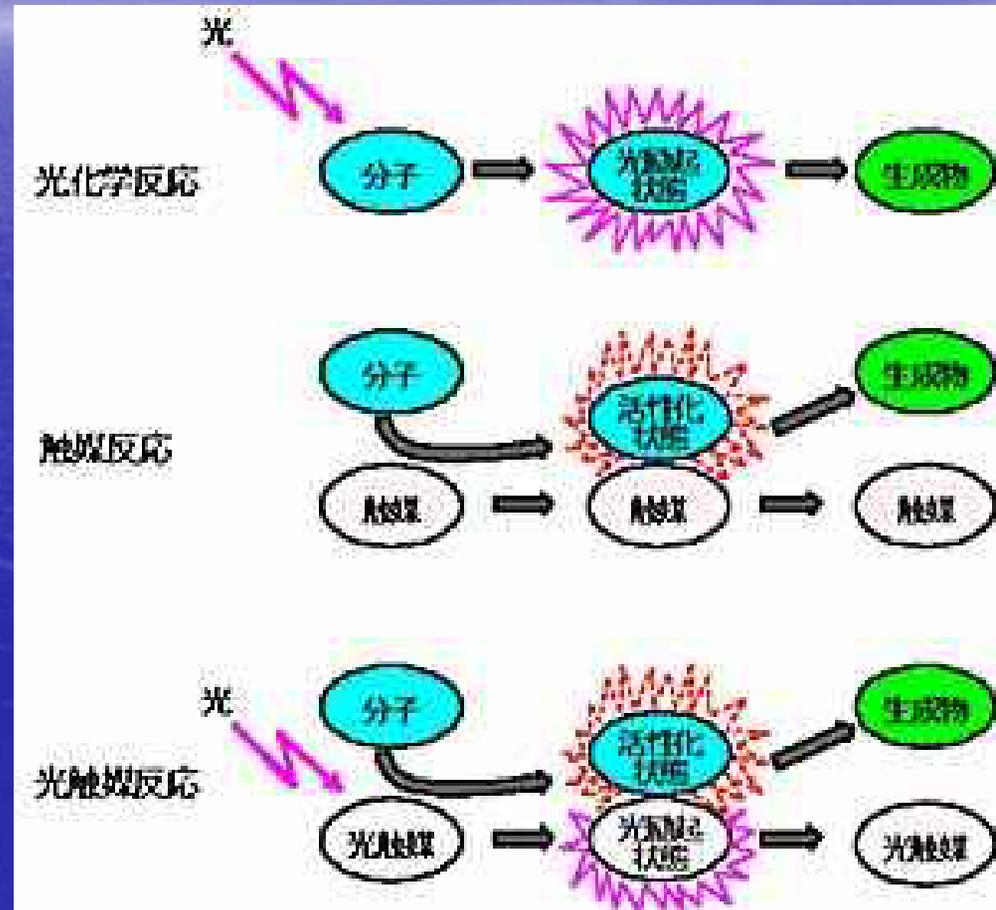


光触媒特許数(物質別)



2. 光によって起こる反応

- 光化学反応
- 光触媒によって起こる反応(光触媒反応)も一種の光化学反応
- 従来の光化学反応とはメカニズムが違う



3. 光のエネルギー

- 光化学反応でも光触媒反応でもすべての光が使えるわけではない
- あるエネルギー以上の光だけしか使えない
- 光のエネルギーは波長が短いほど高くなる
- 光のエネルギー (eV, 電子ボルト)
= (プランクの定数) × (光の速度) ÷ 波長
(nm, ナノメートル)
= 1240 ÷ 波長 (nm)

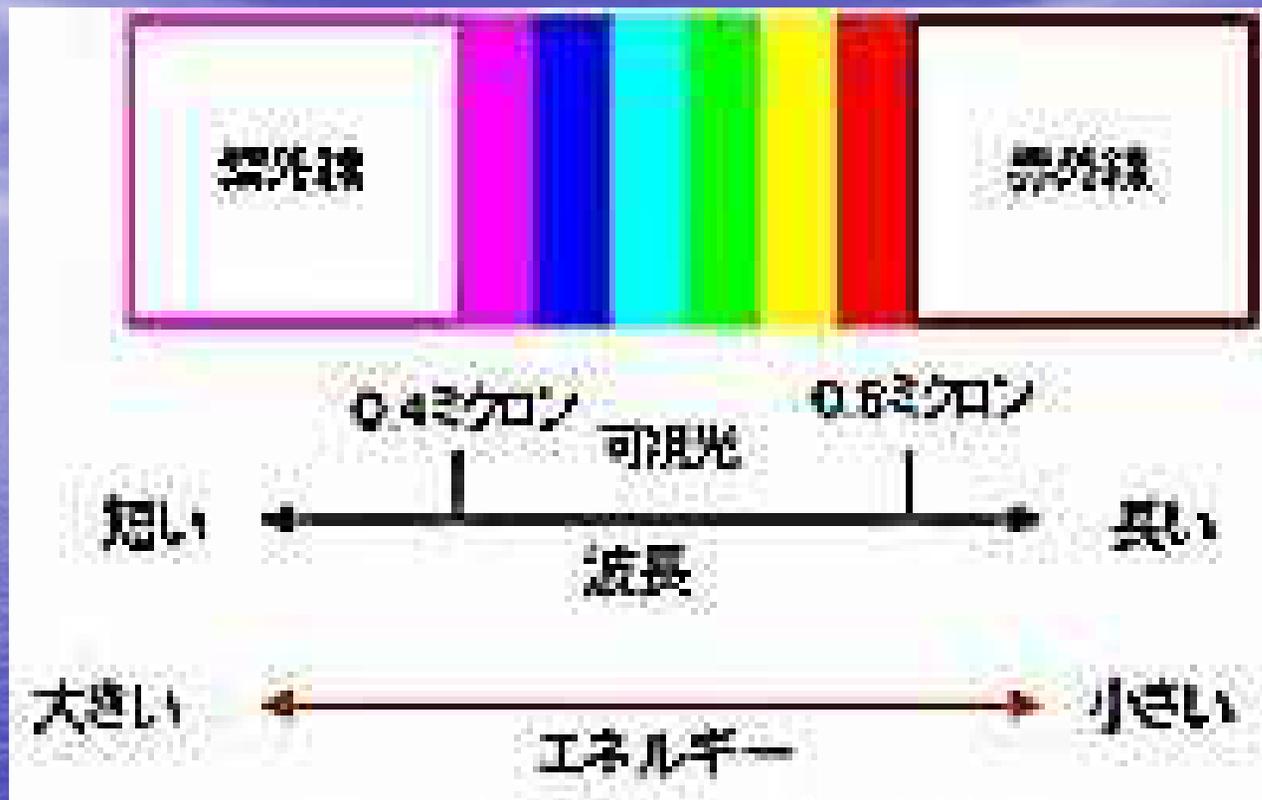
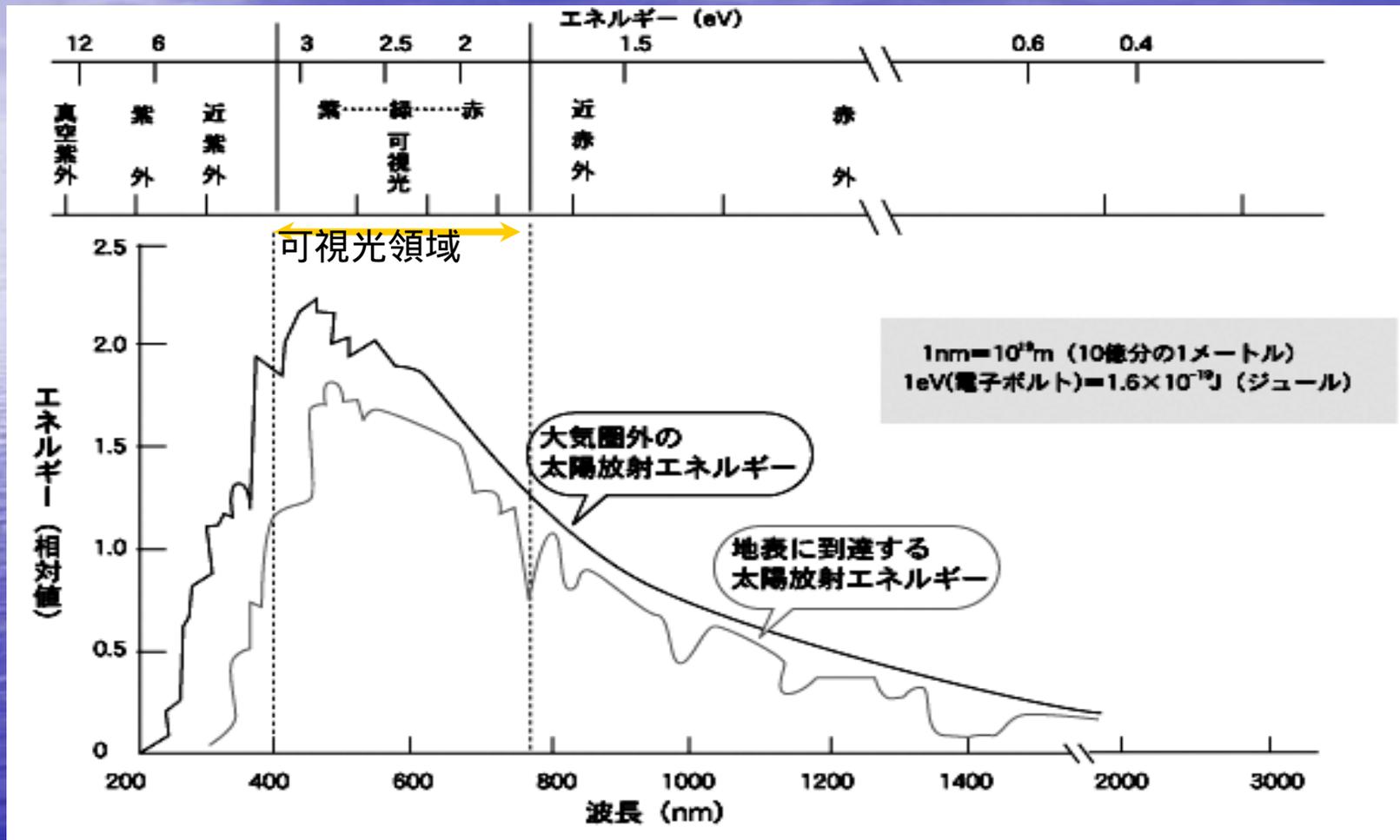


図4 光のエネルギーと波長

太陽光



4. 半導体の光励起と光触媒反応

- 二酸化チタン (TiO_2 、チタニア)
 - n型半導体に属す
 - 電子によって電気を通すタイプの半導体
 - 酸化チタンにあるエネルギー以上の光が当たると、酸化チタンを構成している電子(価電子帯電子)が励起して、上のレベル(伝導帯)の電子になる
 - これが半導体の光励起状態
 - 価電子帯(下のレベル)と伝導帯のエネルギー差をバンドギャップエネルギーという
 - 酸化チタン(アナターズ型) = 3.2eV (=約 390nm)

