

研究室紹介



教授: 村松淳司



助手: 山本勝俊



助手: 高橋英志



助手: 蟹江澄志

多元物質科学研究所

素材工学研究棟3号館

多元ナノ材料研究センター

(HyNaMセンター)

ハイブリッドナノ粒子研究部

村松研究室・紹介

P. D.

君島 堅一

研究留学生

Salomon Eduardo Borjas Garcia

大学院生

砂川 洋二

柿本 一利

吉永 勝己

酒井 洋

小野寺 麻衣子

佐々木 将寿

学部学生

小西 範和

佐山 公一

畑山 峻

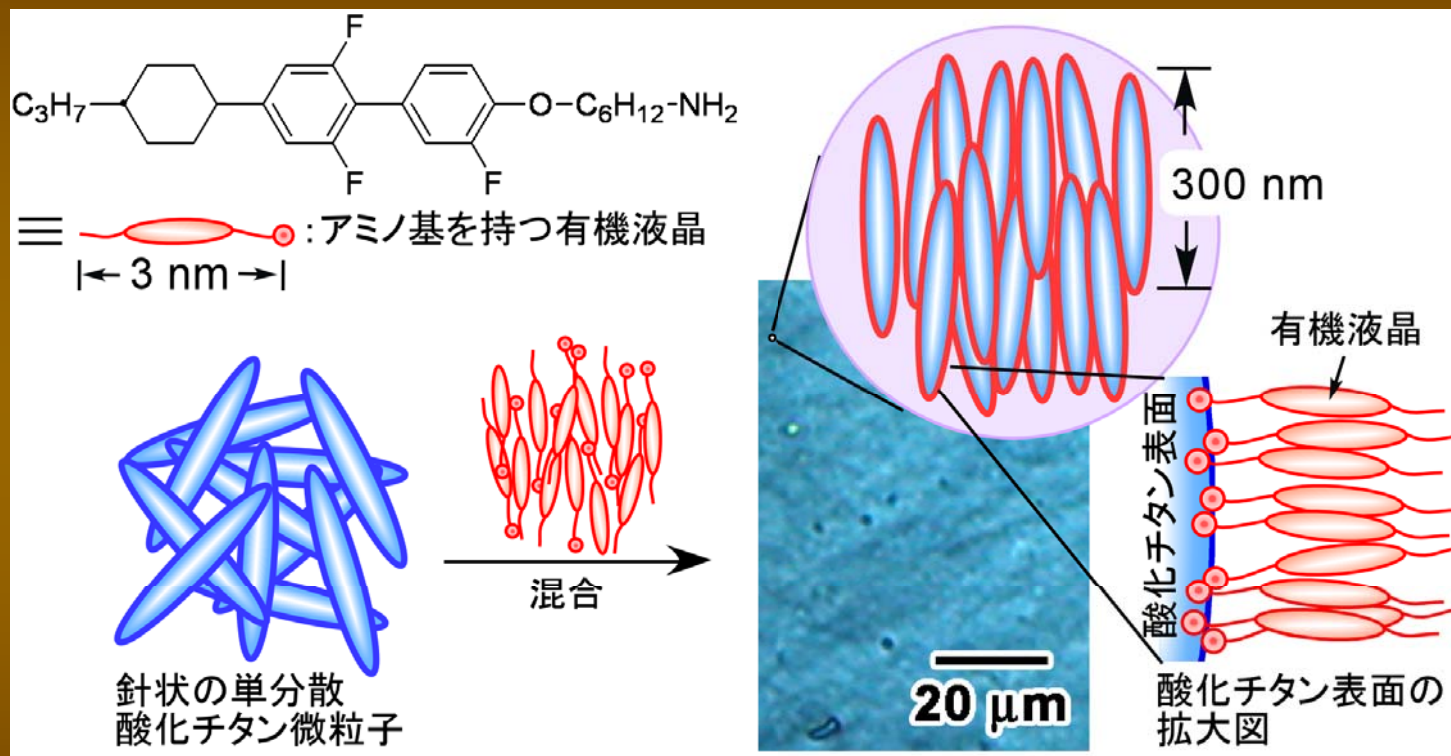
キーワード

- 光触媒（可視光応答）
- ナノコンポジット
- ハイブリッドナノ粒子
- 有機—無機ハイブリッド
- ナノ粒子触媒

研究例： タイトル

- 有機—無機ハイブリッド材料合成による新規磁性材料の開発
- 有機—無機ハイブリッド液晶の合成と制御
- 液相還元選択析出法によるNi-TiO₂, Pt-TiO₂ナノコンポジット粒子の合成と生成機構解明
- チタニアナノ粒子の部分硫化による光触媒の可視光動作化
- BaTiO₃, SrTiO₃, BaZrO₃ナノ粒子の部分硫化による光触媒の可視光動作化
- レーザーアブレーションによる素材表面のナノヘテロ構造制御と新規光機能材料の創製
- 気相法による新たな金属ナノ構造体の創製
- 鉄酸化物ナノ構造体の成長メカニズムの解明

有機物・無機物の異方的形状の融合



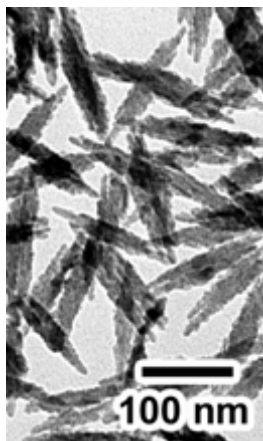
K. Kanie and T. Sugimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 10518 (2003).

- 単分散チタニア微粒子とアミノ基を有する液晶性分子のハイブリッド
- 微粒子にバルク状態での流動性・配向性などの動的性質を付与

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子とリン酸基を有する有機液晶とのハイブリッド化

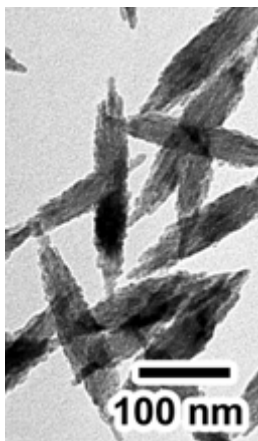
● 様々な形状を有する $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子の TEM 写真

