

(株)豊田中央研究所との共同研究

# 部分硫化TiO<sub>2</sub>ナノ粒子の光触媒活性



東北大学多元物質科学研究所

融合システム研究部門

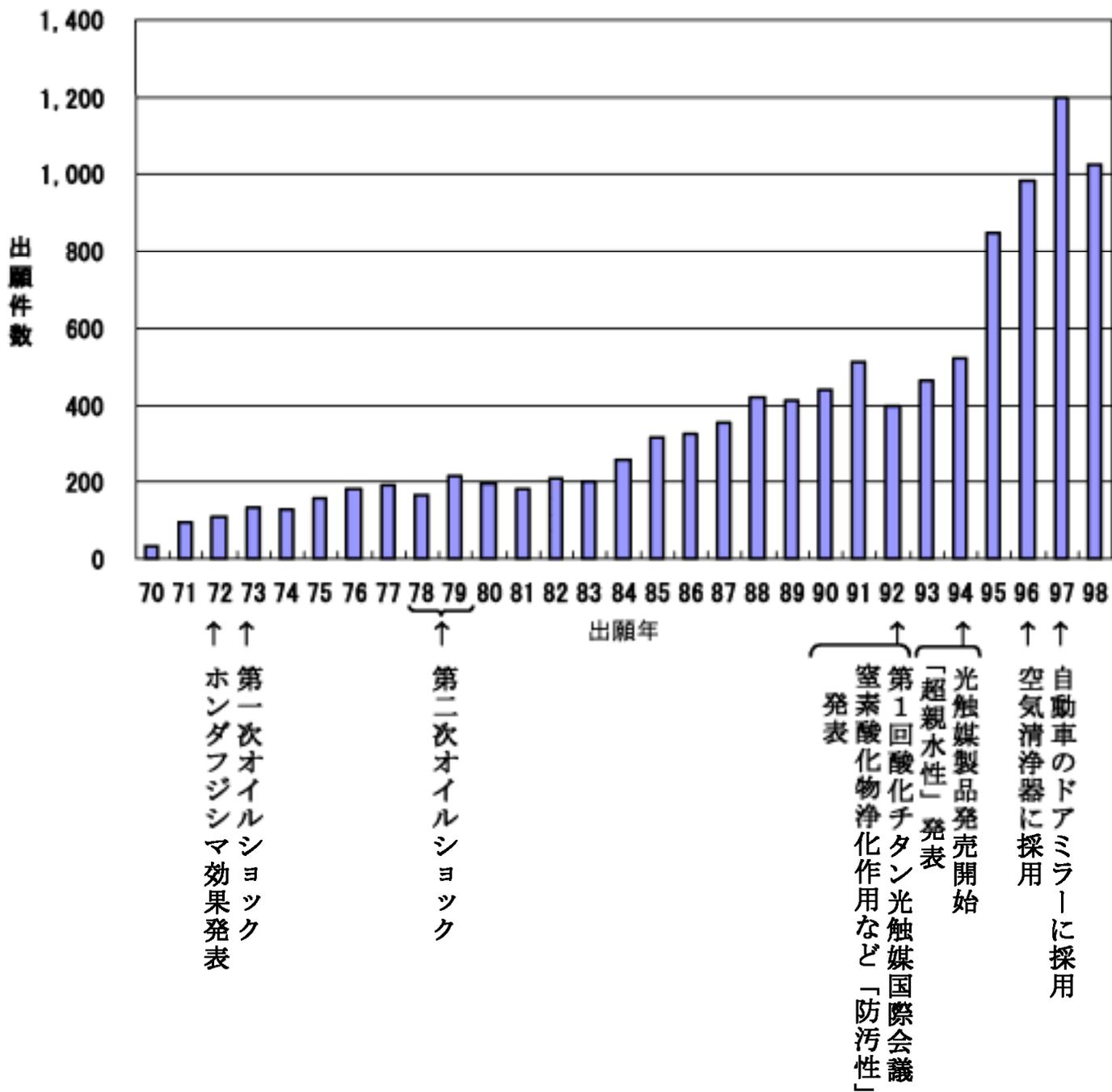
村松 淳司

# 目的

- Ti-O-S可視光動作型光触媒の新規調製法の開発
  - $\text{TiO}_2$ の硫化挙動の解明
  - 最適な部分硫化処理条件の決定
  - 部分硫化 $\text{TiO}_2$ の光触媒活性評価

特許: 含イオウ化合物を用いる低温硫化反応による酸化チタンの部分硫化方法  
(平成15年3月23日出願)