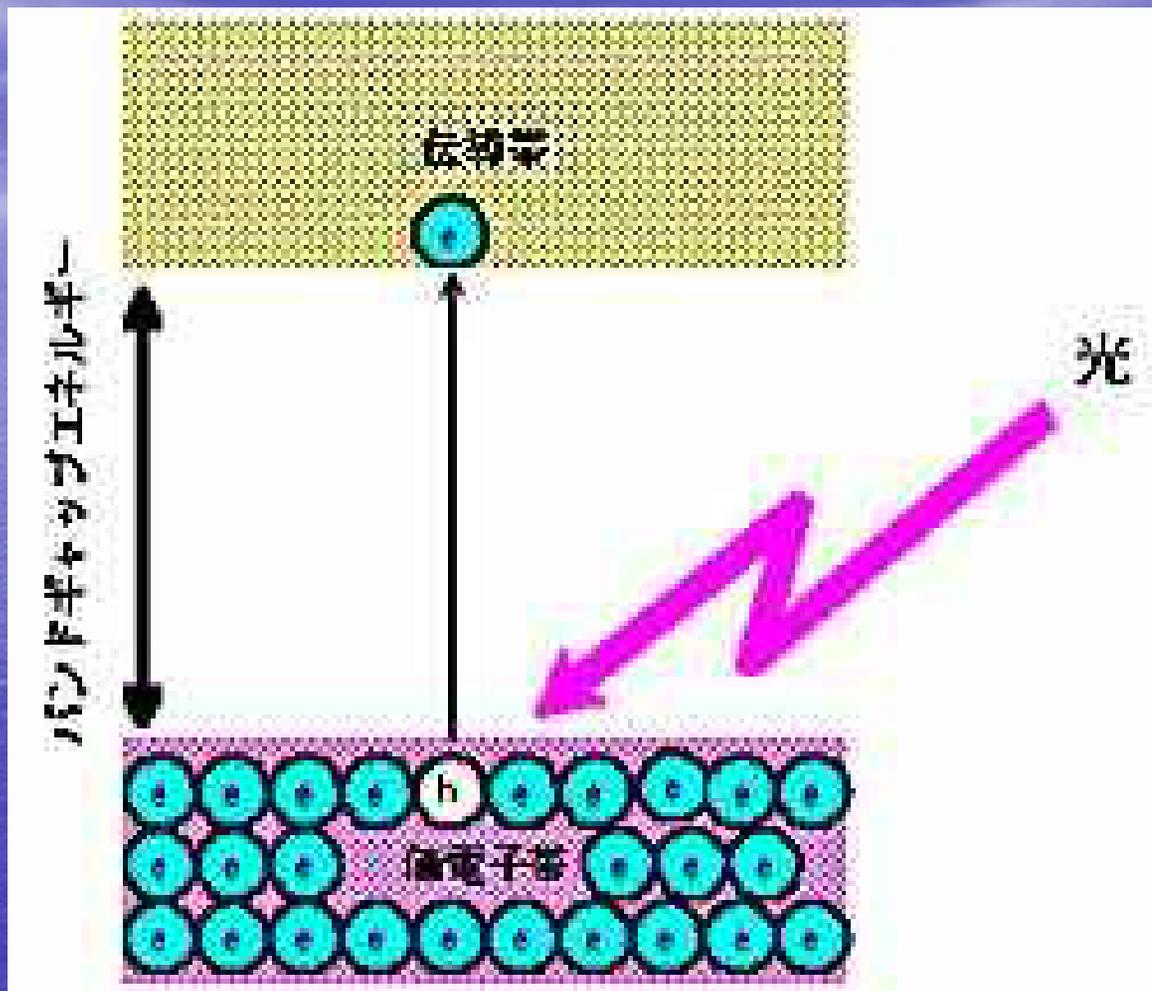


図5 光による半導体のバンドギャップ励起

5. 本多 藤嶋効果と光触媒

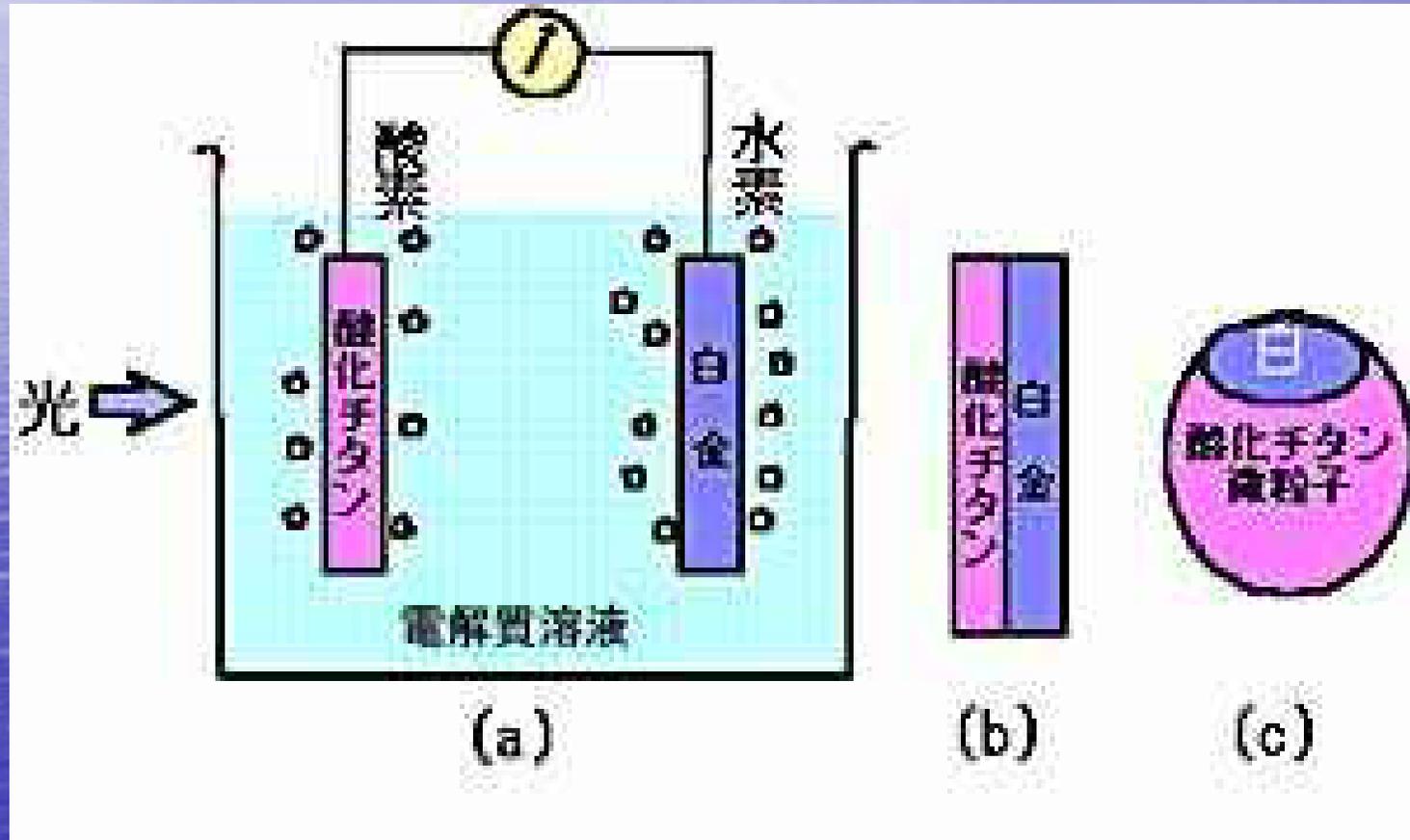


図6 (a)光電気化学セル、(b)光化学ダイオード
(c)Pt担持光触媒



光照射前



光照射後

図7 酸化チタン薄膜についた水滴は光照射によって一様な水膜となる

表 1 金属酸化物半導体

半導体	バンドギャップ	半導体	バンドギャップ
Fe ₂ O ₃	2.2	TiO ₂ (rutile)	3.0
Cu ₂ O	2.2	TiO ₂ (anatase)	3.2
In ₂ O ₃	2.5	SrTiO ₃	3.2
WO ₃	2.7	ZnO	<3.3
Fe ₂ TiO ₃	<2.8	BaTiO ₃	3.3
PbO	2.8	CaTiO ₃	3.4
V ₂ O ₅	2.8	KTaO ₃	3.5
FeTiO ₃	2.8	SnO ₂	3.6
Bi ₂ O ₃	2.8	ZrO ₂	5.0
Nb ₂ O ₃	3.0		

表 2 単体半導体および金属酸化物半導体以外の化合物半導体
(指定のないものはn, p両型あり)

半導体	バンドギャップ
Si	1.1
GaAs	1.4
CdSe, n	1.7
GaP	2.25
CdS, n	2.4
ZnS, n	3.5

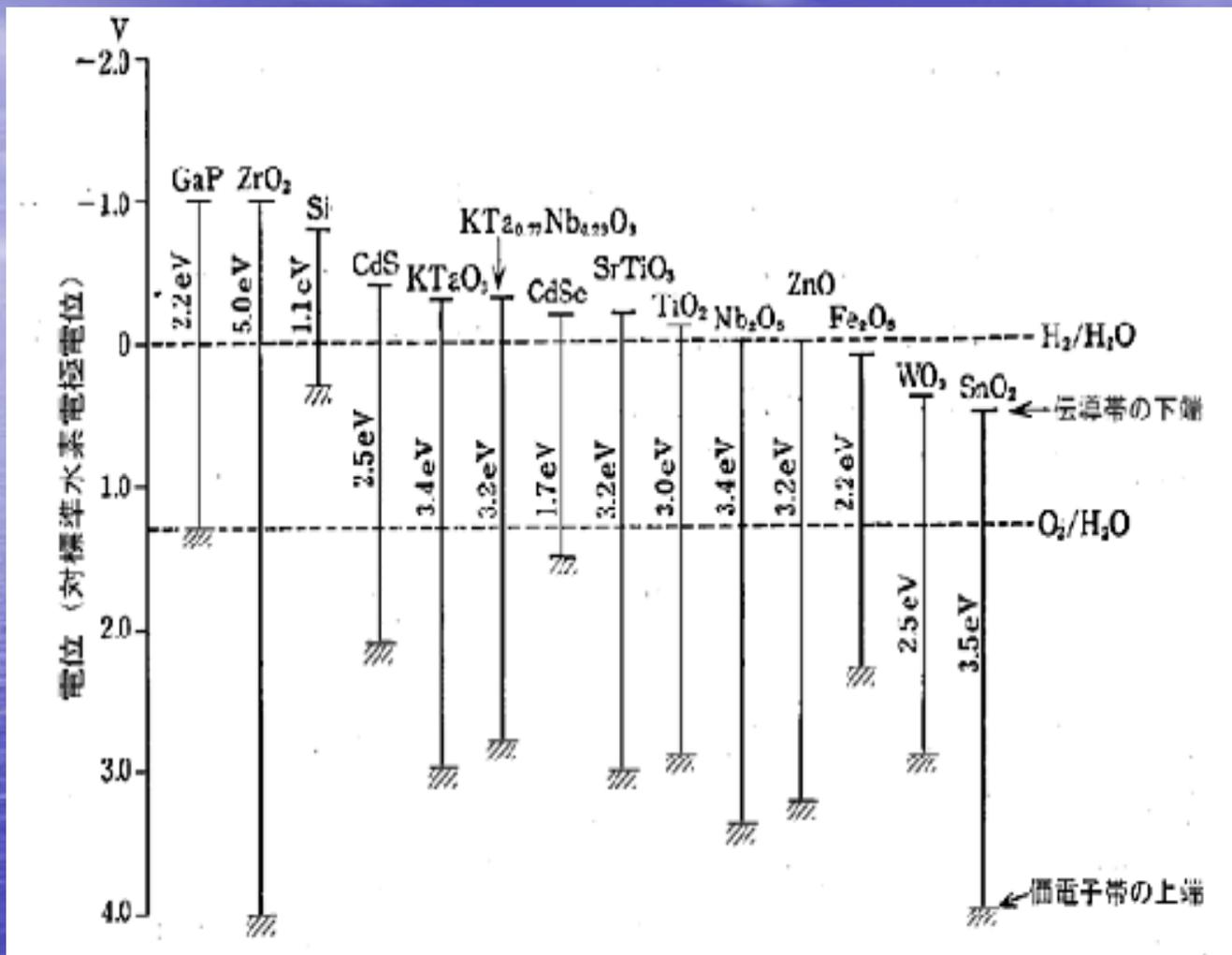


図 各酸化物、硫化物のバンドギャップ

可視光化への挑戦

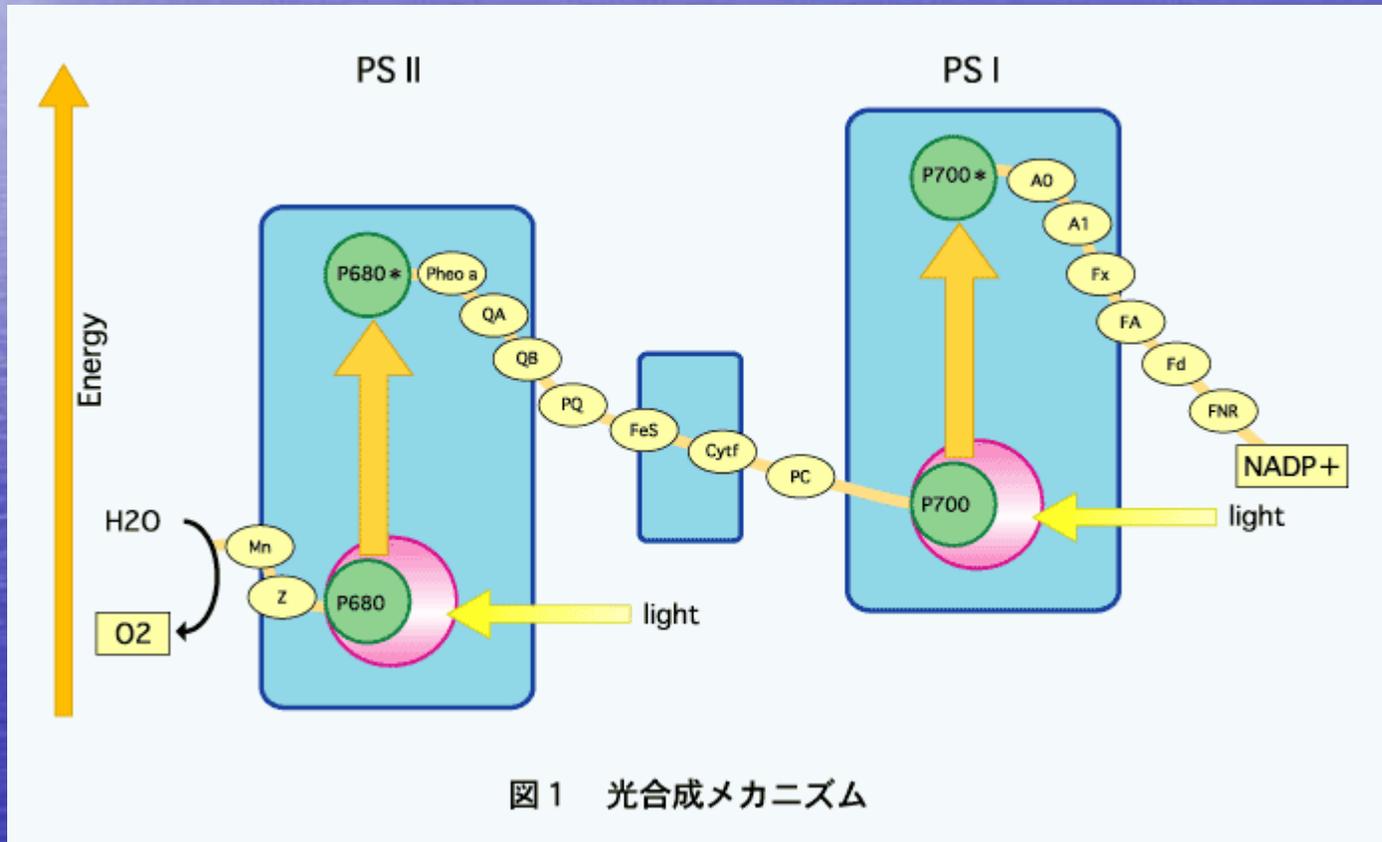
可視光化は永遠の課題？

- 第9回シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」
- 2002年12月2日(月)9:00～20:00
- 東京大学安田講堂など
 - P-1. 窒素ドーパ酸化チタン薄膜の親水化特性に対する窒素置換量依存性
 - 入江 寛、鷺塚清多郎、橋本和仁 東大先端研
 - P-2. 窒素ドーパ酸化チタン薄膜のバンド構造と親水化特性の相関
 - 鷺塚清多郎、入江寛、橋本和仁 東大先端研
 - P-3. 窒素ドーパ酸化タンタルの光触媒活性評価
 - 村瀬隆史、入江寛、橋本和仁 東大先端研
 - P-4. 窒素ドーパした酸化チタンのゼータ電位と光触媒特性
 - 宮内雅浩、池澤綾子、亀島順次、島井 曜、飛松浩樹、橋本和仁* 東陶機器(株)、東大先端研*
 - P-5. 窒素ドーパ酸化チタン粉末の光触媒活性に対するNドーパ量依存性
 - 渡邊裕香、入江寛、橋本和仁 東大先端研
 - P-6. 可視光応答型光触媒材料：硫黄添加二酸化チタン
 - 梅林 励、八巻徹也、田中 茂、浅井圭介 東大工、日本原子力研究所高崎研
 - P-7. 硫黄ドーパ型二酸化チタン光触媒の調製と可視光照射下での反応活性
 - 横野照尚、満居隆浩、松村道雄 阪大太陽エネルギー化学研究センター

可視光化は永遠の課題？

- P-8. 可視光増感型光触媒の開発
 - 西川貴志、秋田彰一、石灰洋一、二又秀雄 石原産業(株)
- P-9. 水酸化チタンと尿素との加熱により得たTiO₂粉末の可視光応答
 - 小早川紘一、村上祥教、佐藤祐一 神大工
- P-10. 低エネルギーイオン照射による光触媒TiO₂薄膜の可視光応答化
 - 岡田昌久、山田保誠、金平、田澤真人、吉村和記 産業技術総合研究所
- P-11. ゼルゲル法による遷移金属イオンをドーピングした光触媒の合成と可視光応答性(1) V⁴⁺イオンのドーピング効果
 - 孫仁徳、池谷和也*、廣田健*、土岐元幸、山口修* (株)関西新技術研究所、同志社大工*
- P-12. 光触媒を利用した海水殺菌システムの構築(その2)
 - 野口寛*、磯和俊男***、角谷祐公****、橋本和仁*、***** 東大先端研*、(株)明電舎**、(株)エコグローバル研究所***、(株)日本フォトサイエンス****、KAST*****
- P-13. 湿式法による可視光応答型酸化チタンの可視光活性と結晶子との関係
 - 三好正大、井原辰彦、杉原慎一* 近畿大院工、エコデバイス(株)*
- P-14. Tiメタルターゲットを用いた反応性マグネトロンスパッタ法によるTiO_xN_y光触媒薄膜の作製
 - 石井慎悟、山岸牧子、宋豊根、重里有三 青山学院大院理工