● H1

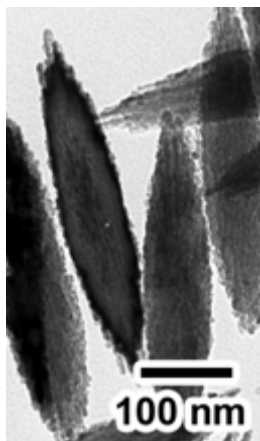


単分散スピンドル状：c-軸方向に成長

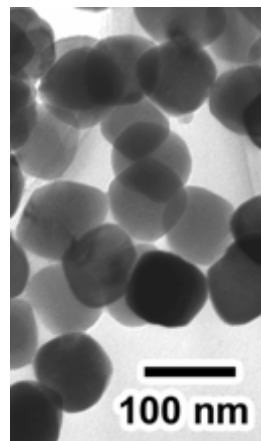
● H2



● H3

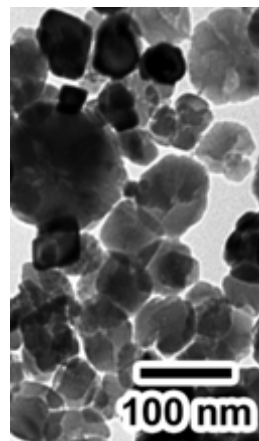


● H4



単分散立方体

● H5



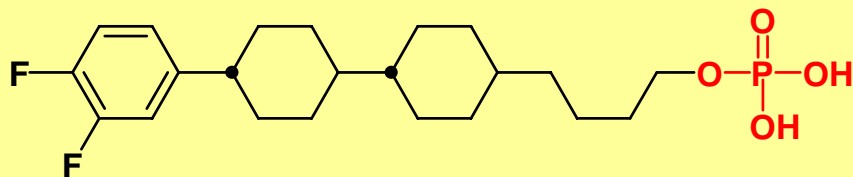
多分散立方体

● H6

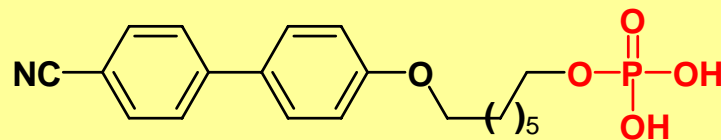


六角平盤状：c-軸に垂直方向に成長

● リン酸基を有するサーモトロピック液晶性有機分子



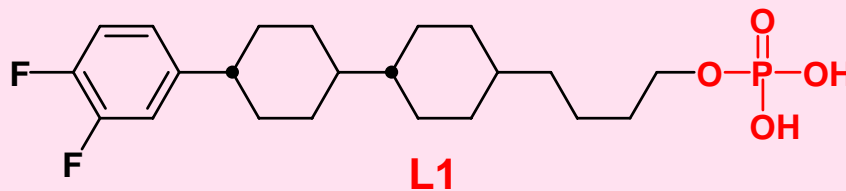
L1: G -34 M 77 Col 129 S_A 193 N 194 Iso



L2: G -4 M 57 S_A 146 Iso

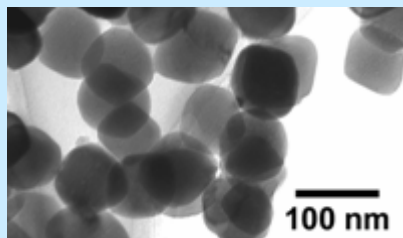
α -Fe₂O₃ 粒子 H1-H6 と有機液晶性分子 L1 とのハイブリッド化

● リン酸基を有する有機液晶性分子

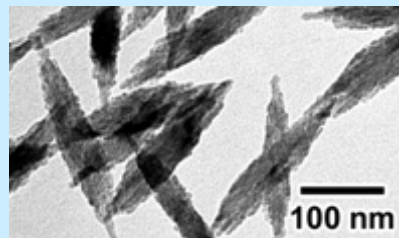


面特異的吸着によるハイブリッド化

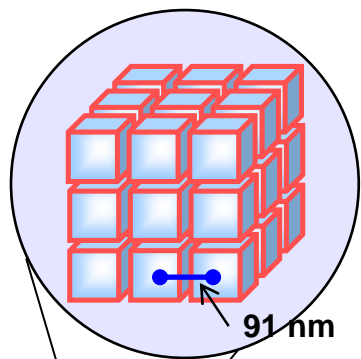
● 単分散 α -Fe₂O₃ 微粒子



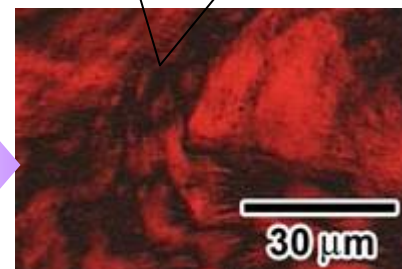
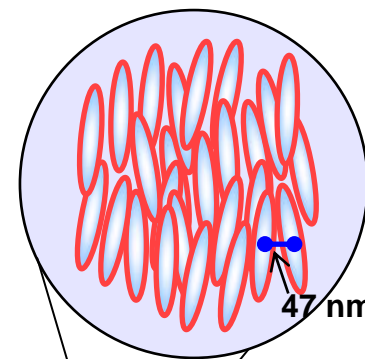
H4