# 光触媒特許件数の推移



# 光触媒特許数(物質別)

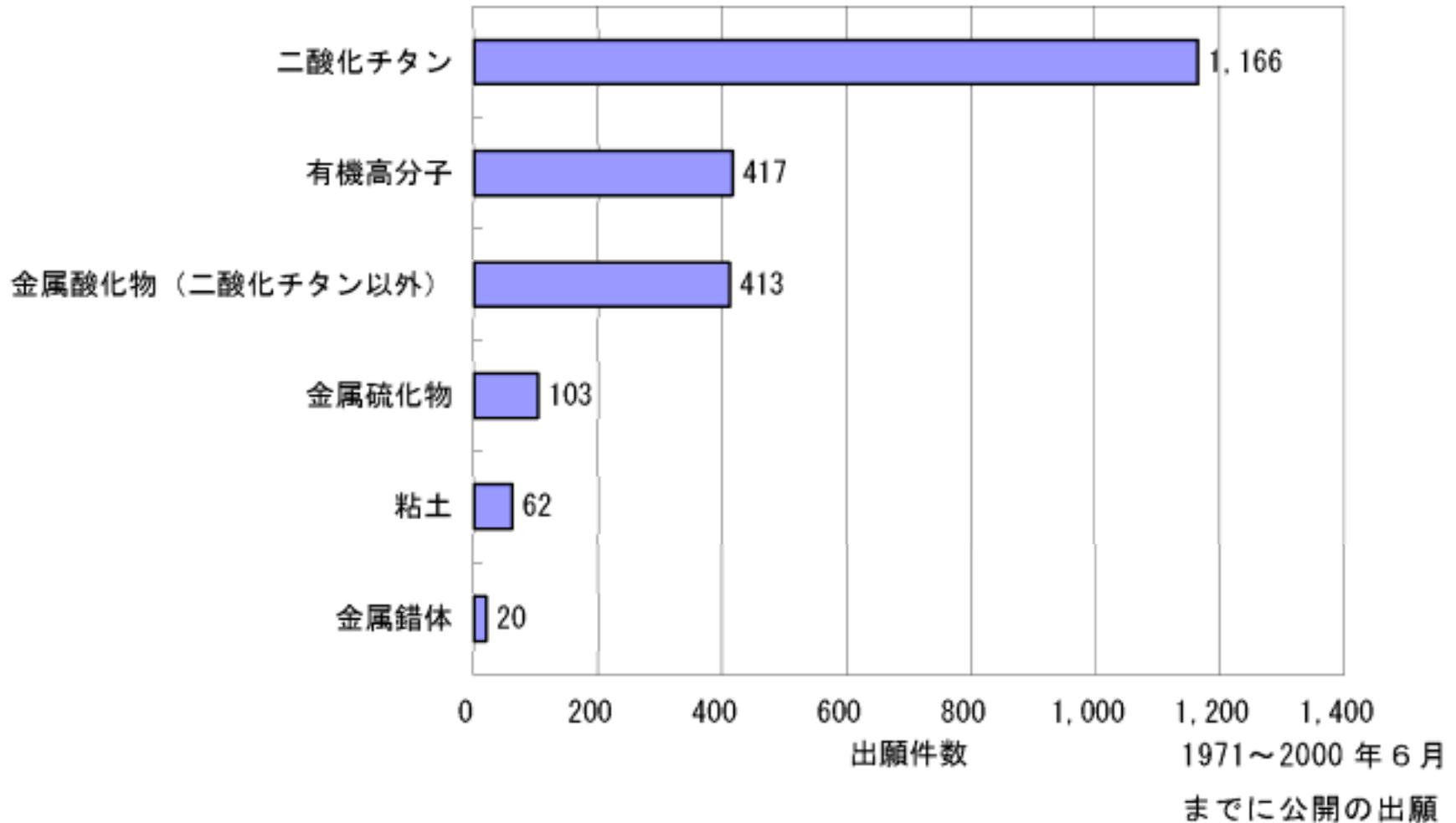
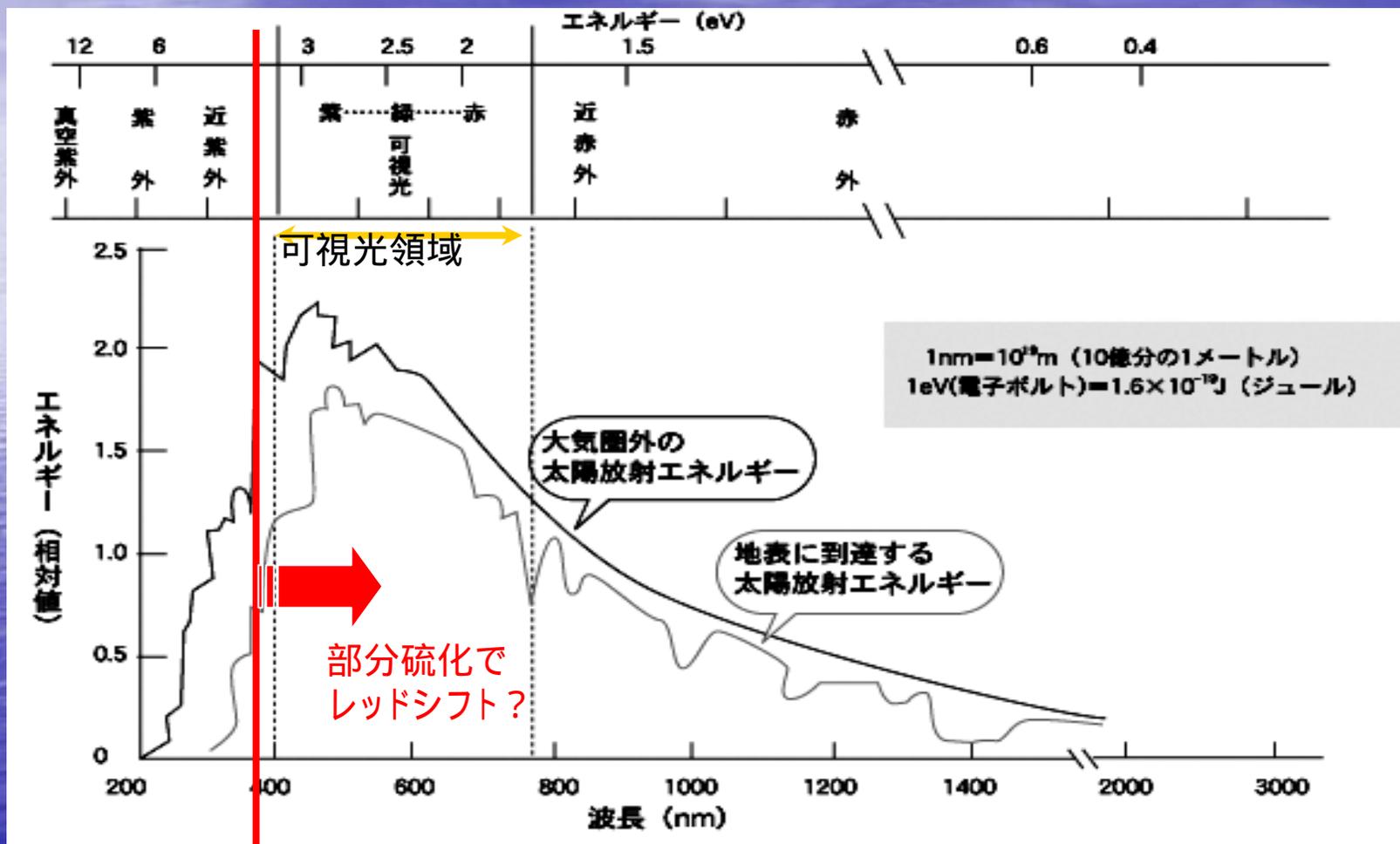


表 1 金属酸化物半導体

半導体	バンドギャップ	半導体	バンドギャップ
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	2.2	$\text{TiO}_2(\text{rutile})$	3.0
$\text{Cu}_2\text{O}$	2.2	$\text{TiO}_2(\text{anatase})$	3.2
$\text{In}_2\text{O}_3$	2.5	$\text{SrTiO}_3$	3.2
$\text{WO}_3$	2.7	$\text{ZnO}$	<3.3
$\text{Fe}_2\text{TiO}_3$	<2.8	$\text{BaTiO}_3$	3.3
$\text{PbO}$	2.8	$\text{CaTiO}_3$	3.4
$\text{V}_2\text{O}_5$	2.8	$\text{KTaO}_3$	3.5
$\text{FeTiO}_3$	2.8	$\text{SnO}_2$	3.6
$\text{Bi}_2\text{O}_3$	2.8	$\text{ZrO}_2$	5.0
$\text{Nb}_2\text{O}_3$	3.0		