人工光合成システムで可視光による水の完全分解に世界で初めて成功（産総研・光反応制御研究センター）



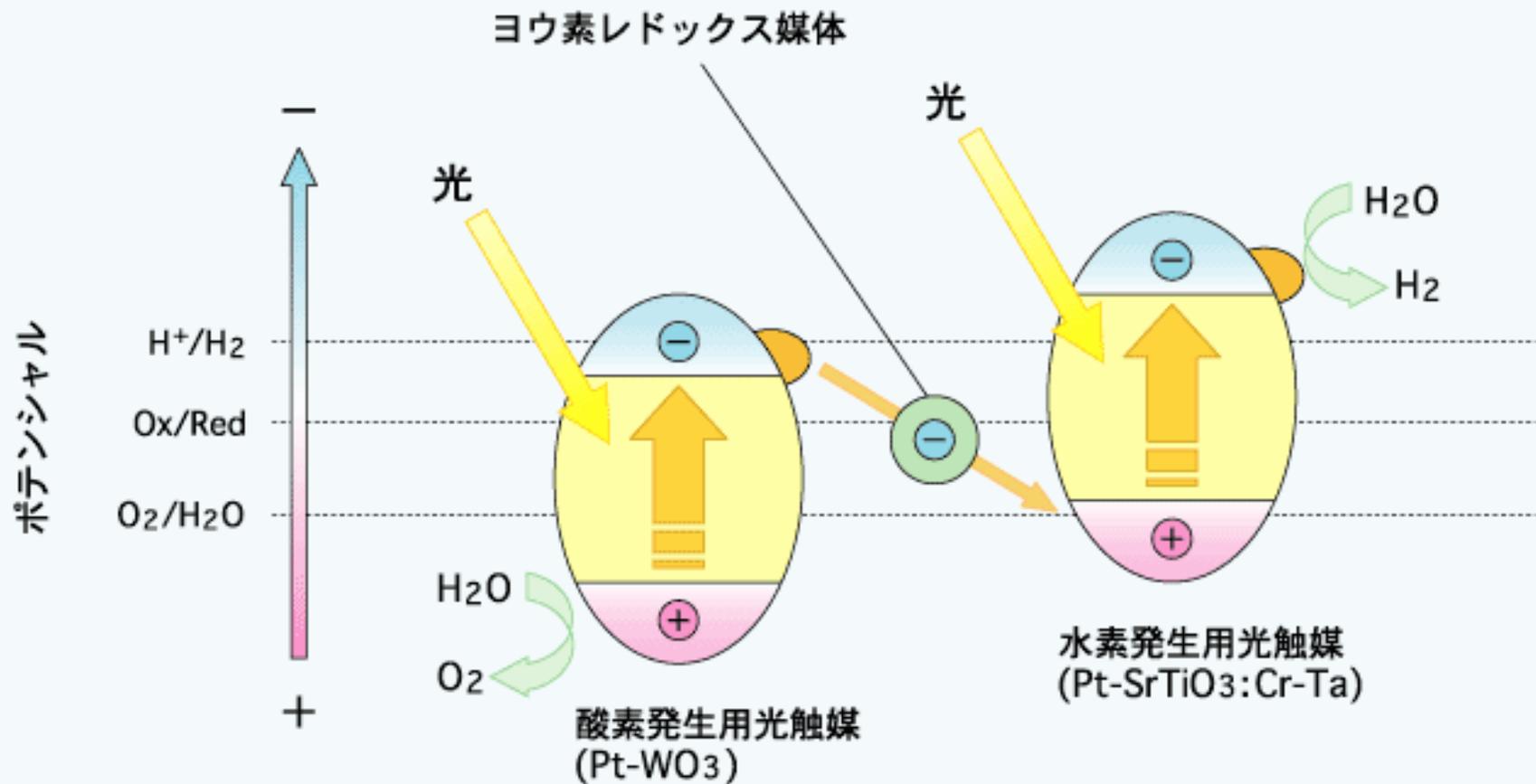
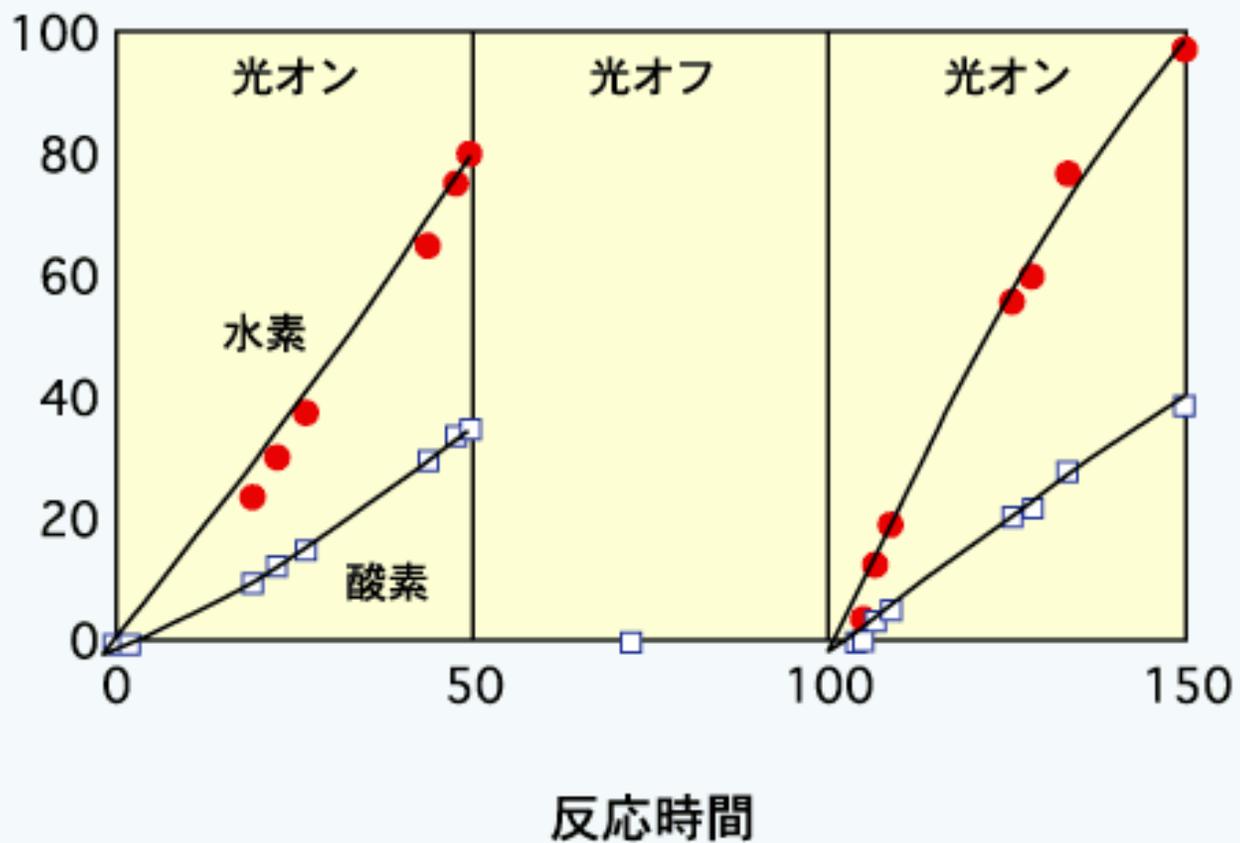


図2 二段階光励起反応のメカニズム

ガス発生量 / マイクロモル



光触媒による可視光での水の完全分解による水素と酸素発生の際時変化

ヘテロ原子の導入

- 豊田中央研究所のグループ
 - 窒素をドーピングすることによる可視光化を実現
- 硫黄ドーピングによってバンドギャップの可視光化が実現できる
 - 実際にTiO₂のOの代わりにSを入れることは困難

R.Asahi, T.Morikawa, T.Ohwaki, K.Aoki, and Y. Taga, Science, 293, 269 (2001).

ヘテロ原子の導入 ~ 最近の研究

- Umabayashiら

- 二硫化チタン (TiS_2) を空气中 500 あるいは 600 でアニールすることにより、硫黄ドーピングした酸化チタンを合成
- この材料の可視光領域での吸収は必ずしも多くなく、部分硫化は失敗したかに見えた。
- しかしながら実際にメチレンブルーの光酸化分解反応に極めて高い活性を示すことが、同じ著者らによって報告された。

ヘテロ原子の導入 ～ 最近の研究

- Ohnoら

- チタンイソプロポキシドをチオ尿素とともにエタノール中で1時間混合し、その後エタノールを蒸発させる
- 得られた固体を焼き固めることにより硫黄ドーパ酸化チタンを得た

ヘテロ原子の導入 ～最近の研究

- 温度は400 ～ 700 の範囲で、3 ～ 10時間行った
- このUVスペクトルを見ると、500 ～ 600nmの可視光領域にも吸収をもったスペクトルが得られた
- X線回折結果から、格子酸素は700 以上で完全にSに代わるとしている。

T.Ohno, F.Tanigawa, K.Fujihara, S.Izumi, and M.Matsumura, J. Photochem. Photobiol., A:127, 107 (1999).

T.Ohno, Y.Masaki, S.Hirayama, and M.Matsumura, J. Catal., 204, 163 (2001).

T.Ohno, T.Mitsui, and M.Matsumura, Chem. Lett., 32, 364 (2003).

硫黄ドーブの問題

- 問題は果たして格子酸素を硫黄に替えることが光溶解安定性を含めた光触媒実用化上の問題解決につながるのか
- 水の光分解の場合、触媒表面ではプロトンが電子を貰って水素に、水酸化物イオンが電子を離して酸素になるが、硫化硫黄構造の格子硫黄が反応に入ってしまうと、いわゆる光溶解という現象が起こる
- アナターズかルチル構造を保持したまま酸素と硫黄が置換した方がいいのかもしれない
- 硫化チタン構造をとらない方が良いのではないか

我々の研究

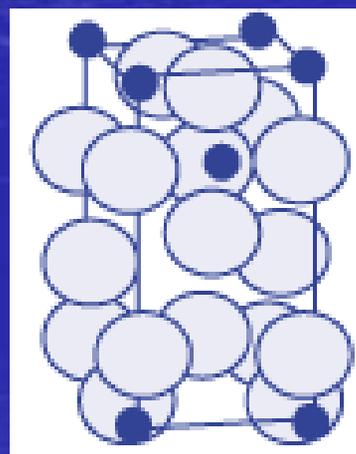
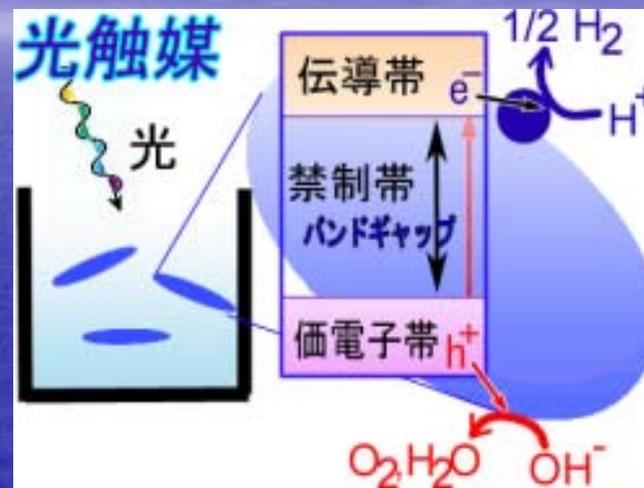
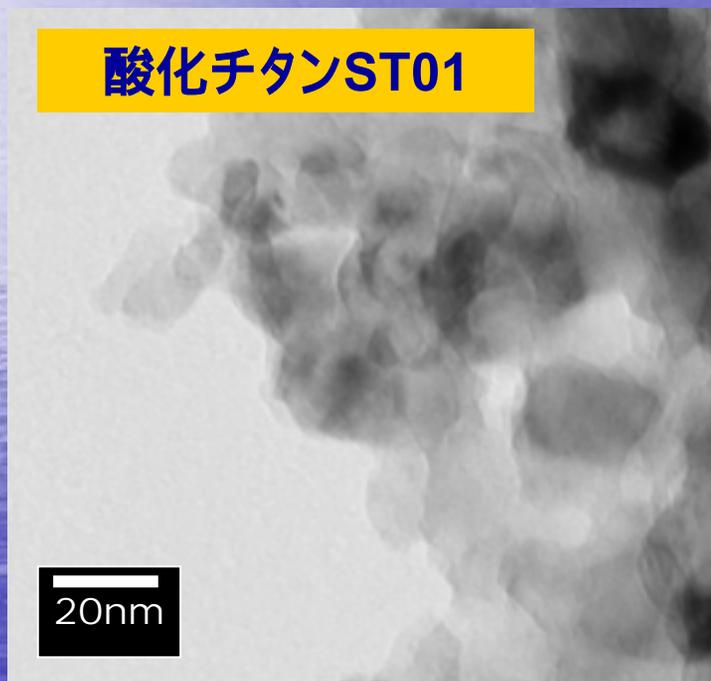
TiO₂の部分硫化