H2



サーモトロピック
キュービック相

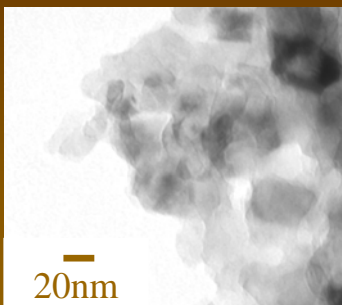


サーモトロピック
ネマチック相

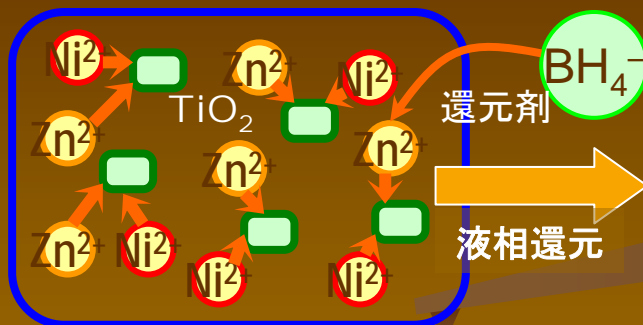
—有機無機ハイブリッド液晶化の鍵—

- 用いる無機微粒子の特徴的な形状と優れた単分散性
- 有機液晶メソゲンの選択と微粒子表面に対して高い吸着性を示す官能基の導入

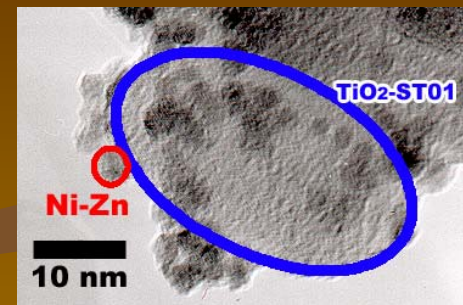
液相還元選択析出法によるNiZn-TiO₂ナノコンポジットの合成



酸化チタンST01



有機溶媒中、ST01上に選択吸着

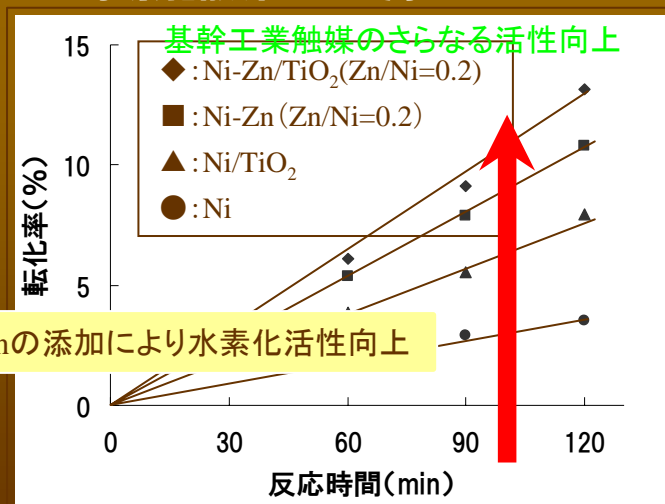


NiZn-TiO₂ナノコンポジット

- ★単独では還元されないZnもNiにより還元
- ★NiZn複合ナノ粒子+TiO₂ナノ粒子の組合せによるナノコンポジットの誕生

応用

水素化触媒への応用



TiO₂を用いることによりNiZnナノ粒子の分散度が向上し水素化活性が向上

新触媒調製法(当研究室で開発) 液相還元選択析出法とは

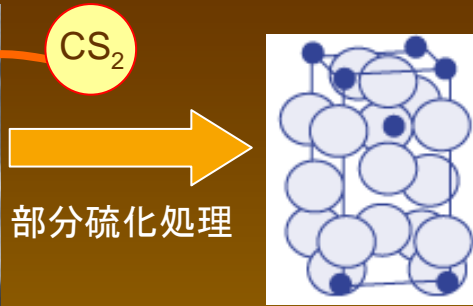
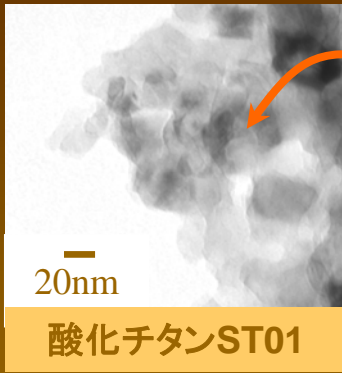
溶液中の錯体を担体(TiO₂)に飽和吸着させ、還元剤を用いてその場(in situ)で金属を担持する方法。常温でも金属ナノ粒子が得られる。

特徴

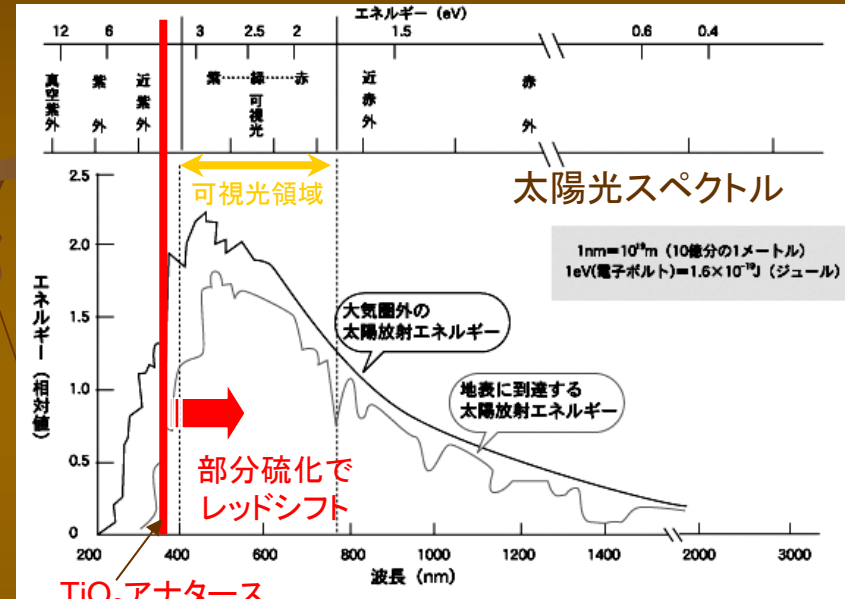
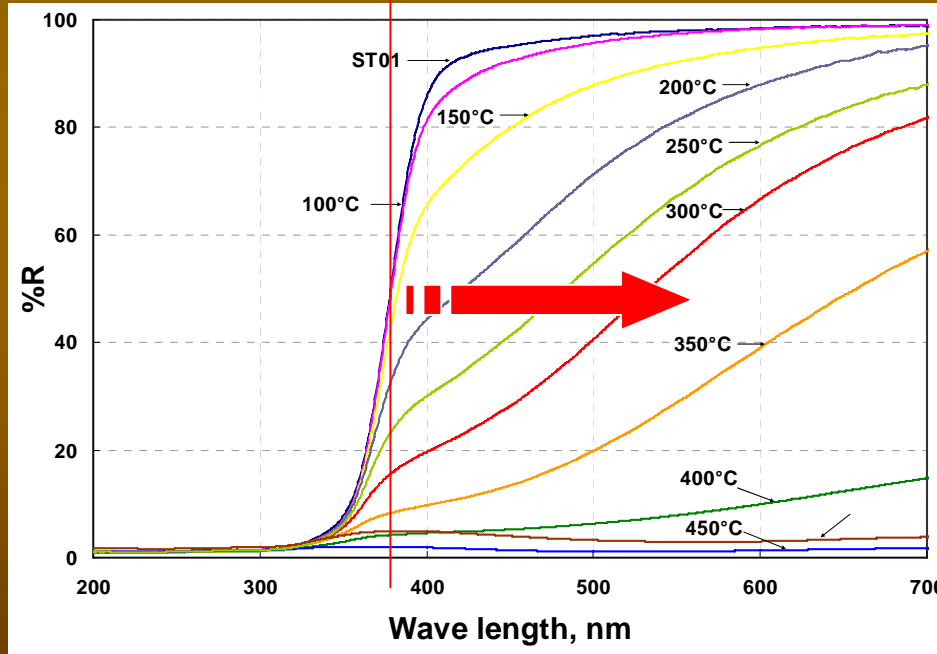
- ・ナノ粒子が凝集せず、高分散状態を維持
- ・被覆率=20~30%→高担持率
- ・下地との強い化学結合→高安定性

TiO₂ナノ粒子の部分硫化による可視光応答性光触媒の開発

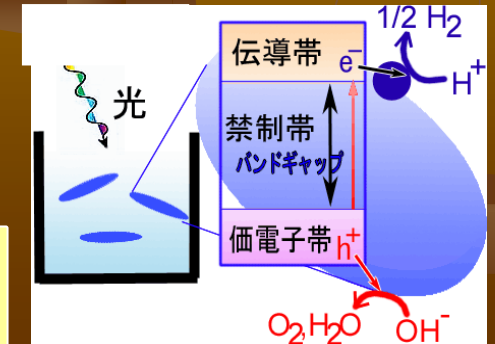
豊田中央研究所との共同開発研究



アナターズ構造を保ったまま、
構造中の酸素をイオウに置換

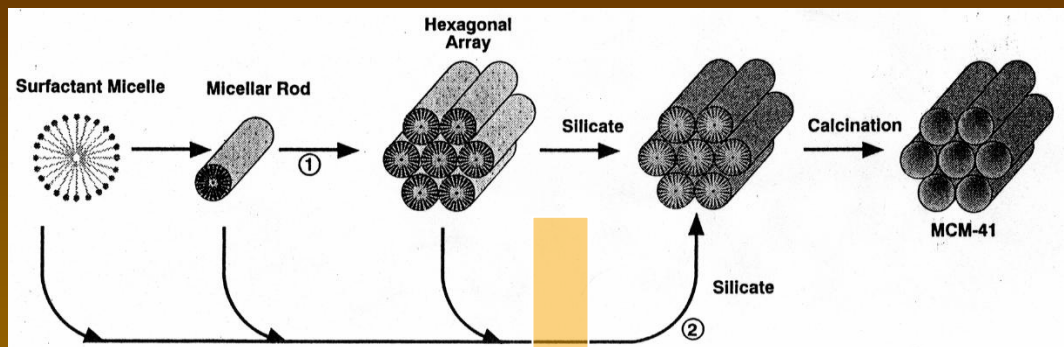


硫化温度の上昇と共に、レッドシフトが見られ、可視光領域に吸収が得られた



可視光応答性光触媒の誕生!