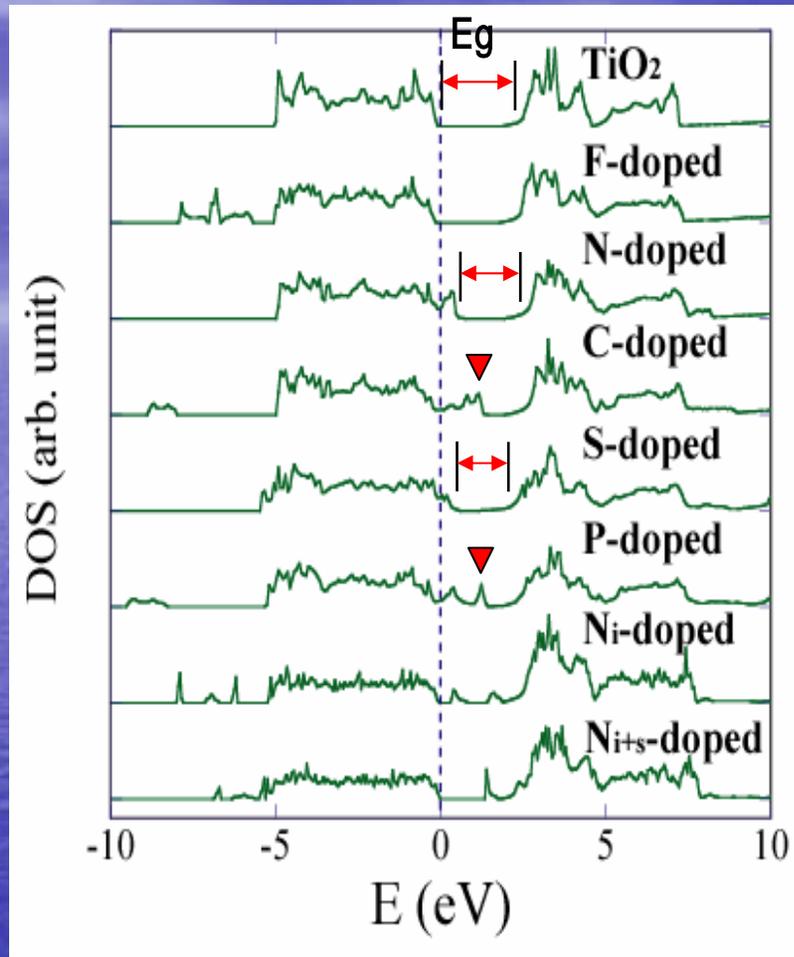
# 太陽光とTiO<sub>2</sub>



TiO<sub>2</sub>アナターズ  
バンドギャップ

# ヘテロ原子の導入

- Photocatalytic activity of NO<sub>x</sub>-doped TiO<sub>2</sub> in the visible light region
  - Shinri Sato (Research Institute for Catalysis, Hokkaido University, Sapporo 060, Japan)
    - Chemical Physics Letters
    - Volume 123, Issues 1-2 , 3 January 1986, Pages 126-128
- レーザーアブレーション法によるチタン酸化物薄膜の作製と硫化処理
  - 東北大 佐藤修彰・荒田 研・村松淳司・松原英一郎
    - 資源・素材2001(札幌) 平成12年9月25日, PD - 1
- 豊田中央研究所のグループ
  - 窒素をドーブすることによる可視光化を実現
  - 硫黄ドーブ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TiO<sub>2</sub>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).



## ドーパ・チタニアの電子状態

- 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 ( $\text{TiS}_2$ ) 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

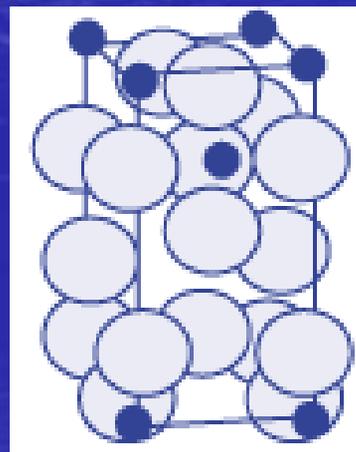
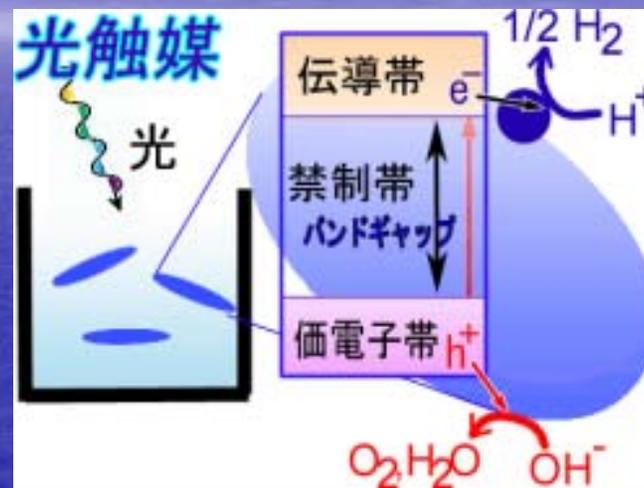
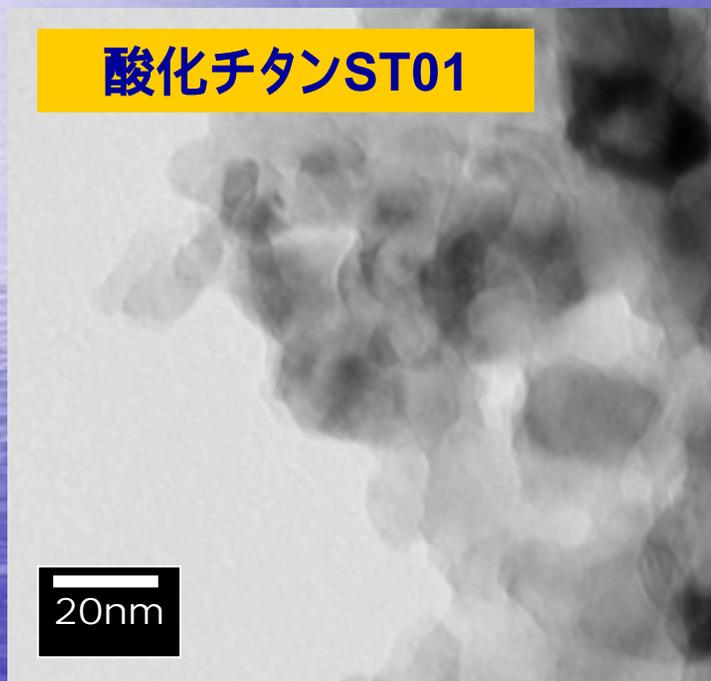
# TiO<sub>2</sub>の部分硫化