- アナターズ構造をとったまま、酸素と硫黄を置換させる
- 可視光化



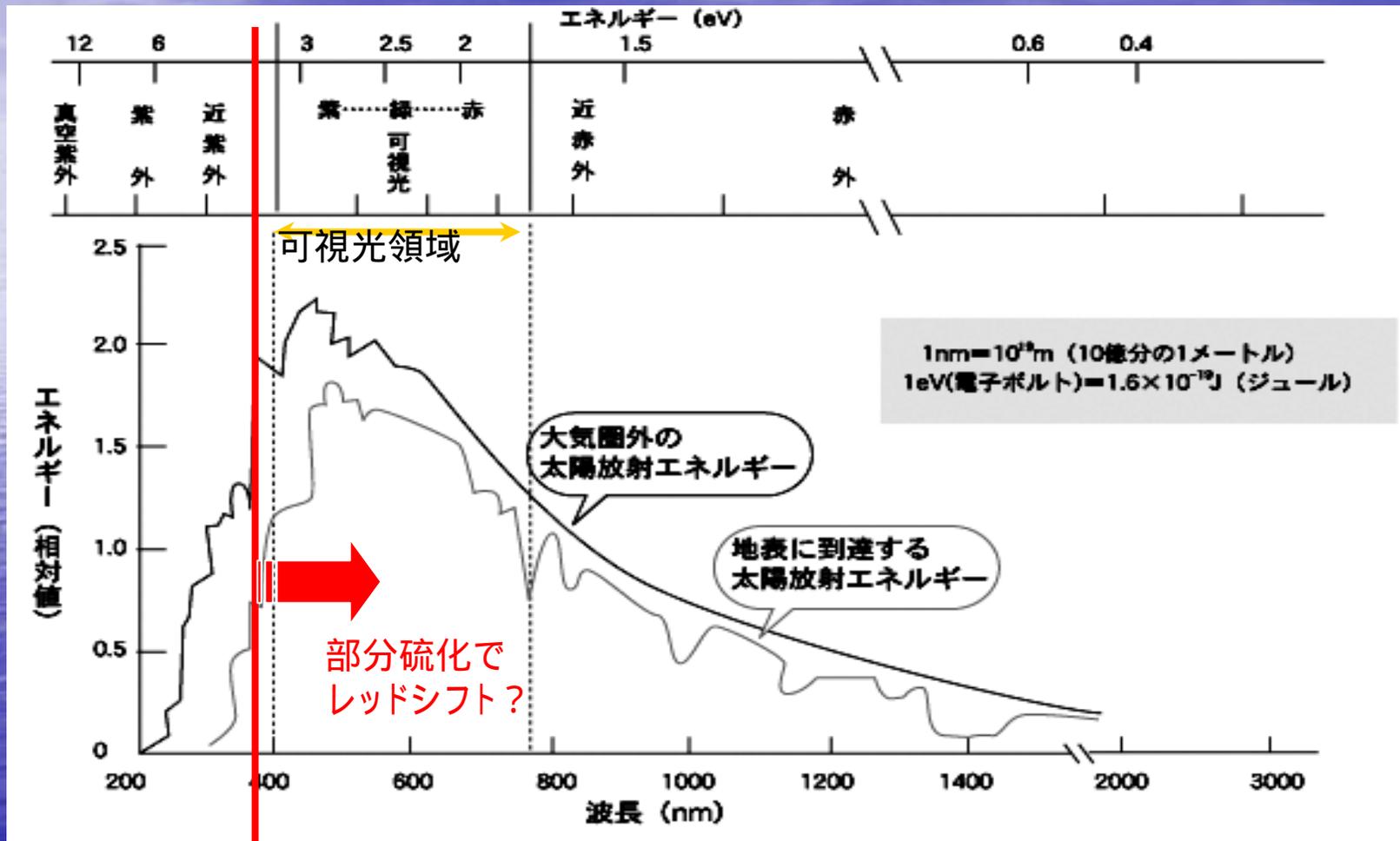
- 最適部分硫化条件の探索

石原産業TiO₂ - ST01



アナターズ構造

太陽光とTiO₂

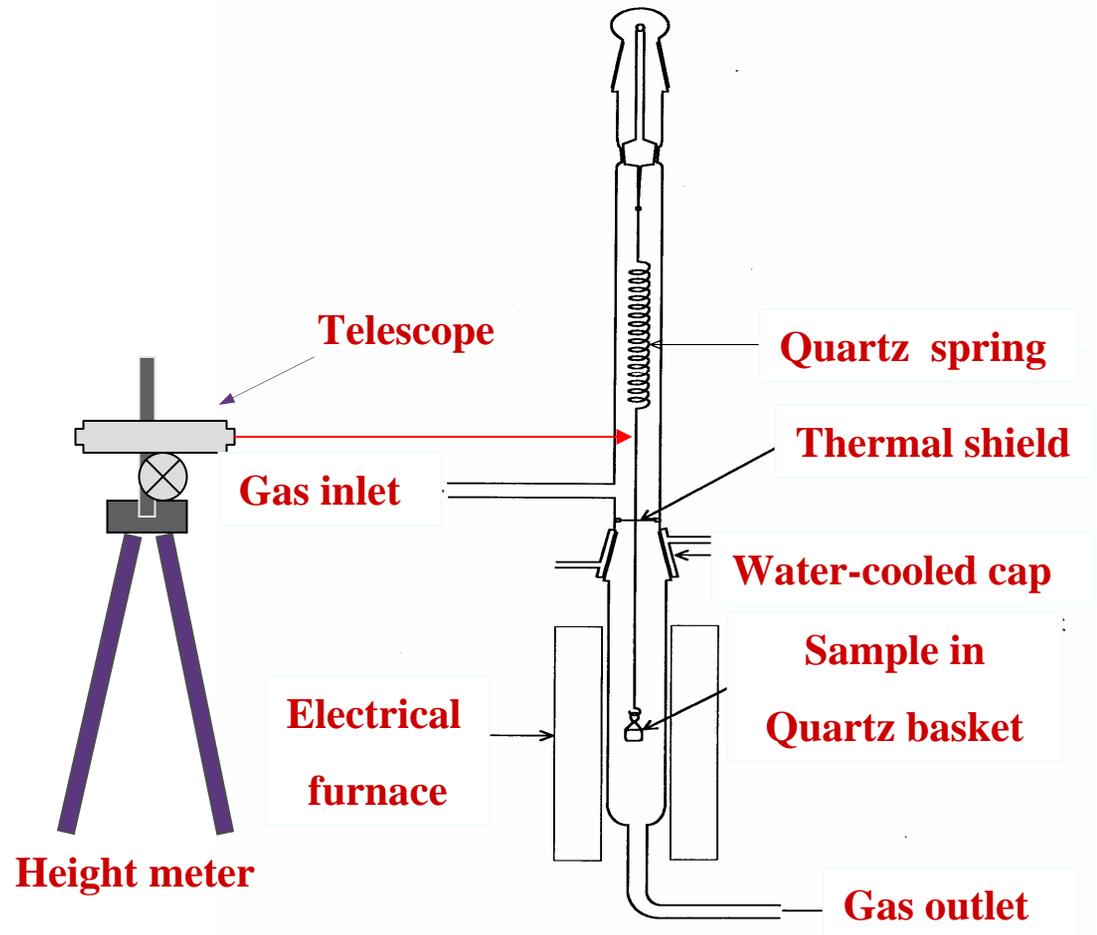
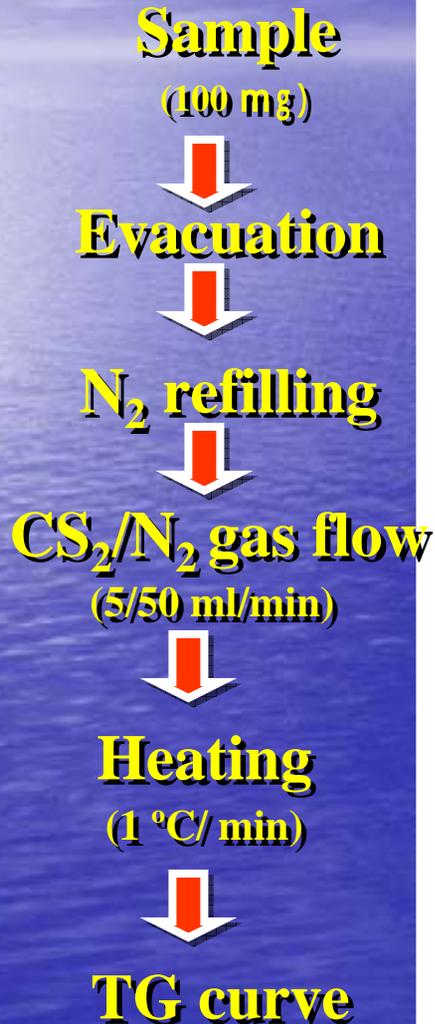


TiO₂アナターズ
バンドギャップ

使用した材料

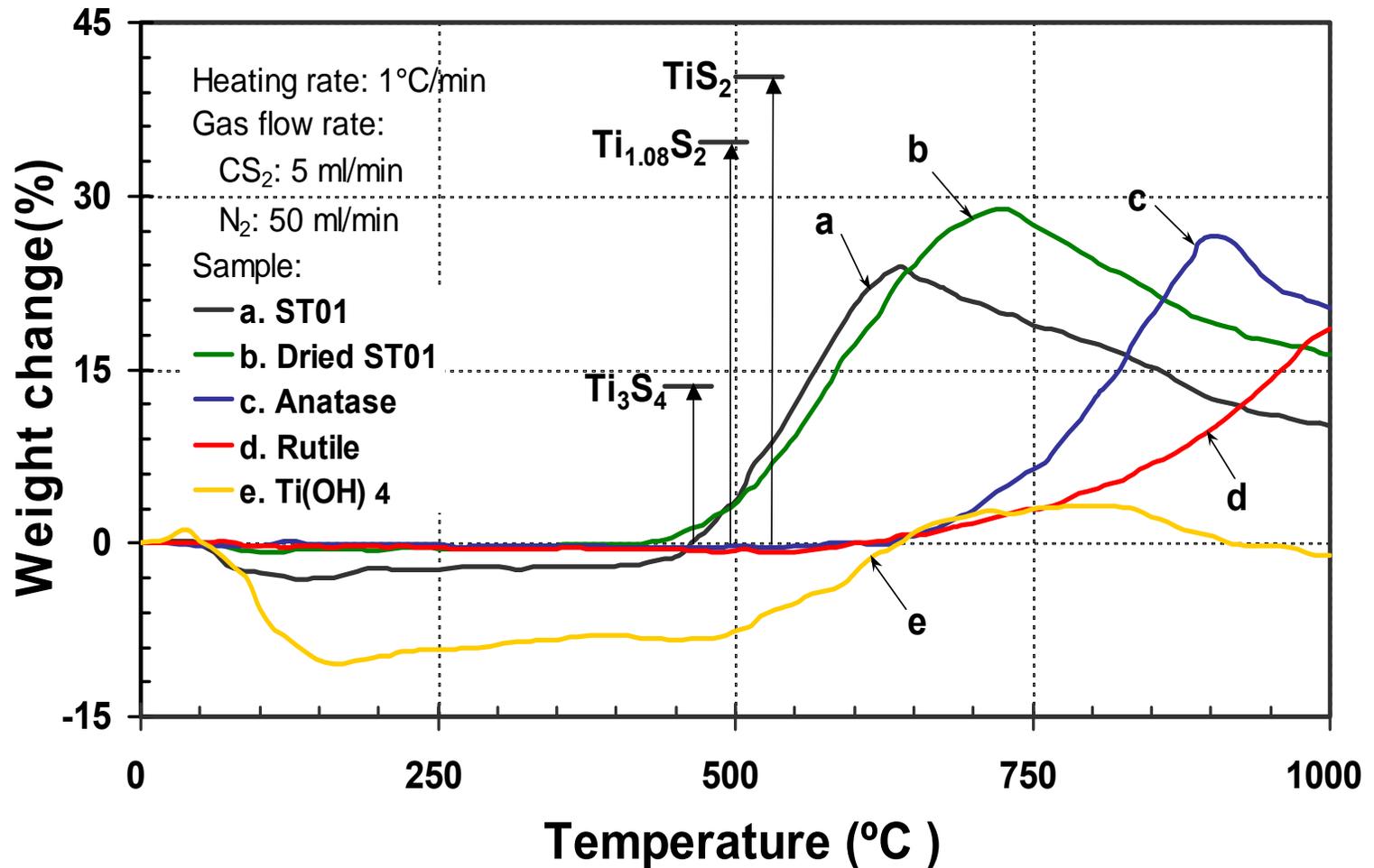
- TiO_2 ナノ粒子 (ST01, 石原産業製)
 - そのまま、と、110 で乾燥後の試料
- アナタータイプ TiO_2 (和光純薬)
- ルチルタイプ TiO_2 上記アナタータイプを 900 処理したもの
- $\text{Ti}(\text{OH})_4$: チタンイソプロポキシドと水を、1:5で混合し、合成