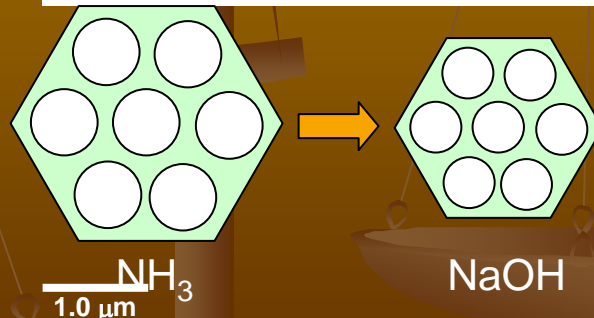
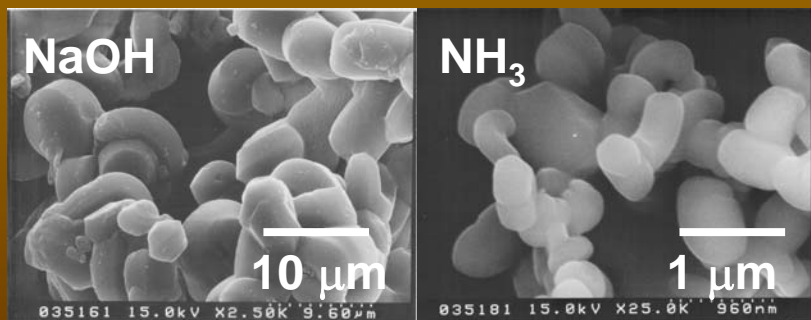
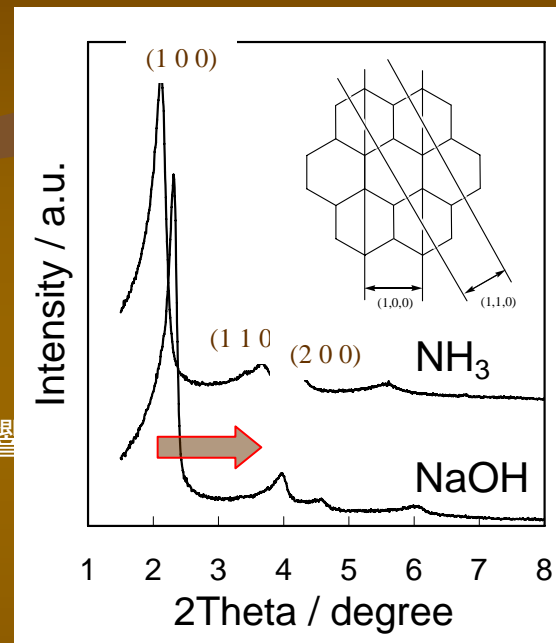
メソポーラスシリカMCM-41の粒径、細孔径制御