- 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TiO<sub>2</sub> - ST01

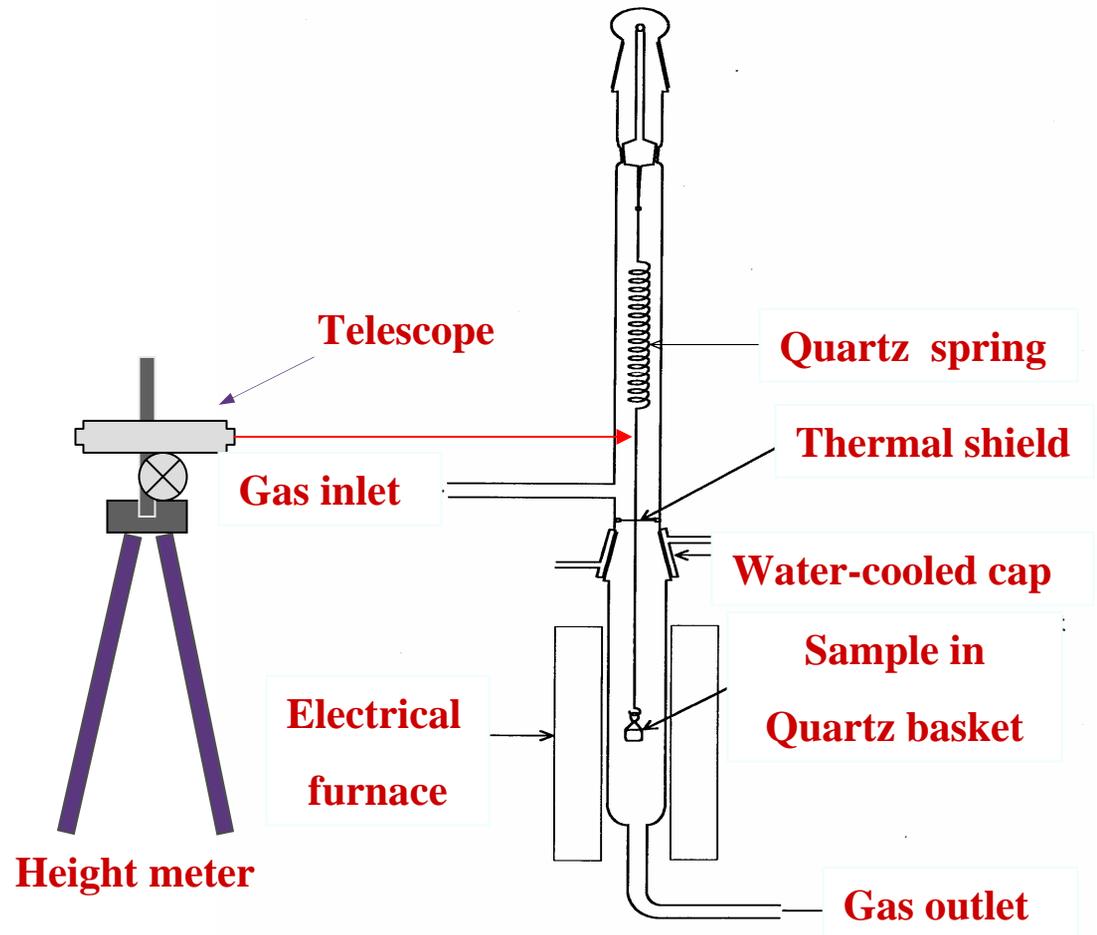
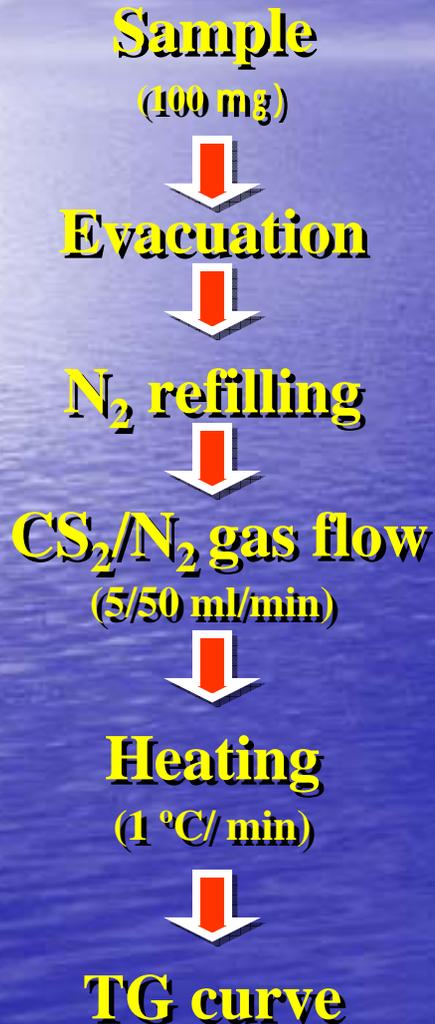