TG法による硫化反応解析

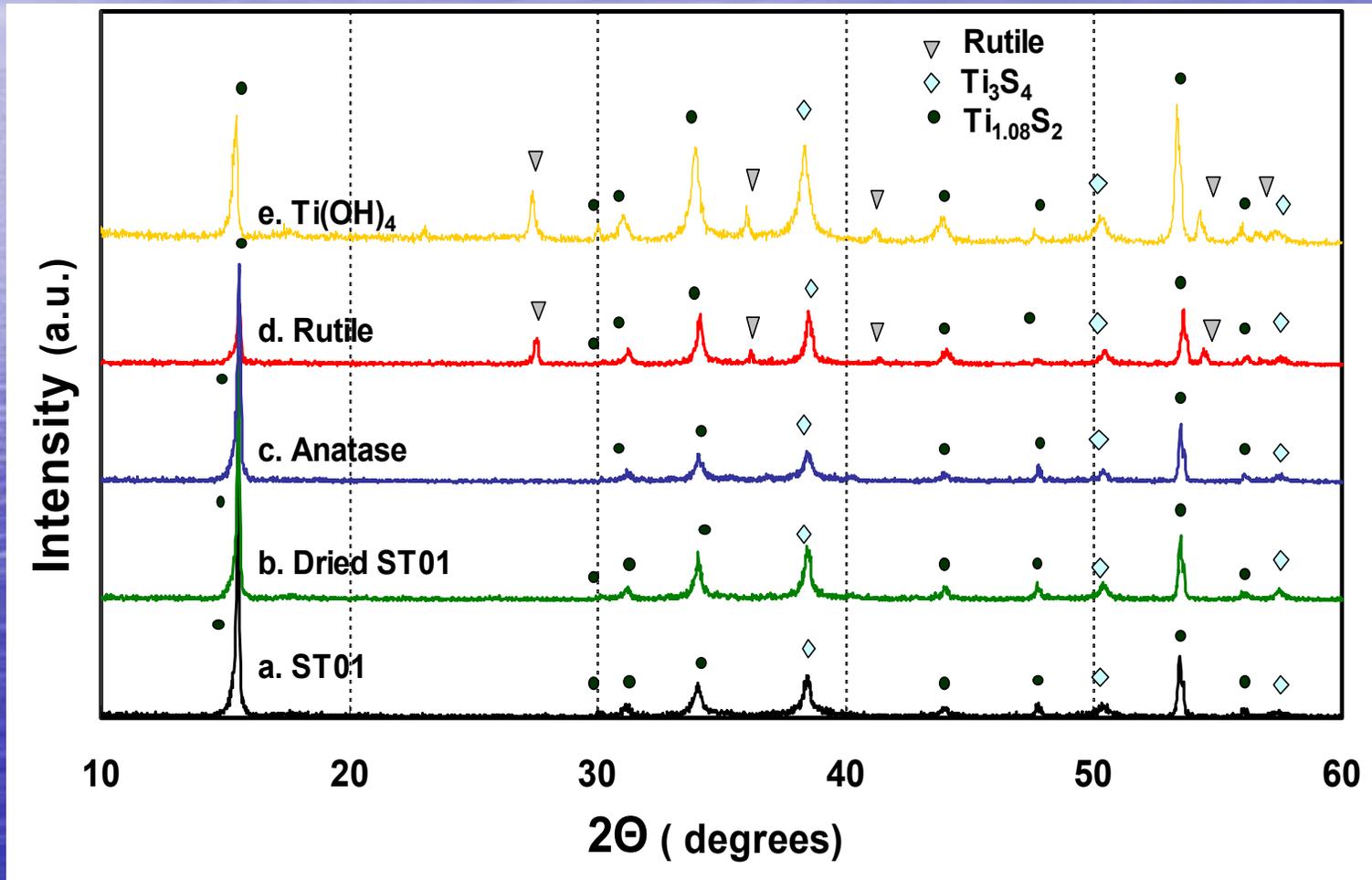


Schematic drawing of thermobalance

TG curves of sulfurization of TiO_2 powders with CS_2



XRD patterns of sulfurized TiO_2 powders



Reactions

Sulfurization



Decomposition



Dehydration



TiO₂-ST01の部分硫化

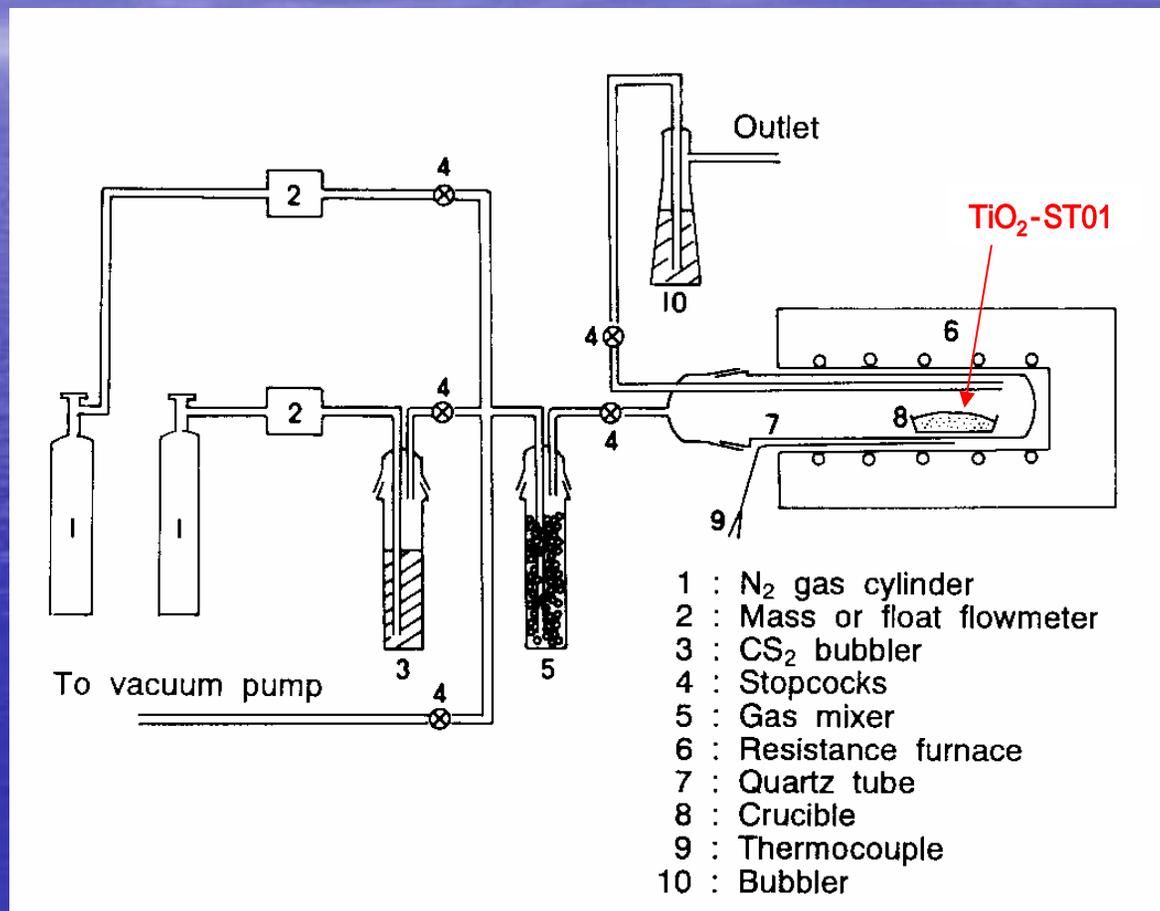
TiO₂-ST01のTG

T > 450

顕著な重量増加
硫化物生成

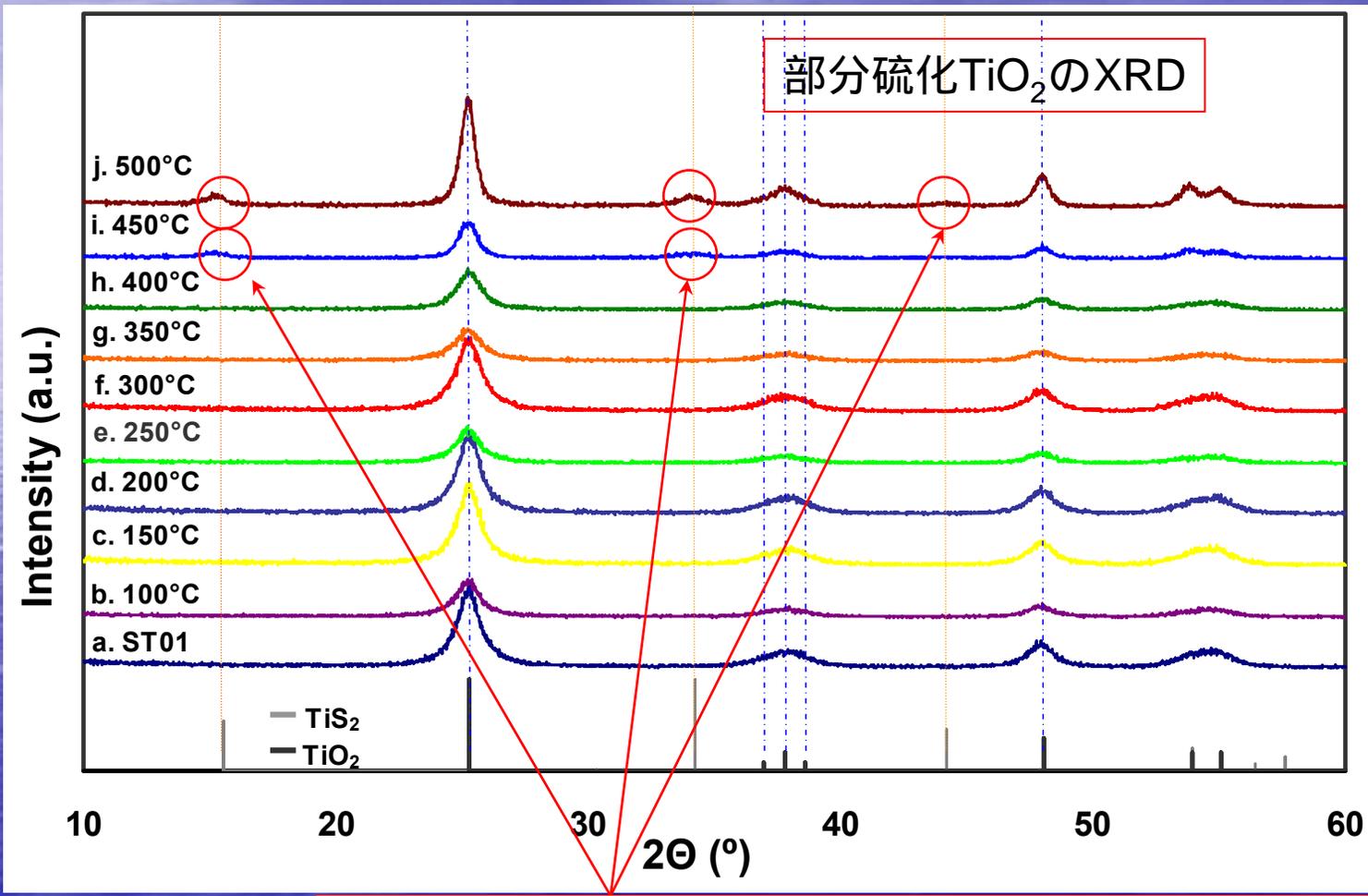
T < 450

硫化反応?



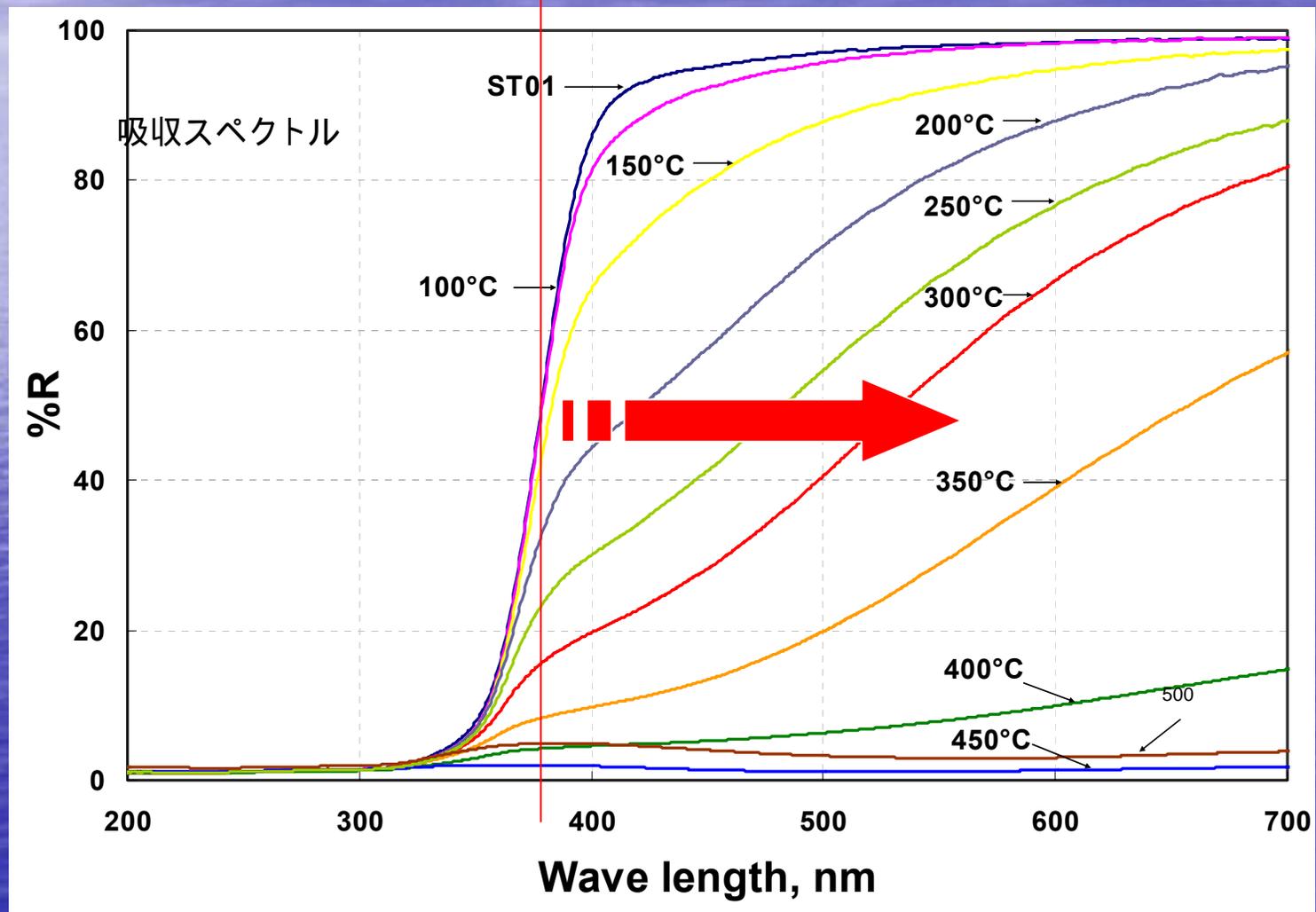
部分硫化装置概略図

部分硫化処理



硫化温度を450 以上にすると、TiS₂(二硫化チタン)が生成してしまう

部分硫化TiO₂の吸収スペクトル



処理温度	外観	結晶構造	紫外線光触媒性能	可視光光触媒性能
未処理	白色	TiO ₂ (a)のみ	505	4.0
100	白色	TiO ₂ (a)のみ	745	8.4
150	白色	TiO ₂ (a)のみ	780	6.8
200	ベージュ	TiO ₂ (a)のみ	743	8.8
250	薄茶色	TiO ₂ (a)のみ	833	9.5
300	薄茶色	TiO ₂ (a)のみ	637	8.5
350	黄土色	TiO ₂ (a)のみ	516	4.3
400	焦茶色	TiO ₂ (a)のみ	595	0.0
450	黒色	TiO ₂ (a) + TiS ₂	93	0.0
500	黒色	TiO ₂ (a) + TiS ₂	109	0.0

TiO₂の部分硫化要約

- 酸化チタン微粒子ST01の二硫化炭素による硫化挙動を解明した。
- 硫化物が生成し始める温度(500)以下で部分硫化した。
- 部分硫化酸化チタンの構造は、部分的に付着しているか、格子上の酸素と一部置換しているか、あるいは結晶構造の格子内に入り込んでチタンや酸素と結合している状態にある。
- この状態の部分硫化酸化チタンは、可視光吸収性を示し、可視光動作型光触媒としても有用であることがわかった。

SrTiO₃の部分硫化

- 優れたn型半導体の光触媒への応用
- 最適部分硫化条件の探索

Introduction



Band gap energy = 3.3 eV

Active for
photodecomposition of water by
UV light irradiation



Band gap energy = 0.3 eV

Absorb the visible light
Dissolve in water by
irradiation of light

Partially sulfurized SrTiO₃:
It could be chemically stable
and enhance the photocatalytic
activity of SrTiO₃.

Materials

SrTiO₃ nanoparticles (SR-01) were prepared by sol-gel method .

Ti(OPri)₄ were mixed with tri-ethanol amine (0.05:0.1) and maintained for 24 hours in argon atmosphere. De-carbonated water were added to complete 100 ml (stock solution).

5,3 g of Sr(OH)₂ · 8H₂O were dissolved in 10ml H₂O and mixed with 10 ml of stock solution.

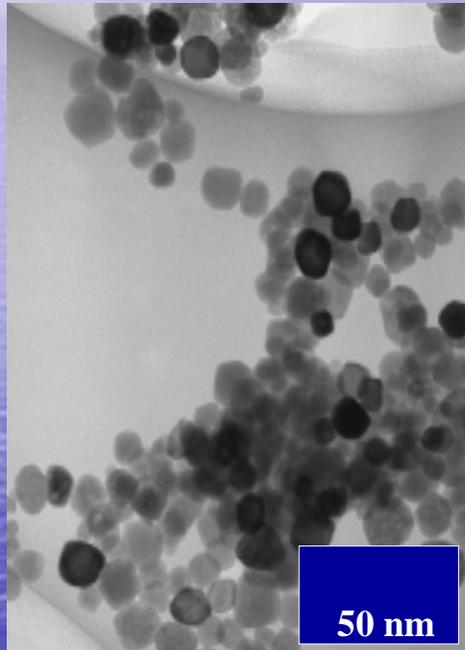
The formed gel was heated in autoclave at 250 for 3hrs.

The powders were obtained after rinsing with water ultrasonically and centrifugal separation.

The powders were dried at R.T. for 1d.

Commercial SrTiO₃ were obtained from Wako Pure Chemical Co. Ltd. (SR-02) and High Purity Chemicals Co. Ltd. (SR-03).

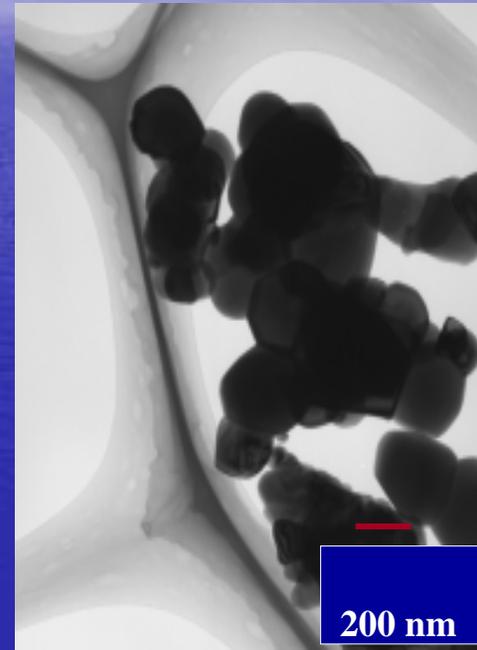
TEM microphotographs of initial materials