合成時に用いるアルカリ源が変わるだけで生成物の物性が大きく変化する

粒子径への影響

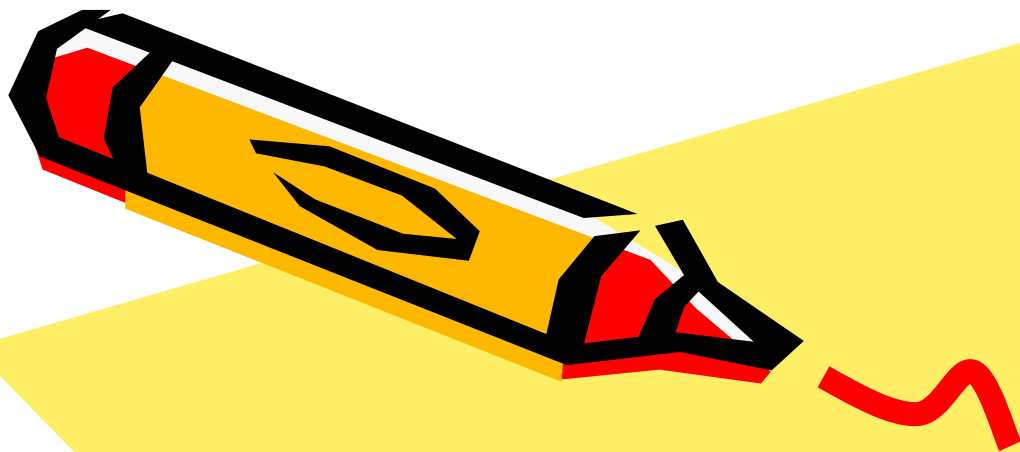
細孔径への影響



用いるアルカリ源により、生成するMCM-41粒子のサイズは10倍も違う

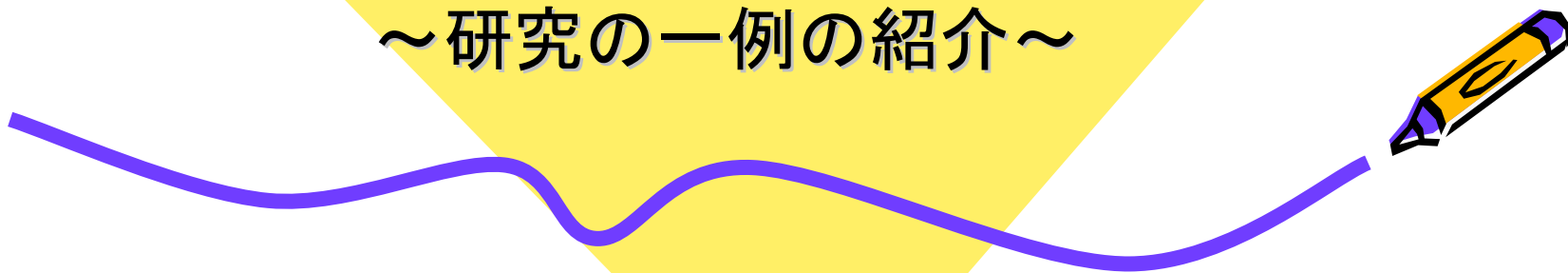
→ 粒子径の制御

同じ型剤でもアルカリ源によりメソ細孔径が変化する → 細孔径制御

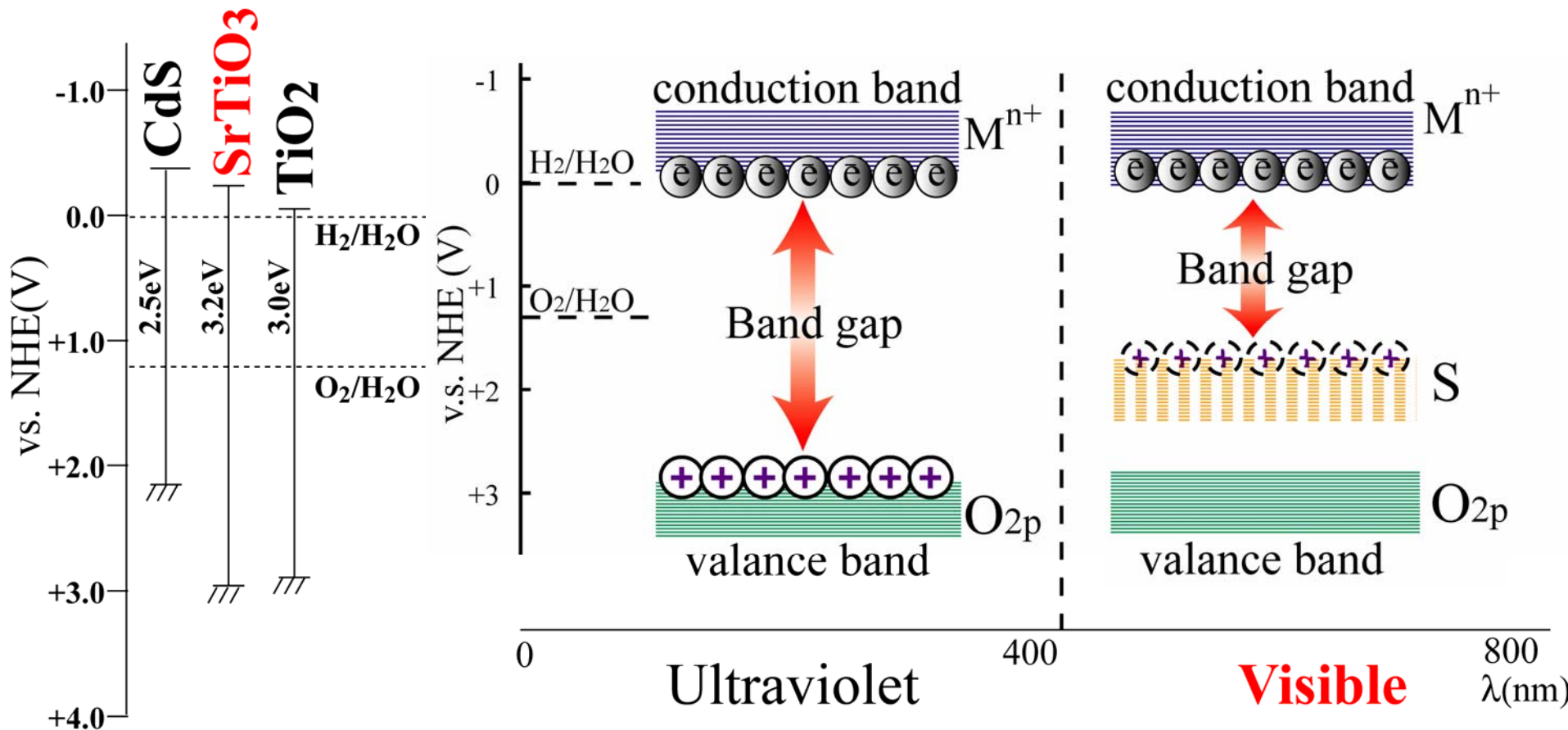


部分硫化した BaTiO_3 及び SrTiO_3 の光触媒特性評価

～研究の一例の紹介～



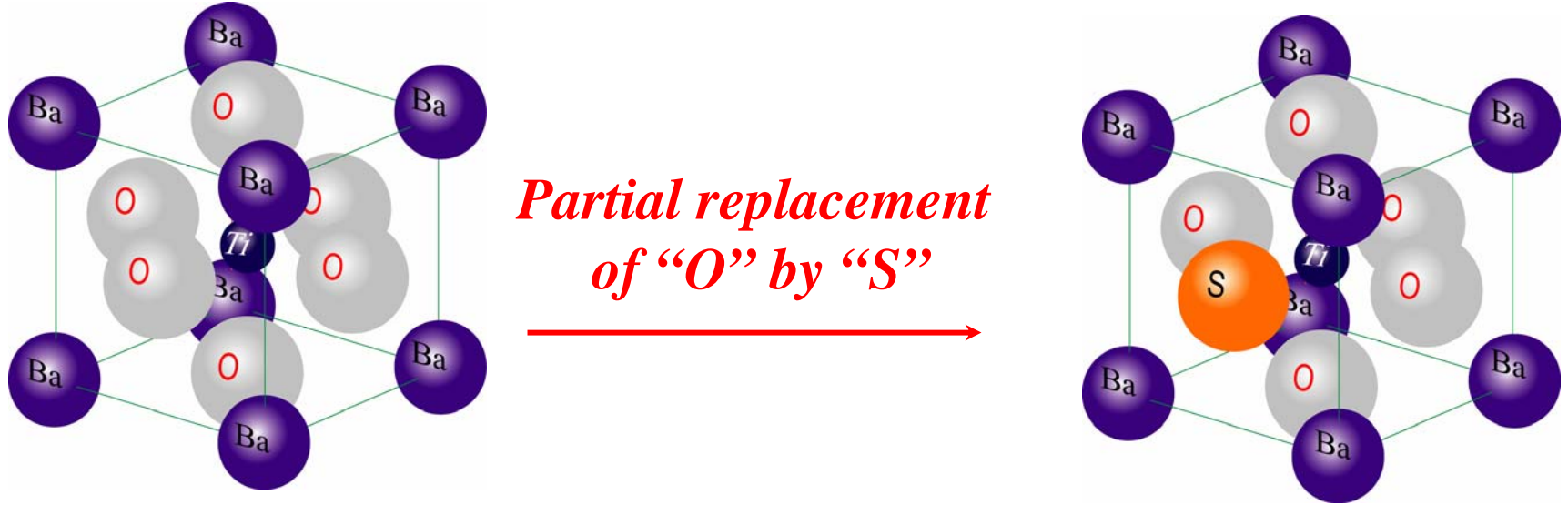
Introduction



Partially sulfurized oxides are expected to have narrow band gap and high photocatalytic activity comparison with oxides

Alkaline-earth titanates (BaTiO_3 and SrTiO_3)

$$\text{B.G}_{\text{BaTiO}_3} = 3.2 - 3.7\text{eV}, \text{B.G}_{\text{SrTiO}_3} = 3.2\text{eV}$$



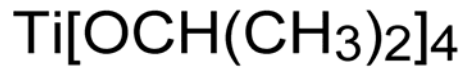
Optical property \rightarrow enhanced with increasing
the sulfurization temperature