アナターズ構造

# Materials

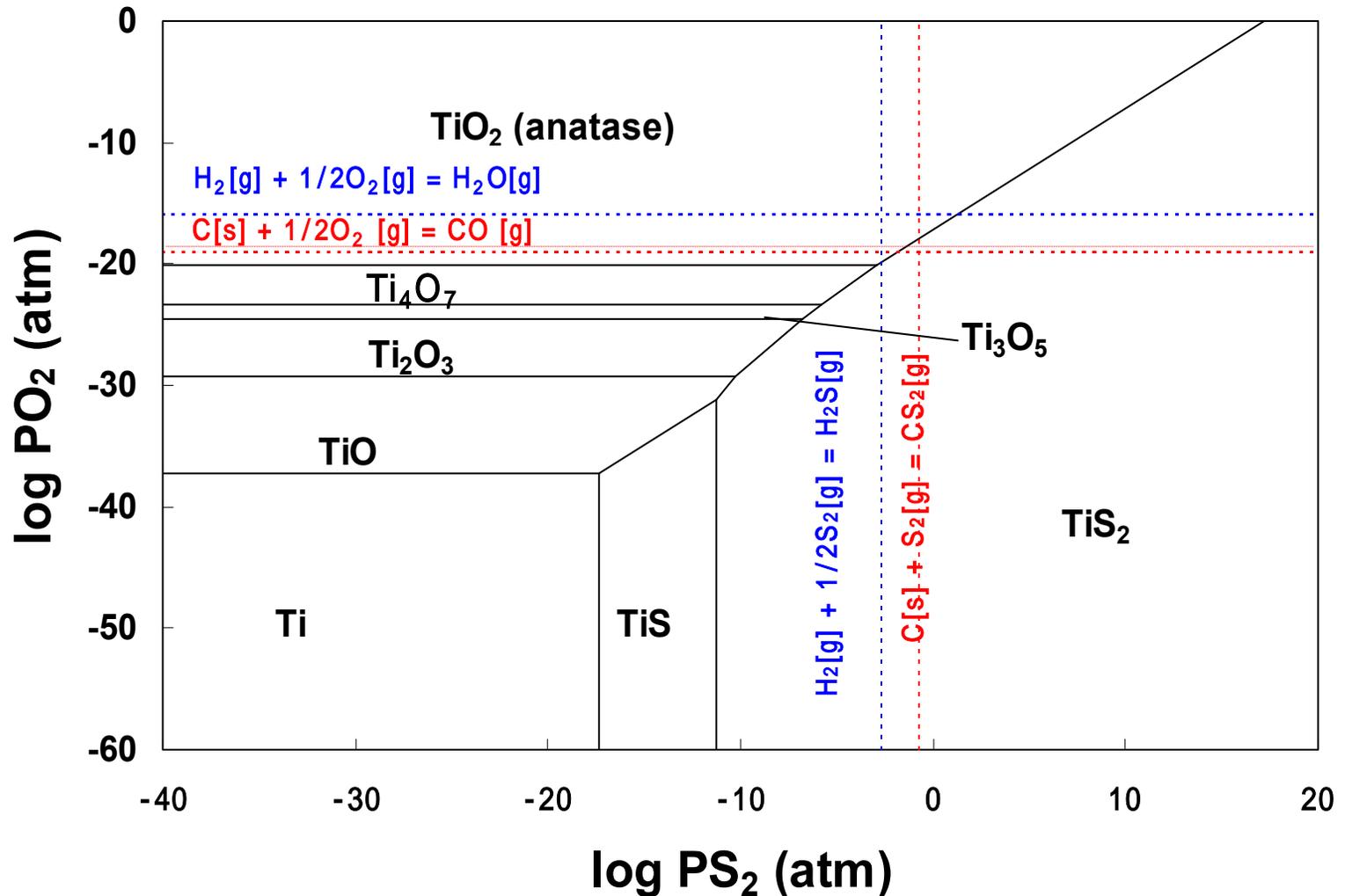
- $\text{TiO}_2$  nanoparticles (ST01, Ishihara Ind.) were used as received or after dried at  $110^\circ\text{C}$ .
- Anatase type  $\text{TiO}_2$  was obtained from Wako Pure Chemical Co. Ltd.
- Rutile type  $\text{TiO}_2$  was prepared by heating anatase particles at  $900^\circ\text{C}$ .
- $\text{Ti}(\text{OH})_4$  was prepared by mixing of titanium tetra iso-propoxide with distilled water in a proportion of 1:5.