SR-01



SR-02

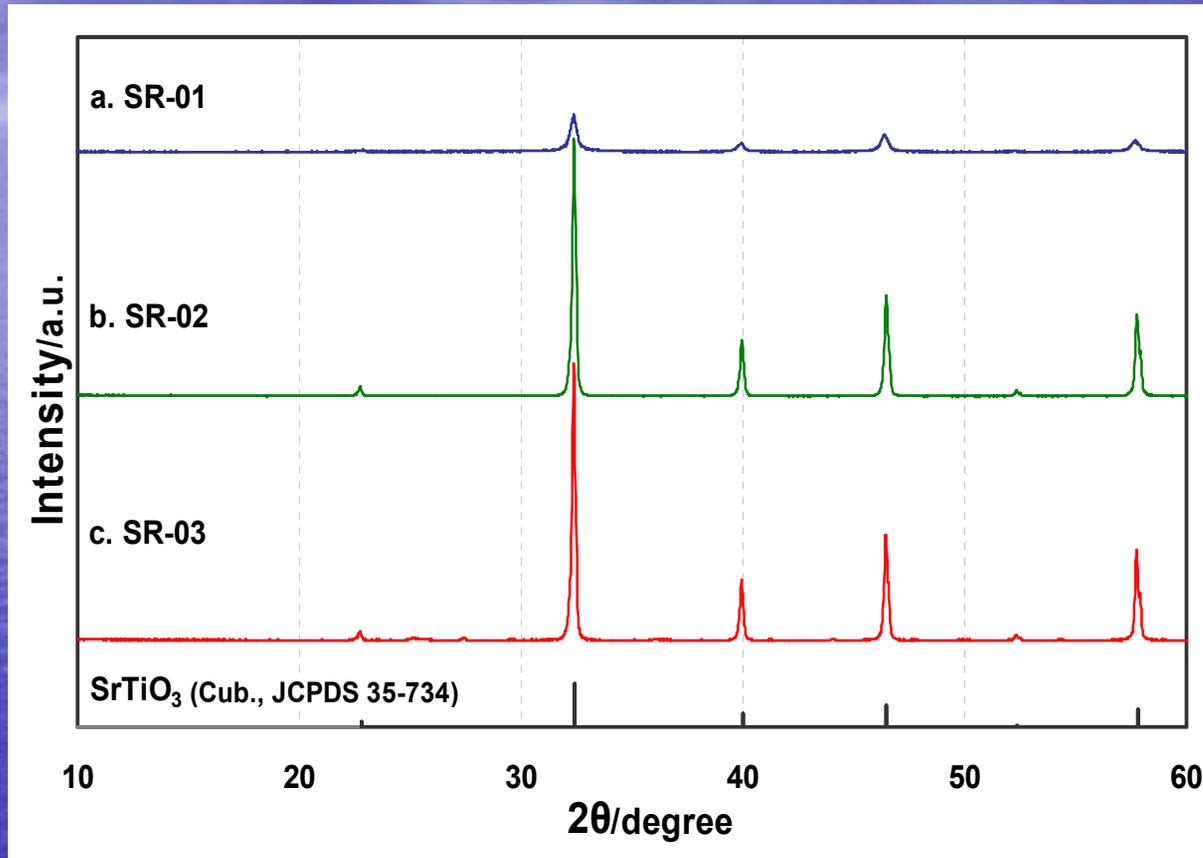


SR-03



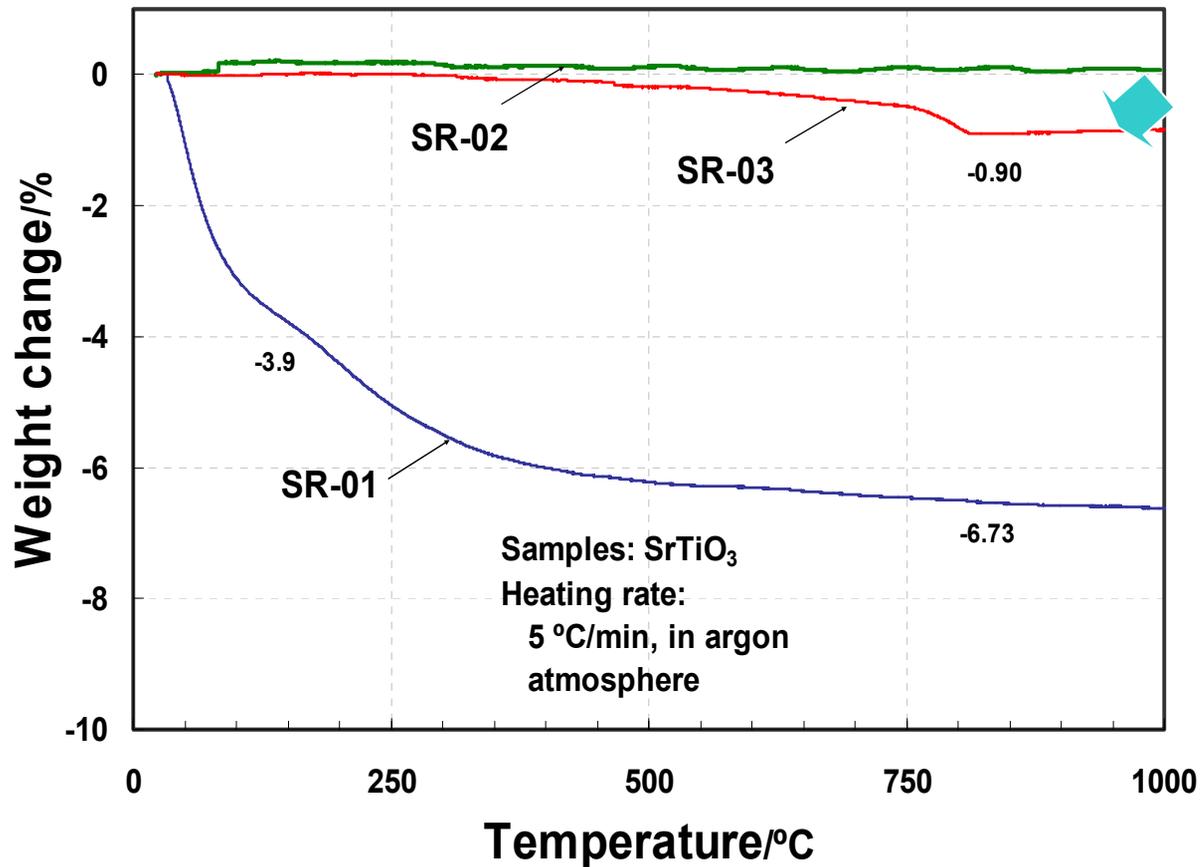
The particle size of SR-01 is smaller than 40 nm.

XRD patterns for initial materials



A cubic SrTiO₃ phase was founded in initial materials .

TG curves of initial materials in Ar atmosphere

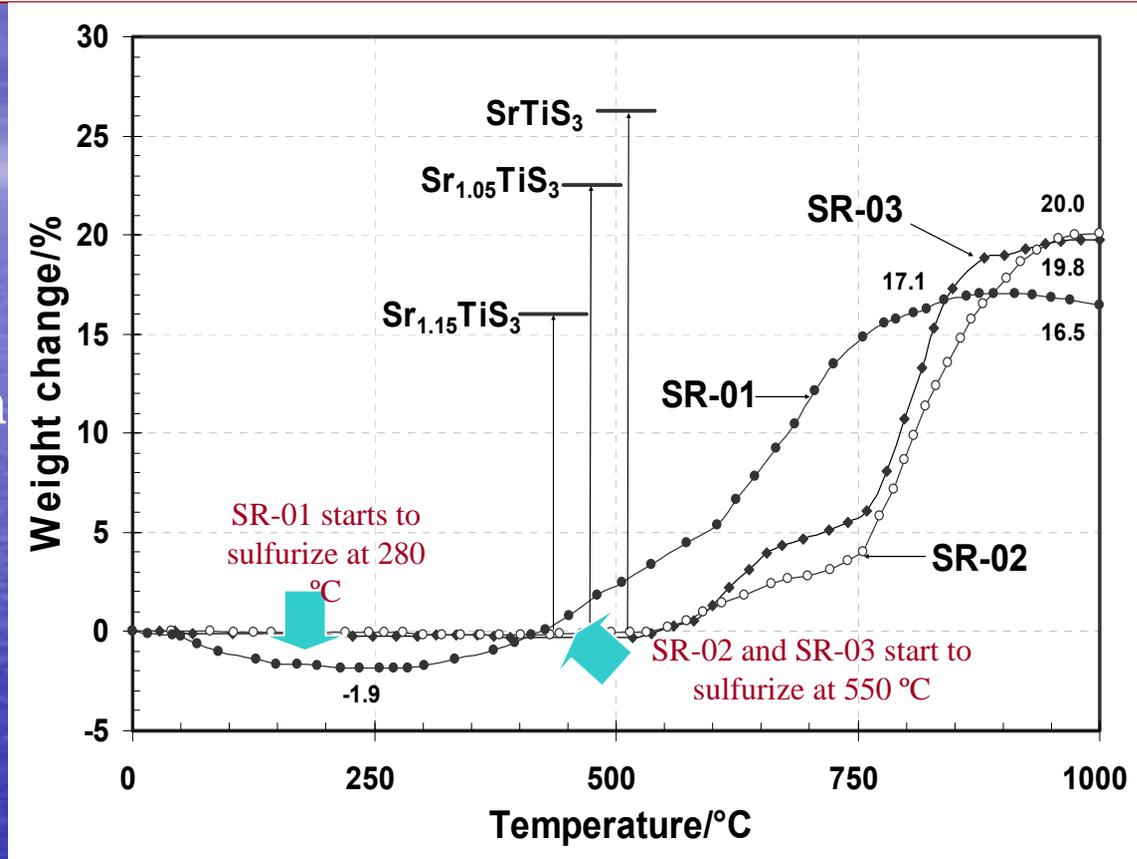


Carbonates

SR-01 only
contains 3.9 % of
adsorbed water
and 2.83 % of
OH groups.

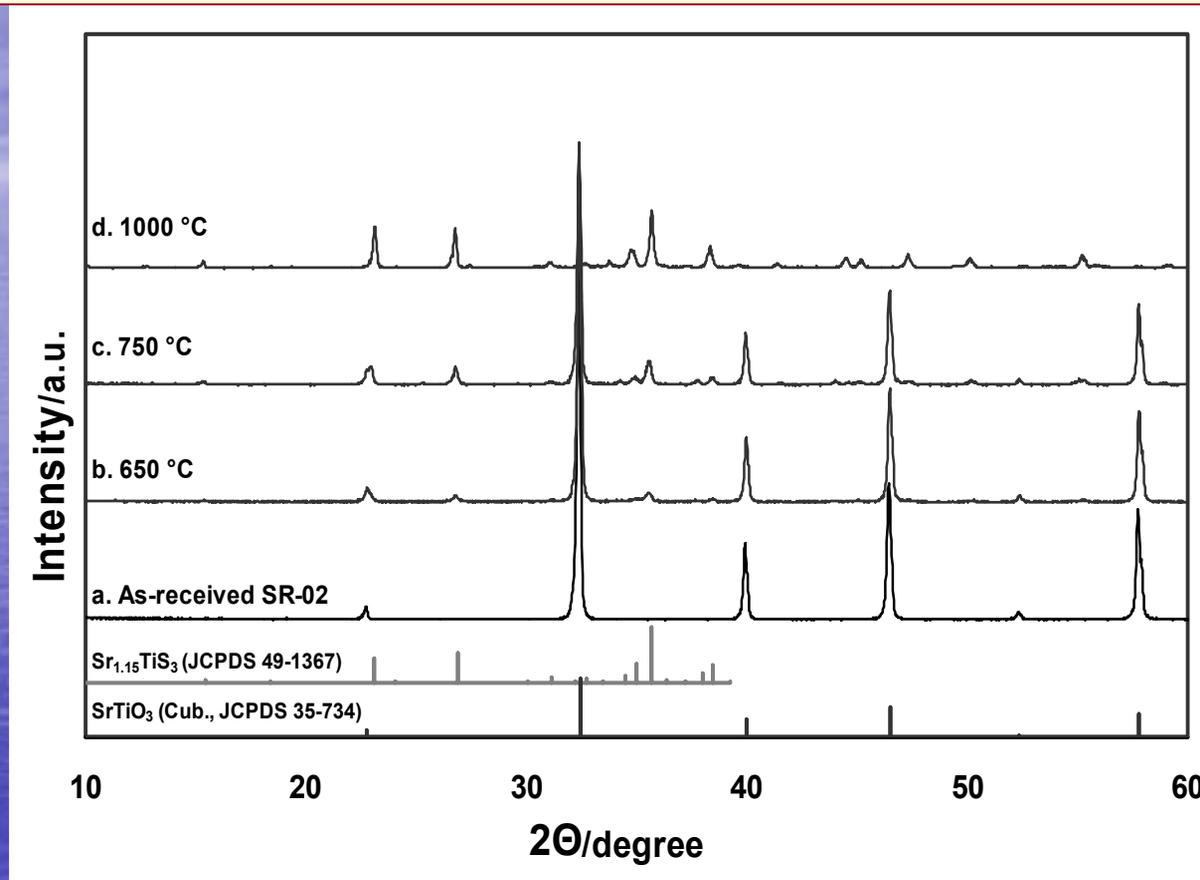
TG curves of sulfurization in CS₂

Gas flow:
N₂ 50
mL/min
CS₂ 5mL/min
Heating Rate:
1 ° C/min



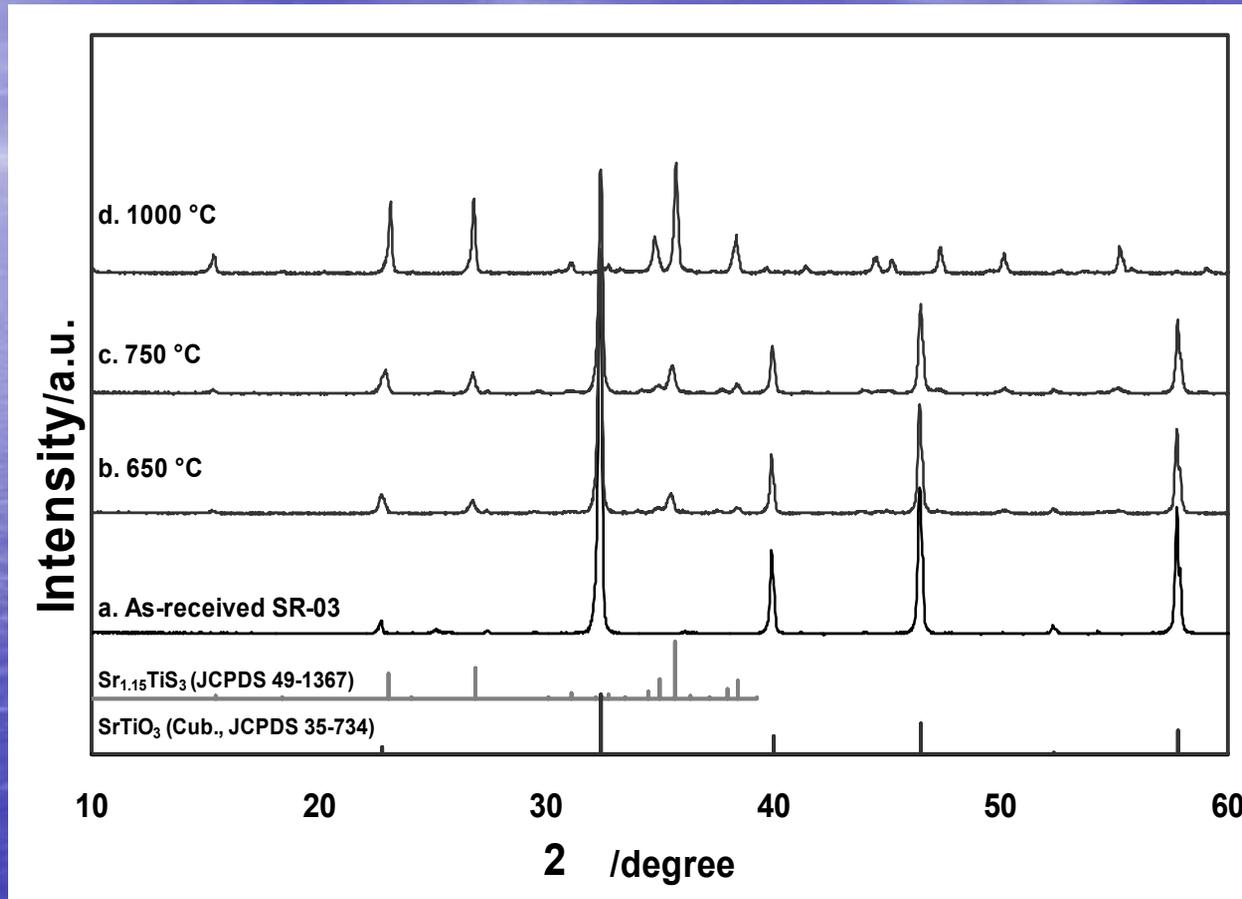
**SR-01 is sulfurized at lower temperatures than
SR-02 and SR-03**

XRD patterns for Sulfurized SR-02



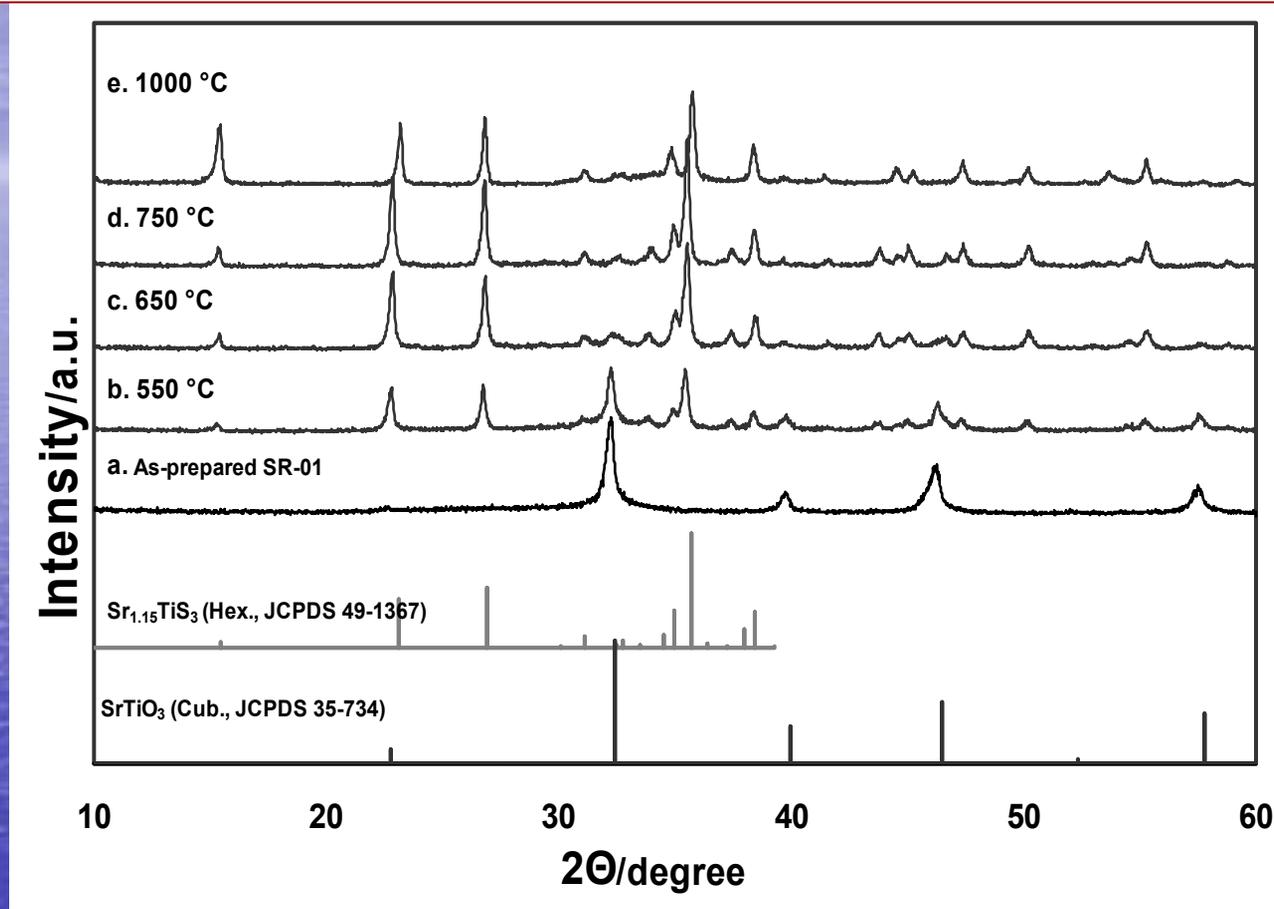
A hexagonal $\text{Sr}_{1.15}\text{TiS}_3$ phase was founded as final product in SR-02.