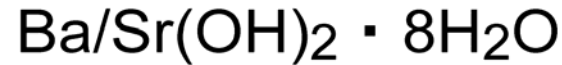
**Detailed study of photocatalytic activity of
partially sulfurized perovskites is required**

Synthesis method of BaTiO₃/SrTiO₃ fine particles

gel-sol method



(solution-A)



Stock solution

(solution-B)

← de-carbonated water →

(solution-C)

gel formation

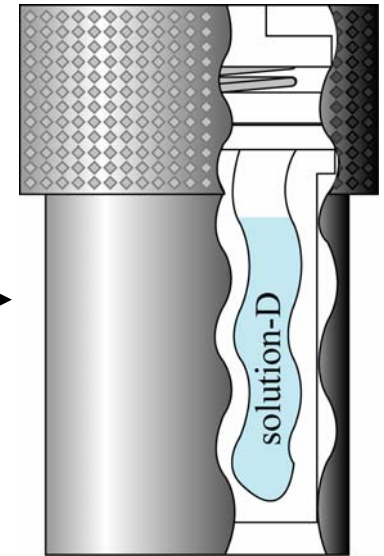
stirring: 10 min

aging: 1h

(solution-D)

Aging (250 °C for 3 hours)

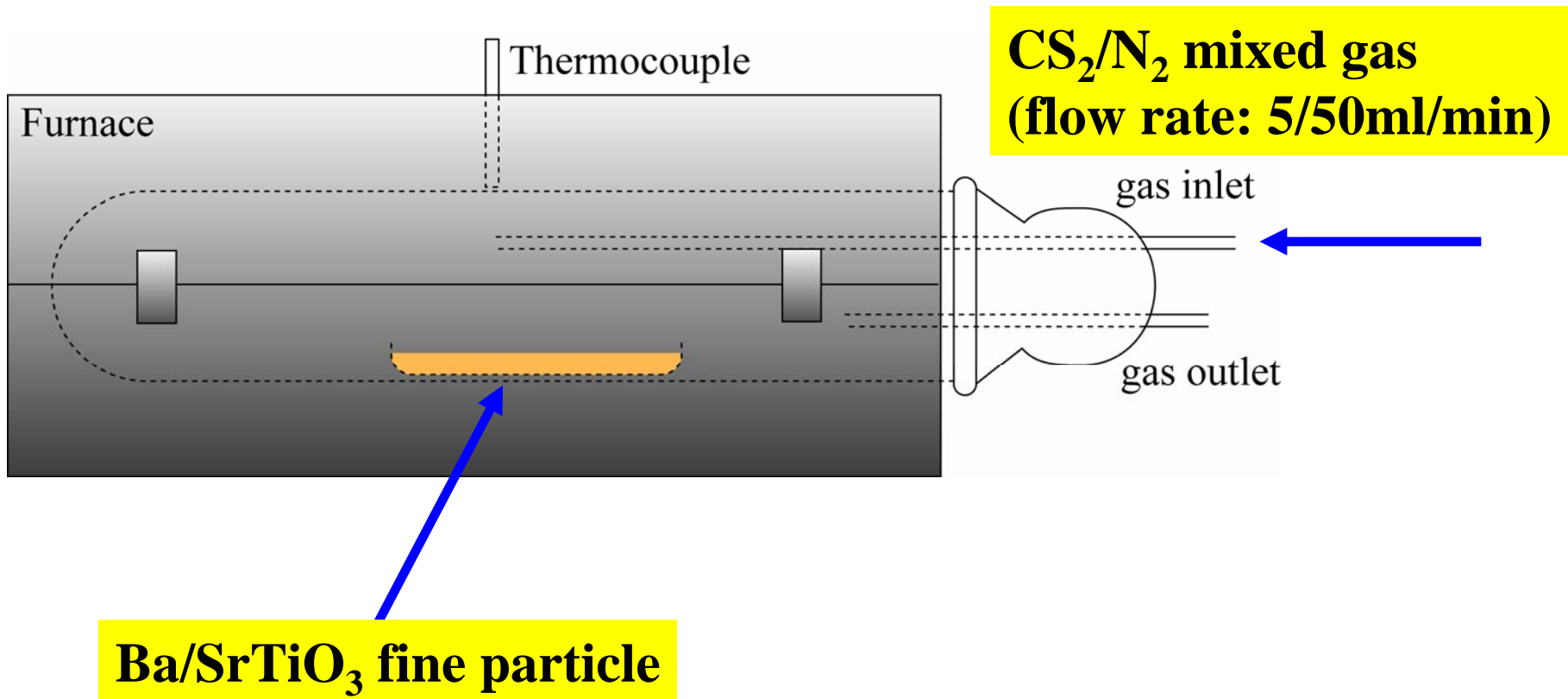
BaTiO₃/SrTiO₃ fine particles



Schematic drawing of reaction vessel (autoclave)