# TG法による硫化反応解析

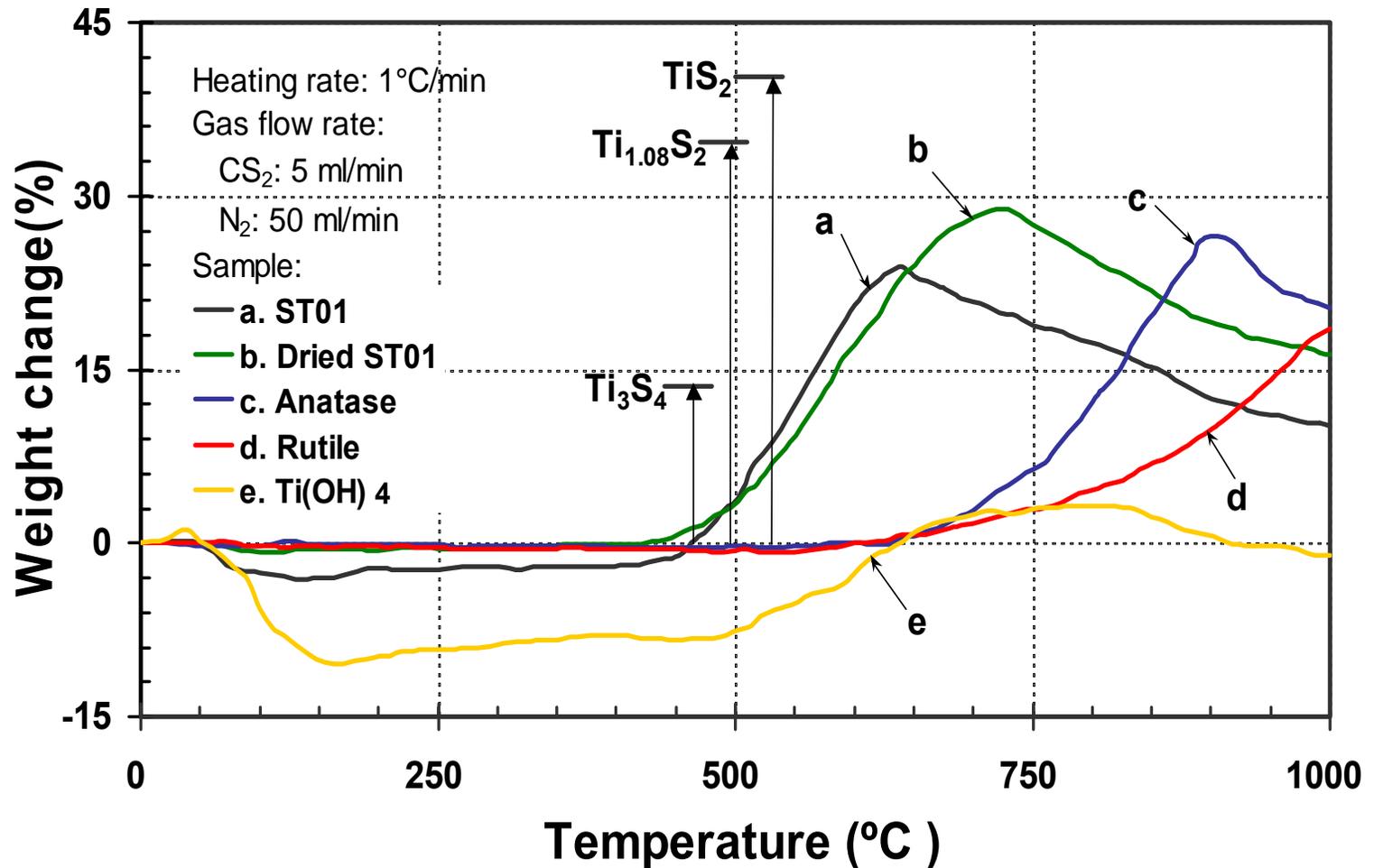


**Schematic drawing of thermobalance**

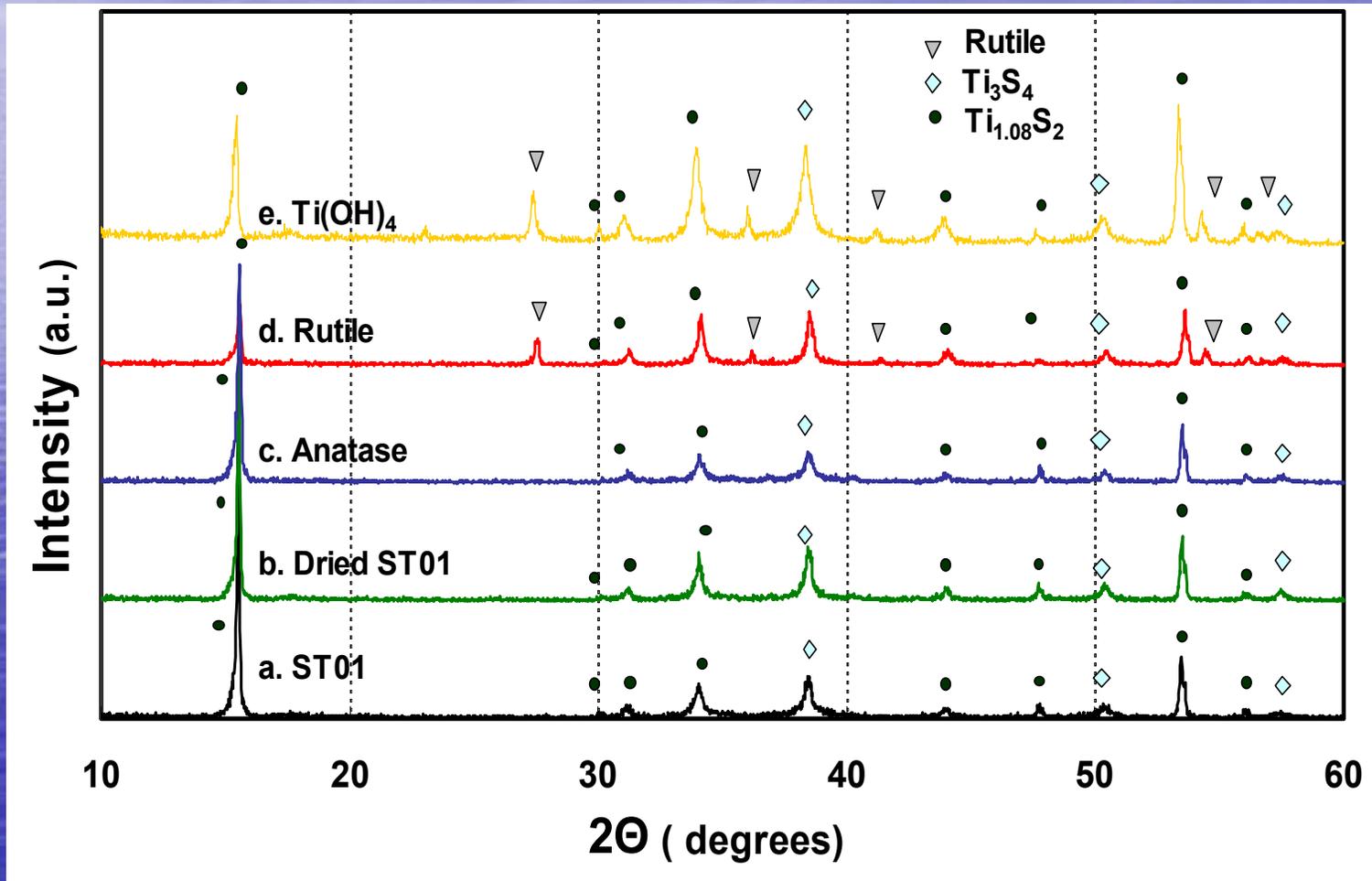
# Potential diagram of the Ti-S<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> system at 1200K