XRD patterns for sulfurized SR-03



A hexagonal Sr_{1.15}TiS₃ phase was also founded as final product in SR-03 .

XRD patterns for Sulfurized SR-01



However, a hexagonal Sr_{1.15}TiS_{3-x} phase was founded in SR-01.

Sulfurization

- **SR-02 and SR-03**

Between 550 and 950 °C the sulfurization of SrTiO_3 is carried on



- **SR-01**

At temperature below 180 °C is produced the desorption of water.

Between 180 and 280°C, the adsorption of CS_2 on SrTiO_3 surface occurs.

Between 280 and 850°C, SrTiO_3 is sulfurized.

At higher temperatures, the decomposition of obtained $\text{Sr}_{1.15}\text{TiS}_3$ is produced .



Conclusions

- **SrTiO₃ nanoparticles was sulfurized at low temperatures in comparison with commercial powders.**
- **The sulfurization behavior of SR-01 could be summarized as follows: Evaporation of water, adsorption of CS₂, sulfurization of SrTiO₃ and decomposition of Sr_{1.15}TiS₃.**

BaTiO₃の部分硫化

- 優れた誘電体の光触媒への応用
- 最適部分硫化条件の探索

Introduction

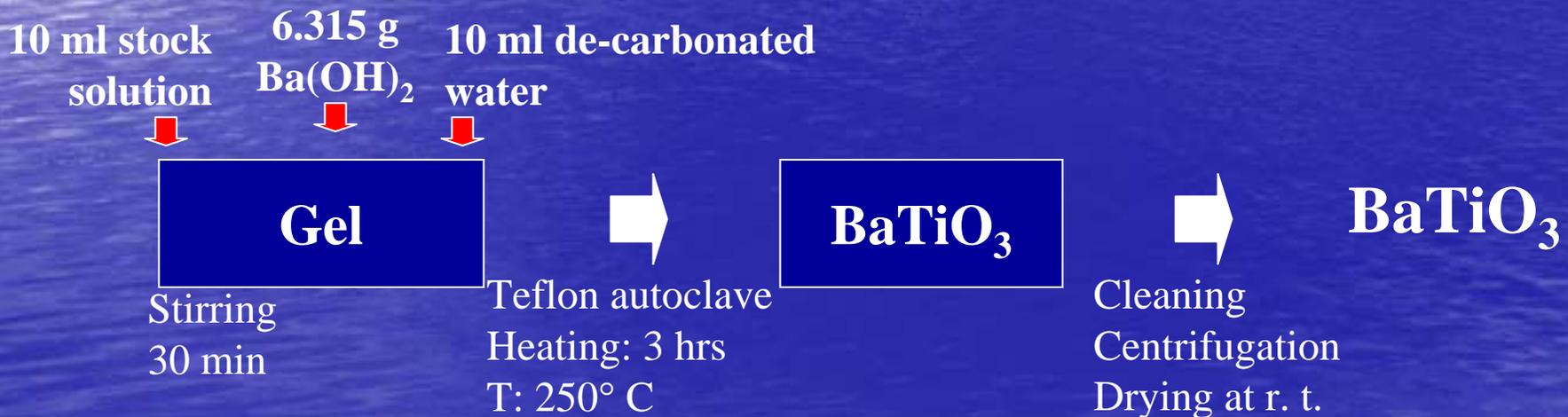
BaTiO₃ is used as

- Dielectric material.
- Supported catalyst for CO₂ reforming and partial oxidation of CH₄ at higher temperatures.
- Catalyst for processing of hazard pollutants by non-thermal plasma reactors.
- However, BaTiO₃ is unknown photocatalyst due to High band energy of 3.27 eV (378 nm).
- Photoactivity in UV spectra.

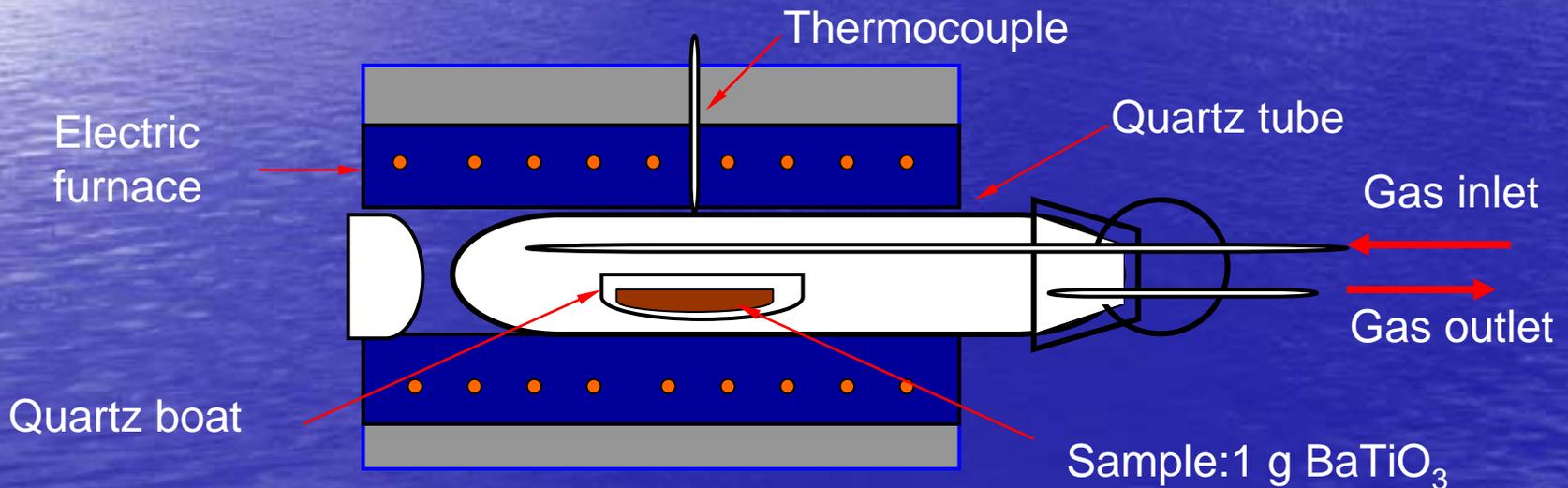
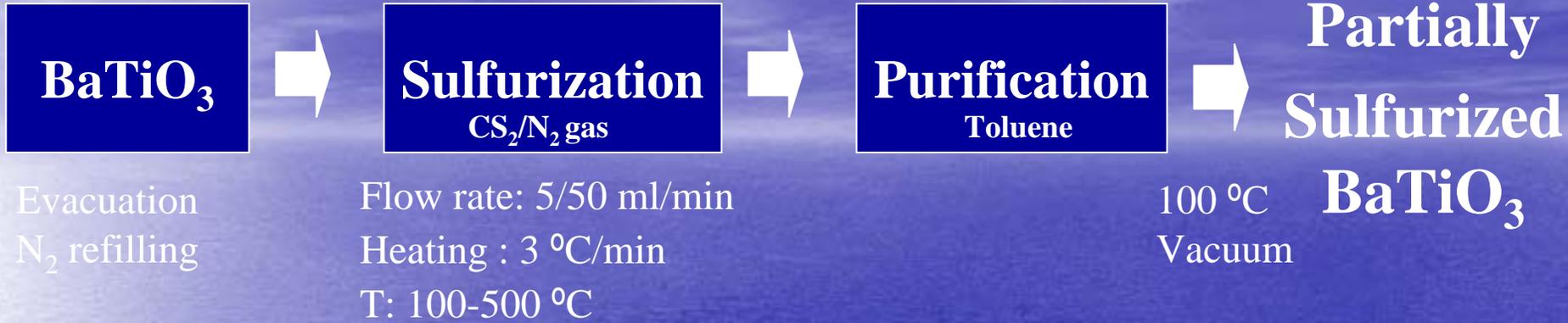
Preparation of BaTiO₃



*TIPO: titanium tetra-iso-propoxide
TEA: tri-ethanol-amine

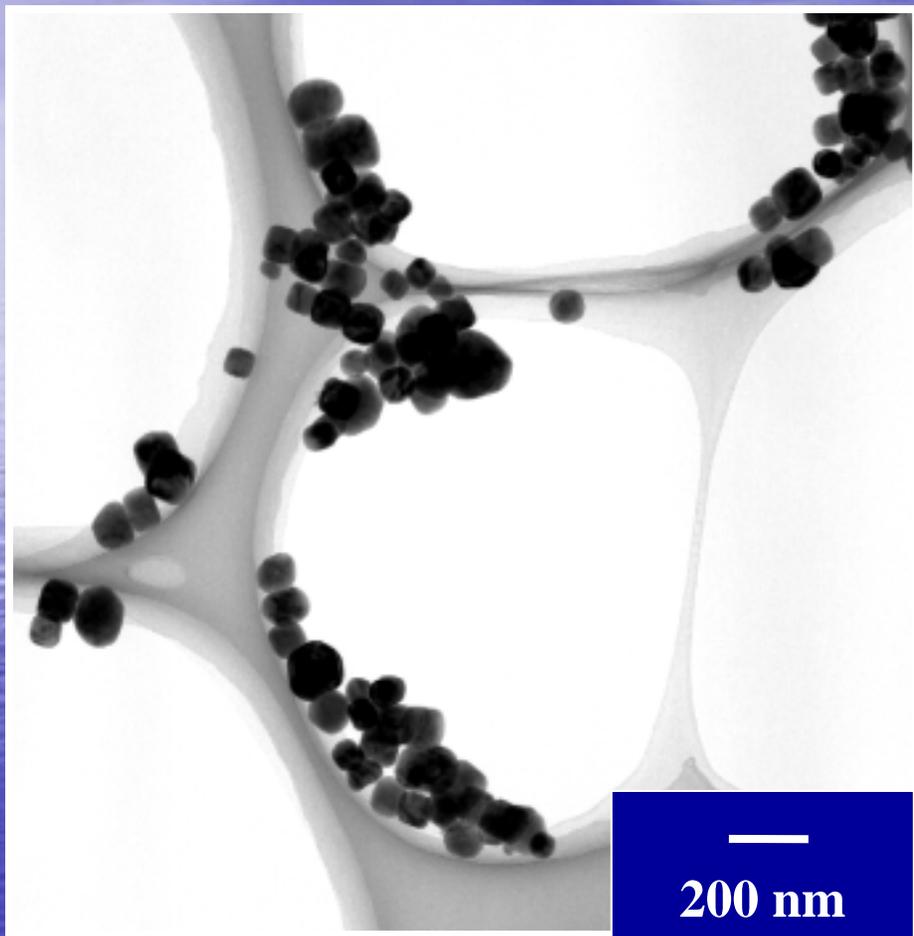


Partial sulfurization of BaTiO_3



Schematic drawing of reaction tube

Characteristics of ultrafine BaTiO₃ particles



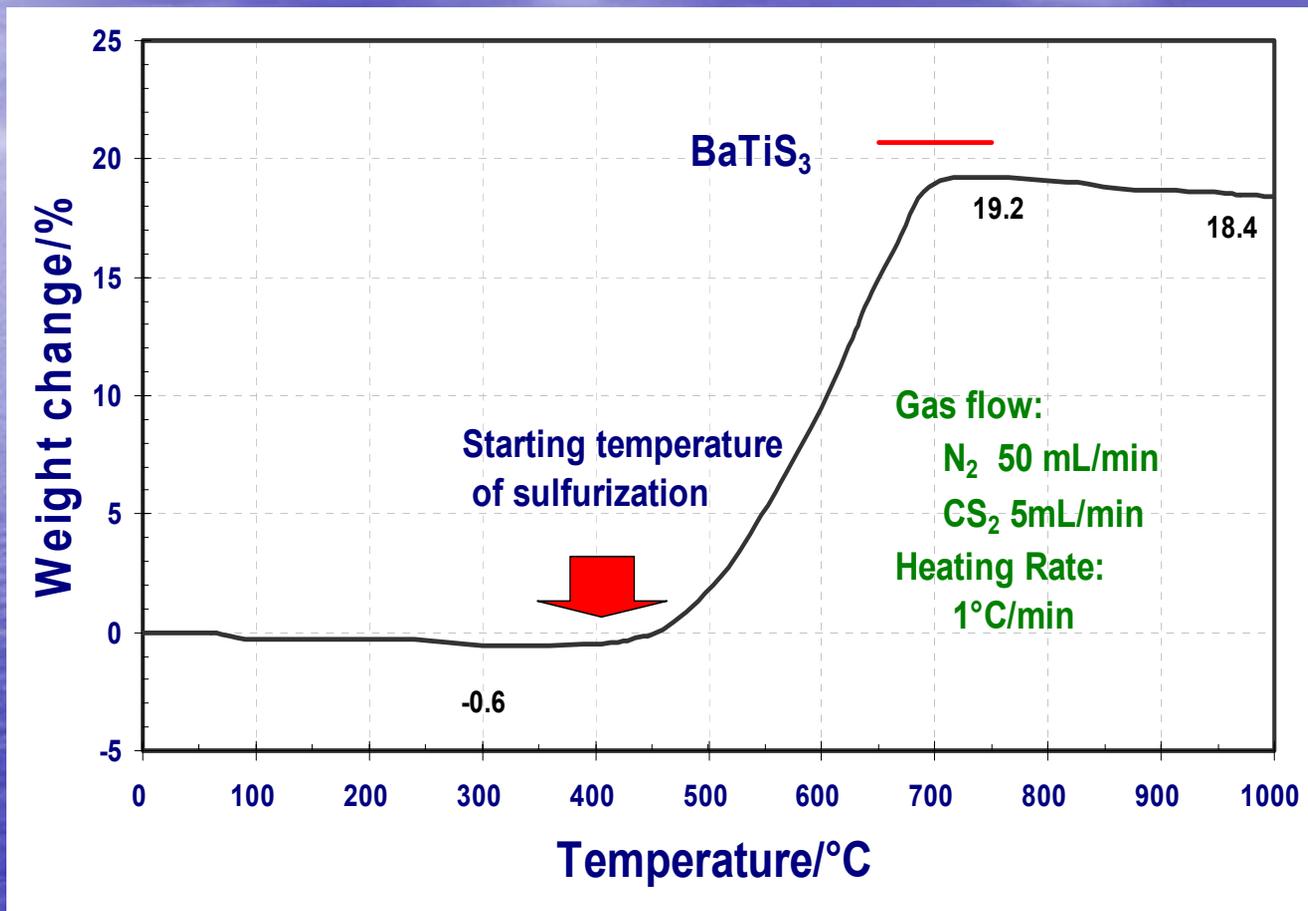
BaTiO₃ particles were obtained by using TIPO and TEA as precursors.