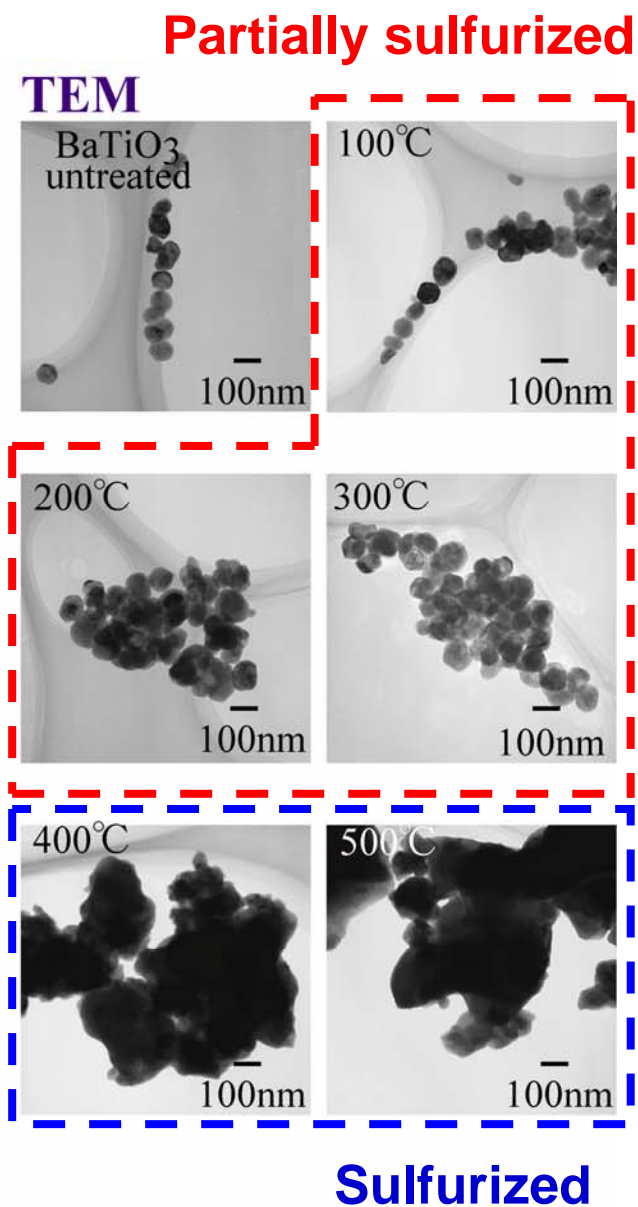
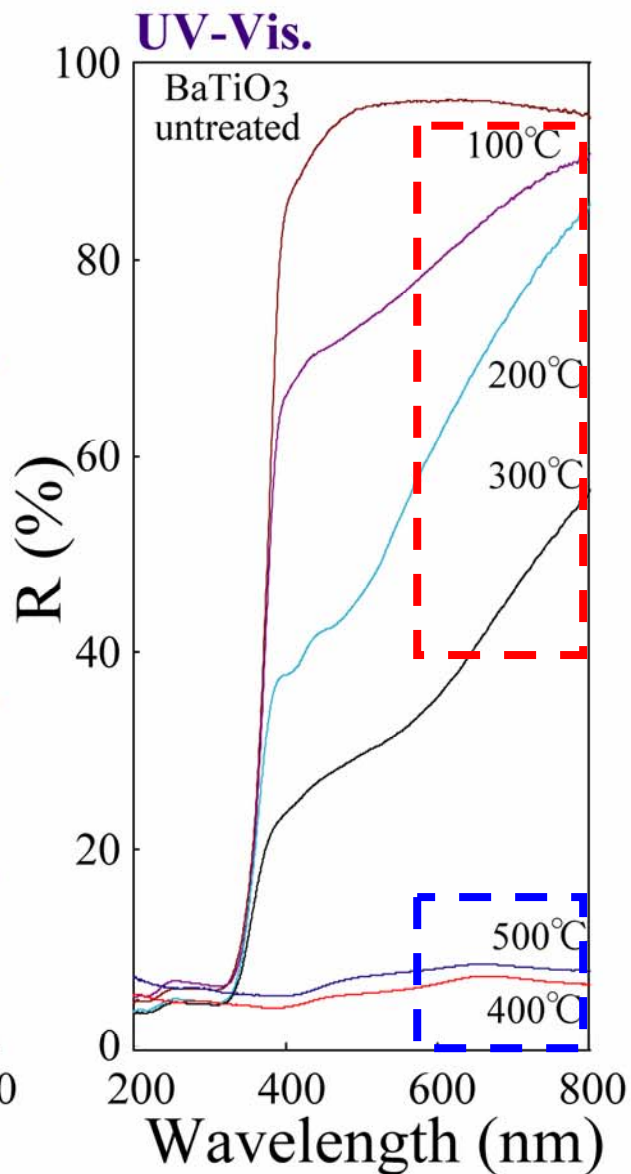
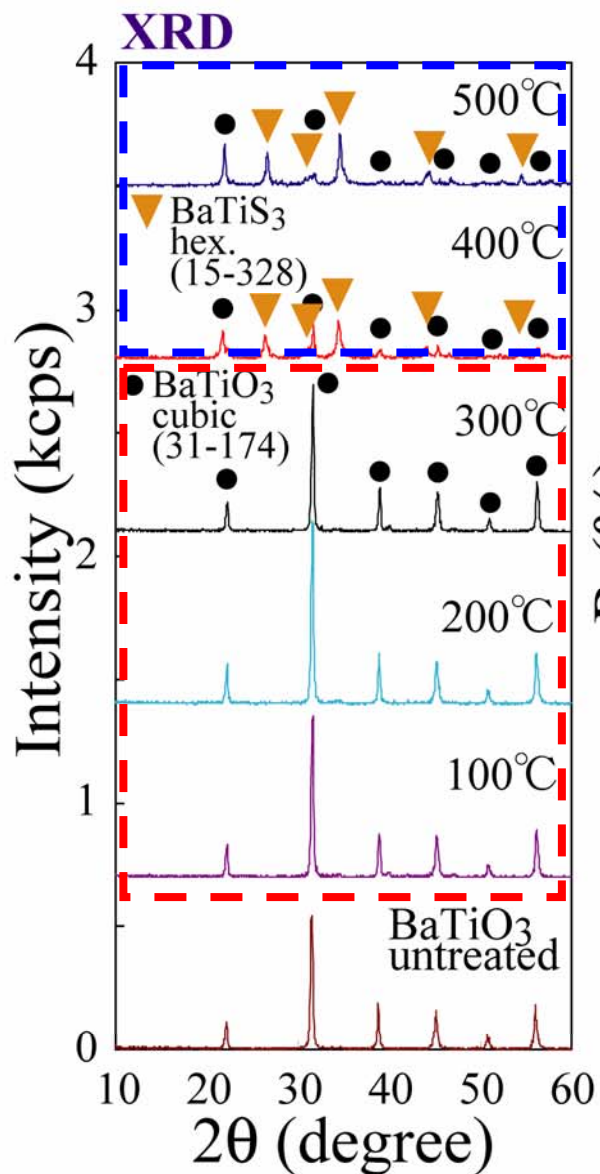
Partial sulfurization method of BaTiO_3 and SrTiO_3