# TG curves of sulfurization of TiO<sub>2</sub> powders with CS<sub>2</sub>



# XRD patterns of sulfurized $\text{TiO}_2$ powders



# Reactions

## Sulfurization



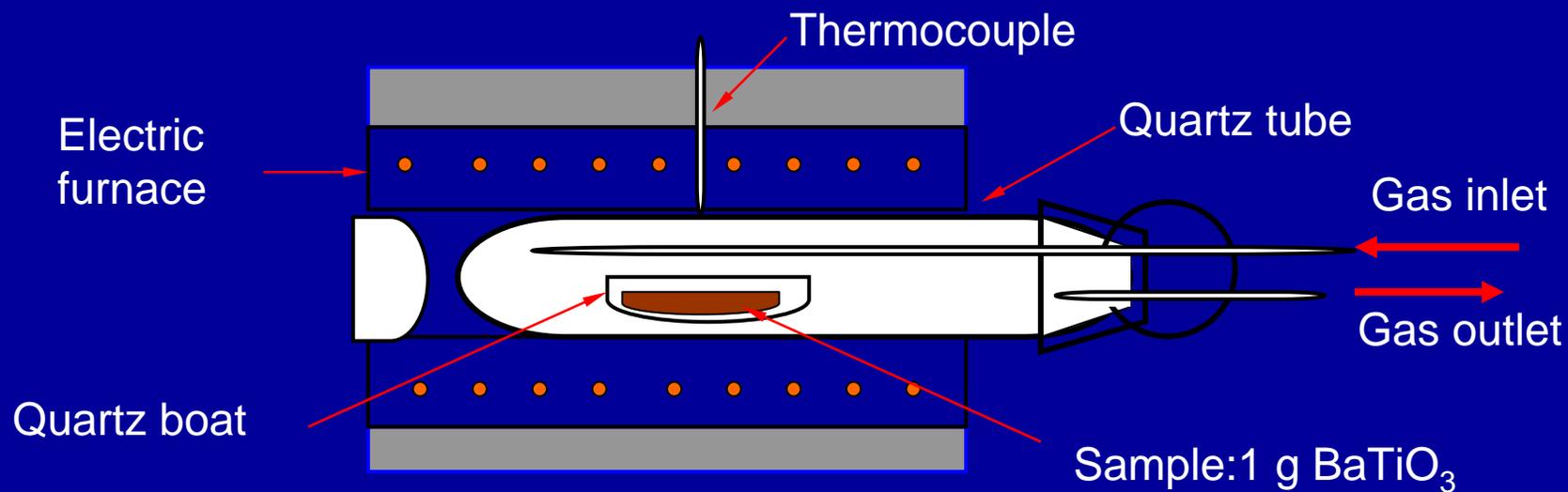
## Decomposition



## Dehydration

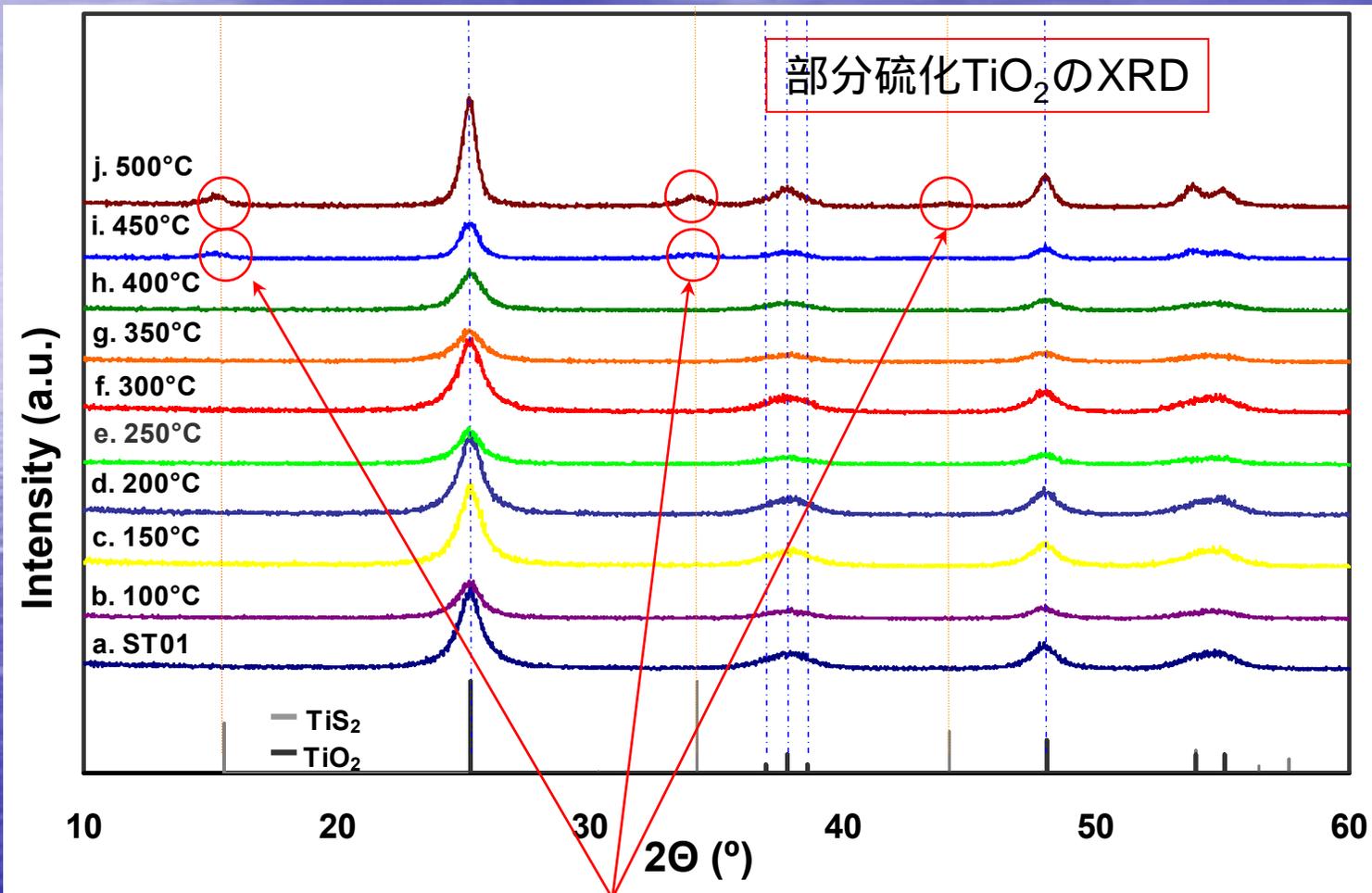


# TiO<sub>2</sub>-ST01の部分硫化



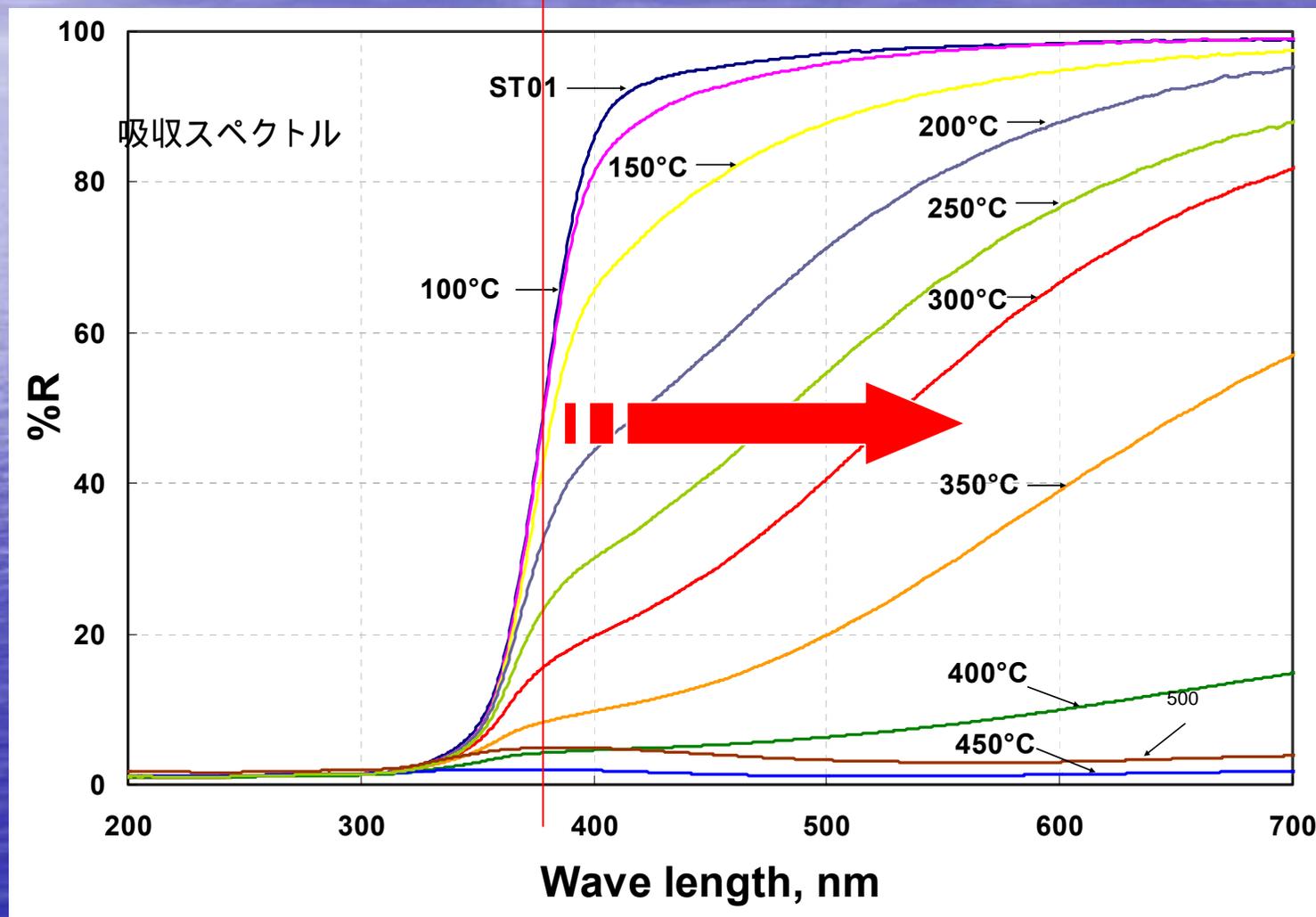
Schematic drawing of reaction tube

# 部分硫化処理



硫化温度を450 以上にすると、TiS<sub>2</sub>(二硫化チタン)が生成してしまう

# 部分硫化TiO<sub>2</sub>の吸収スペクトル



# 各処理温度において得られたTiO<sub>2</sub>試料の外観・結晶構造・光触媒性能

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 <sub>2</sub> (a)のみ	505	4.0
100	白色	TiO <sub>2</sub> (a)のみ	745	8.4
150	白色	TiO <sub>2</sub> (a)のみ	780	6.8
200	ベージュ	TiO <sub>2</sub> (a)のみ	743	8.8
250	薄茶色	TiO <sub>2</sub> (a)のみ	833	9.5
300	薄茶色	TiO <sub>2</sub> (a)のみ	637	8.5
350	黄土色	TiO <sub>2</sub> (a)のみ	516	4.3