Characteristics:

- Phase: Cubic
- Particle size: 95 nm
- Lattice parameter: 4.0061 Å
- Specific area: 12.42 mg/m²
- H₂O (%): 1.6

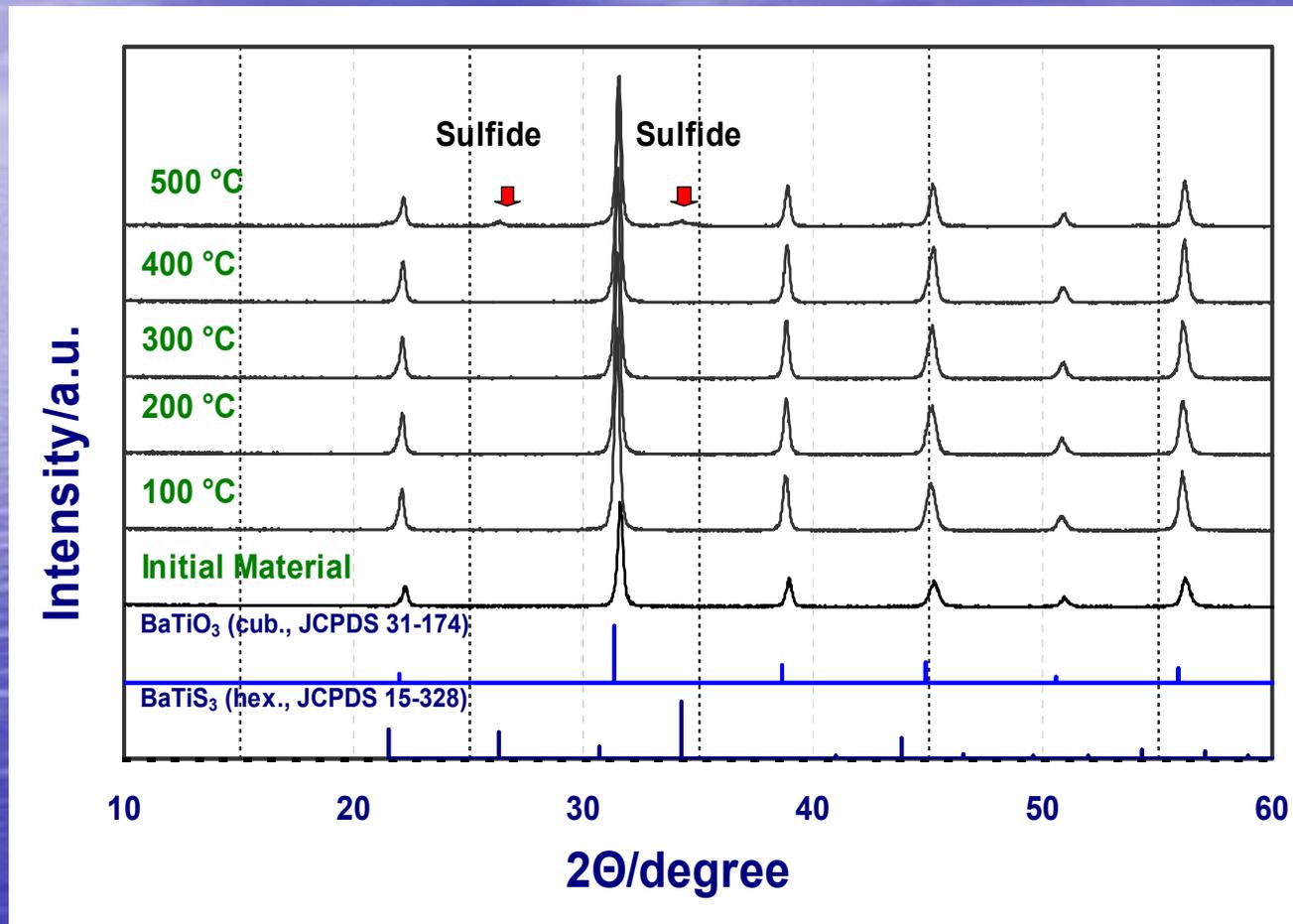
TEM microphotograph of BaTiO₃

Sulfurization behavior of BaTiO₃



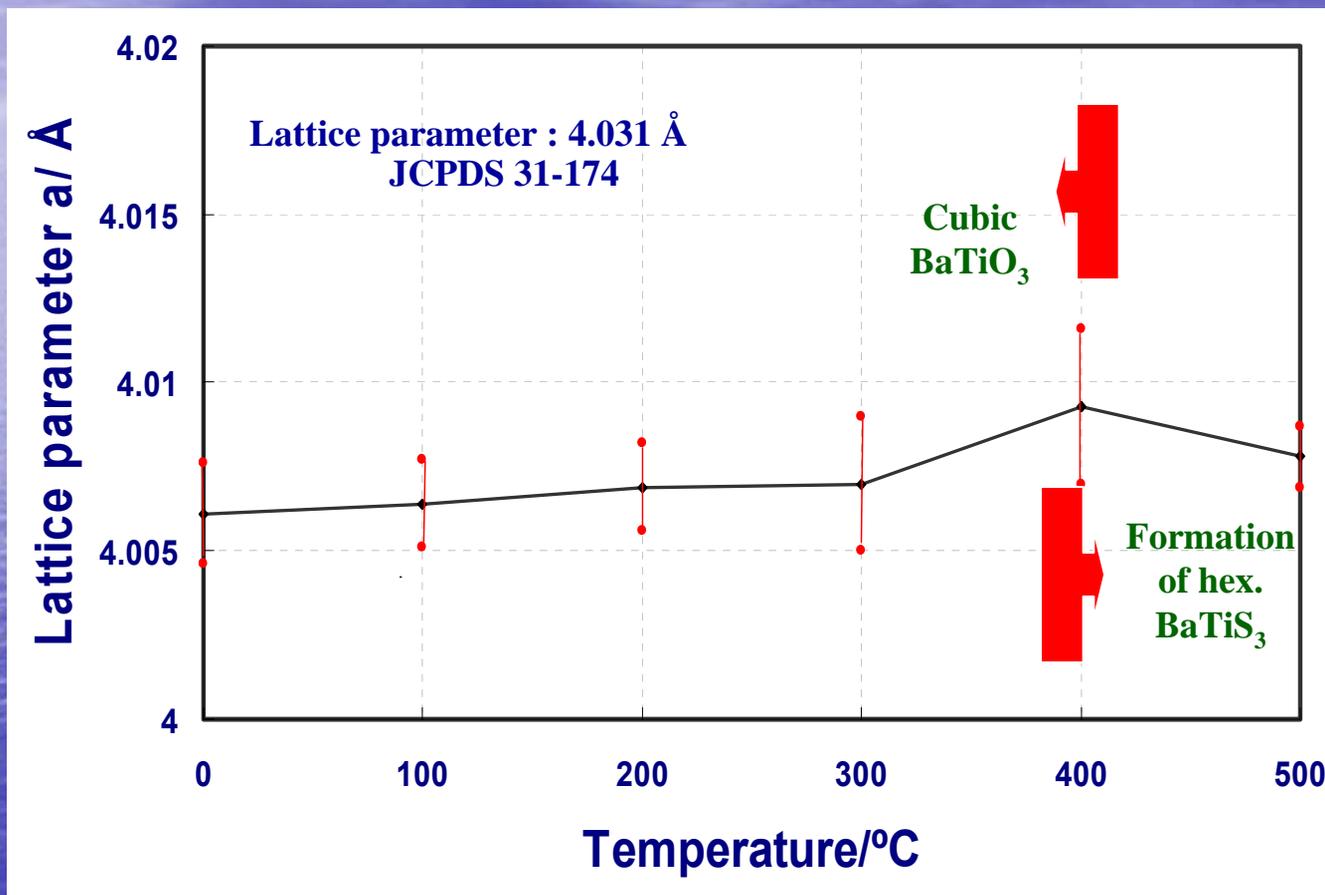
BaTiO₃ reacts slowly with CS₂ at around 400 °C forming BaTiS₃.
Reaction: $\text{BaTiO}_3 + 1.5\text{CS}_2 \rightarrow \text{BaTiS}_3 + 1.5\text{CO}_2$

XRD patterns for partially sulfurized BaTiO_3



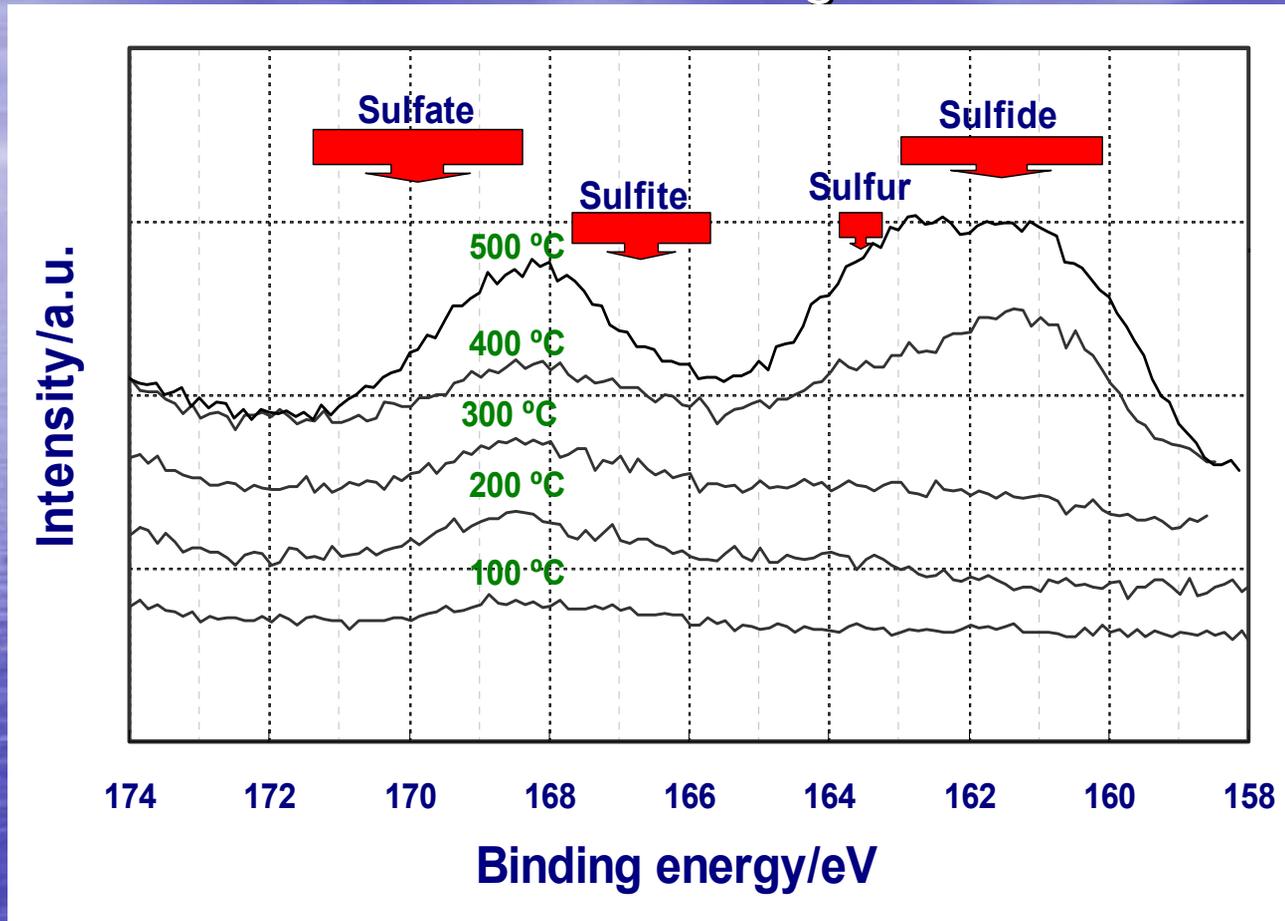
Peaks corresponding to BaTiS_3 appears only when BaTiO_3 is sulfurized at 500 °C

Variation of lattice parameter



Lattice parameter increases with increasing the sulfurization temperature. However, it decreases with formation of sulfide.

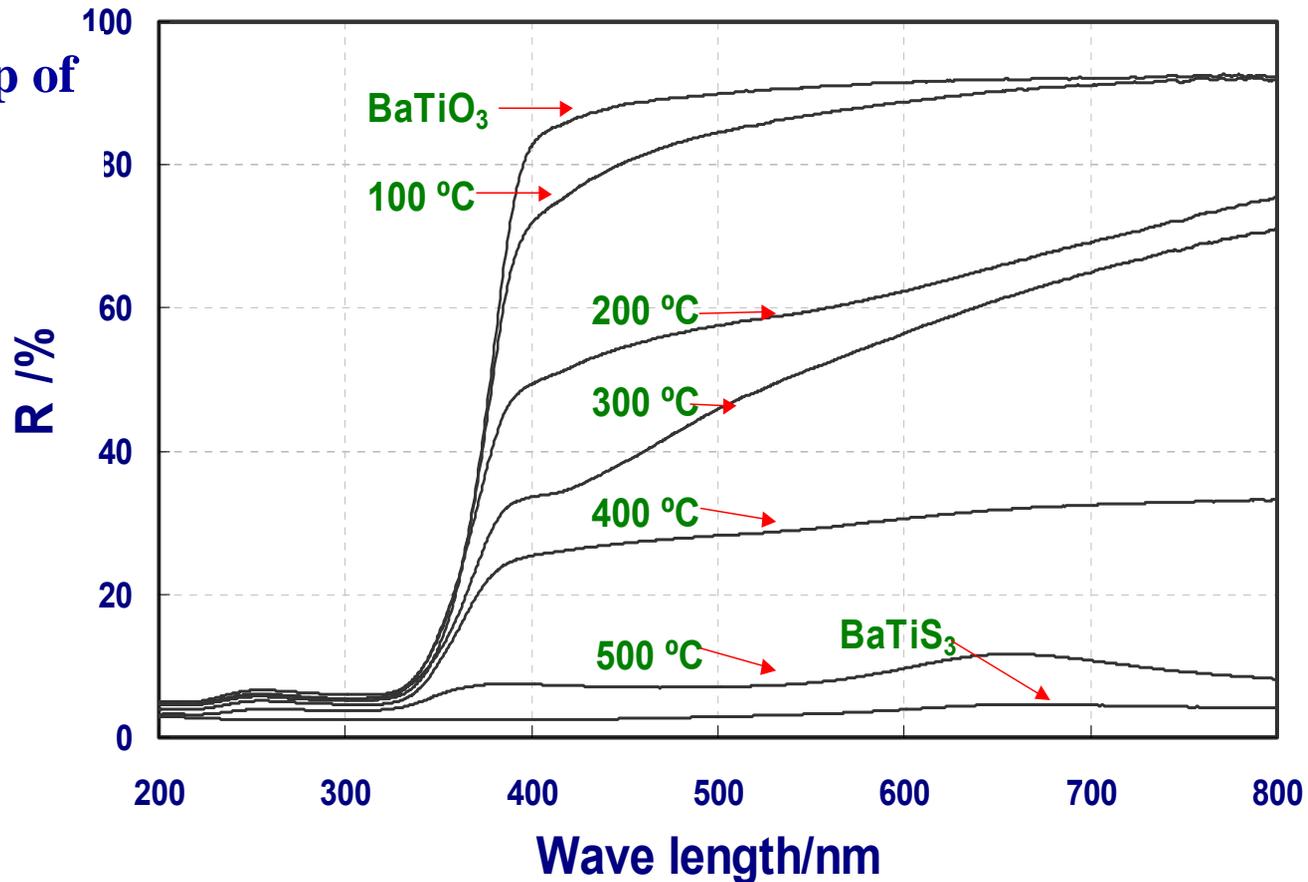
XPS of S2p_{3/2} for partially sulfurized BaTiO₃



From 200 and 500 °C, a peak assigned to sulfide appears at around 161.4 and 160.8 eV whose intensity increases with the temperature.

UV-Vis spectra for partially sulfurized BaTiO₃

Band gap of
BaTiO₃:
378 nm



Increasing the sulfurization temperature, the absorption of visible light increases in sulfurized BaTiO₃ samples.

Conclusions

- Partially sulfurized BaTiO_3 absorbed higher visible light than initial BaTiO_3 sample.
- The absorption increased with increasing the temperature of sulfurization.
- Since sulfide as BaTiS_3 is formed above $400\text{ }^\circ\text{C}$, it is suggested that absorption of visible light is caused by replacement of sulfur by oxygen in the initial BaTiO_3 structure.

今後の展望

- 種々の部分硫化材料の光触媒プロセスへの応用
- 新たなエネルギー資源の創出
- 硫黄消費の新しい形の創出



- 硫黄利用の多角化とエネルギー資源保全