400	焦茶色	TiO <sub>2</sub> (a)のみ	595	0.0
450	黒色	TiO <sub>2</sub> (a) + TiS <sub>2</sub>	93	0.0
500	黒色	TiO <sub>2</sub> (a) + TiS <sub>2</sub>	109	0.0



TiO<sub>2</sub>(a)は、アナターゼ型酸化チタンを表わす。  
 光触媒性能とは、アセトアルデヒドガス分解でのCO<sub>2</sub>生成速度(ppm/h)である。

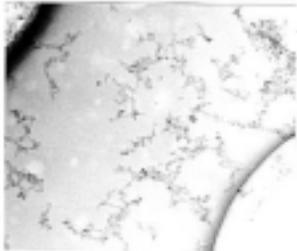
# 要約

- 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。(特許出願済)

# 今後の予定

- よく定義された $\text{TiO}_2$ ナノ粒子の部分硫化
- $\text{Ti-O-N}$ にさらに $\text{S}$ をコドープして $\text{Ti-O-N-S}$ を作製
- $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ の部分硫化と光触媒活性評価

(a) pH=1.01



(b) 5.11



(c) 7.70



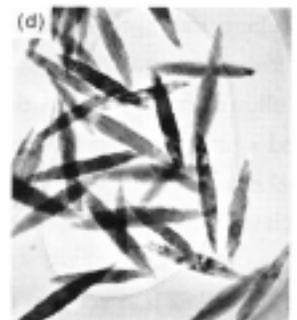
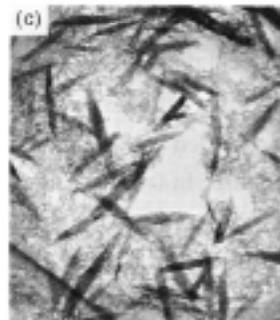
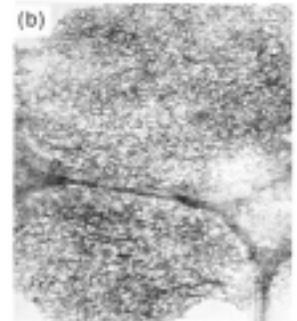
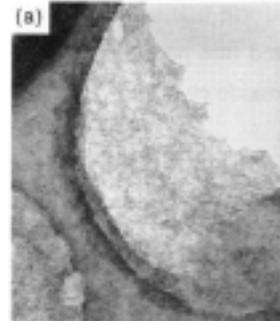
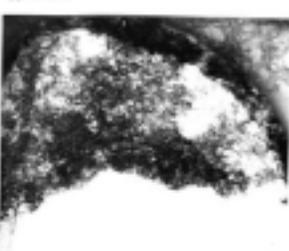
(d) 9.88



(e) 11.50



(f) 12.90



ゲルゾル法合成チタニアナノ粒子

200 nm

0.2  $\mu\text{m}$