Treatment temperature : 100-500°C



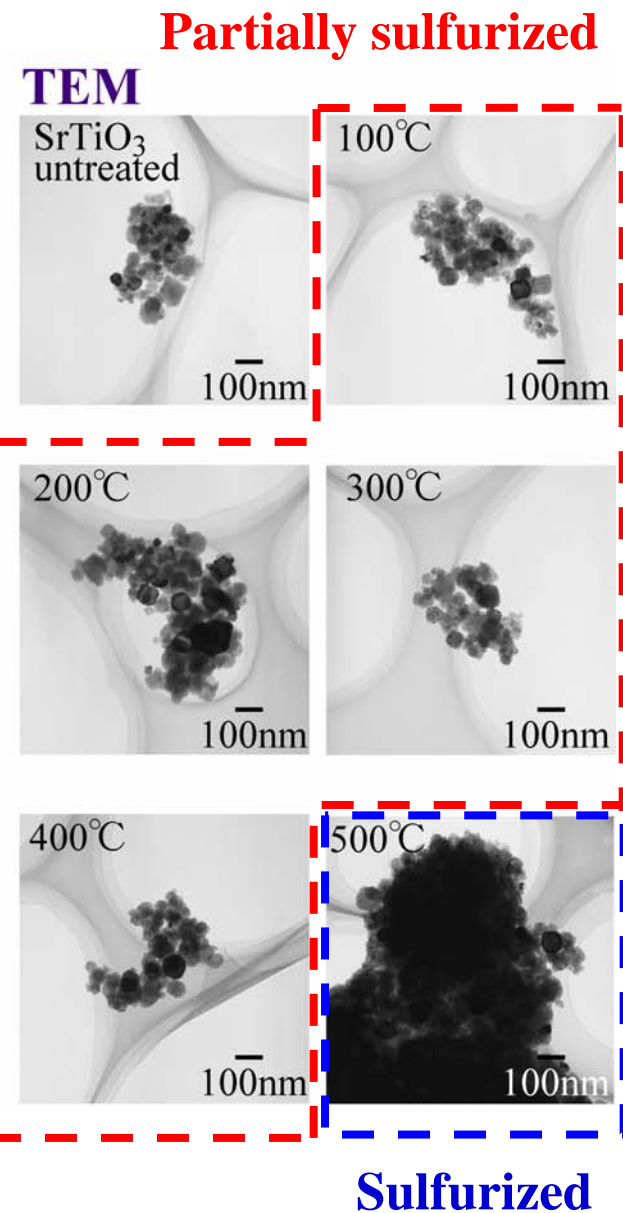
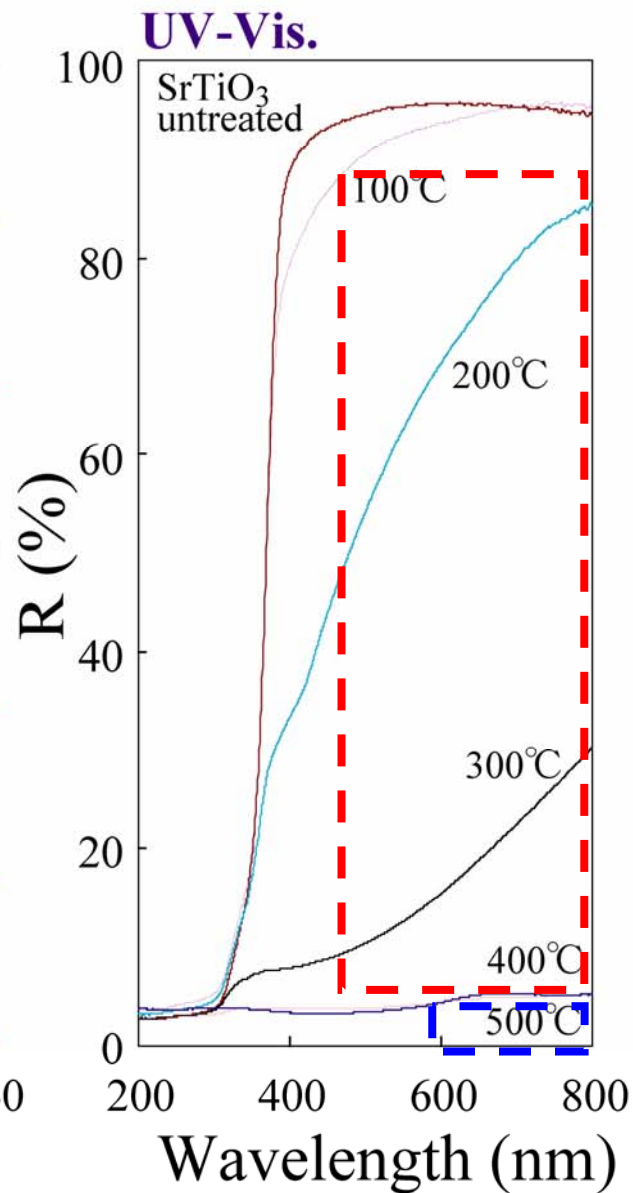
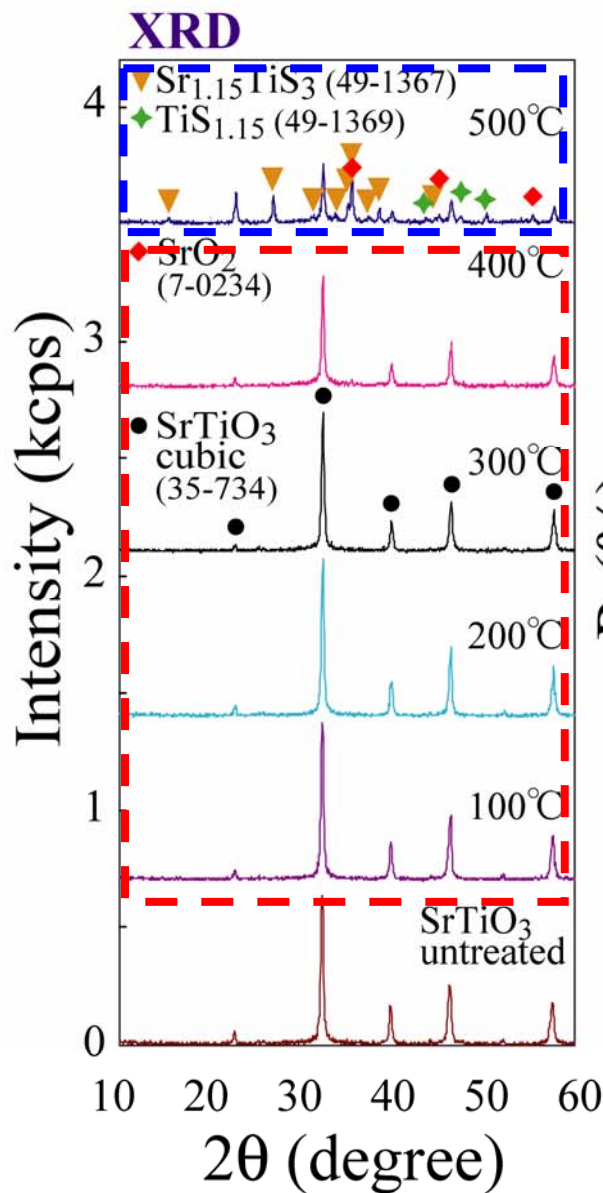
Characterization of CS₂-treated BaTiO₃

BaTiO₃

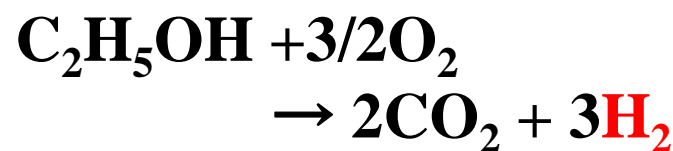
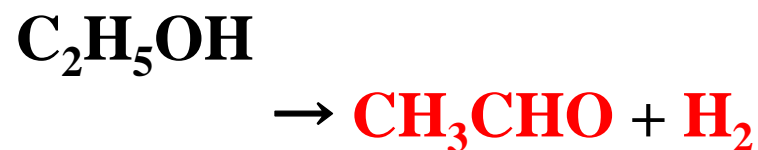
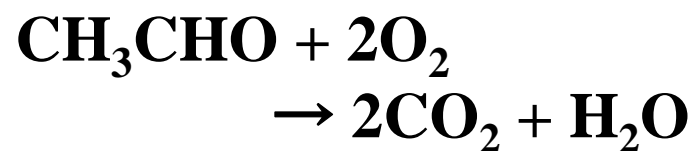
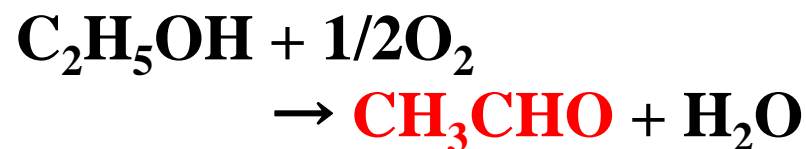
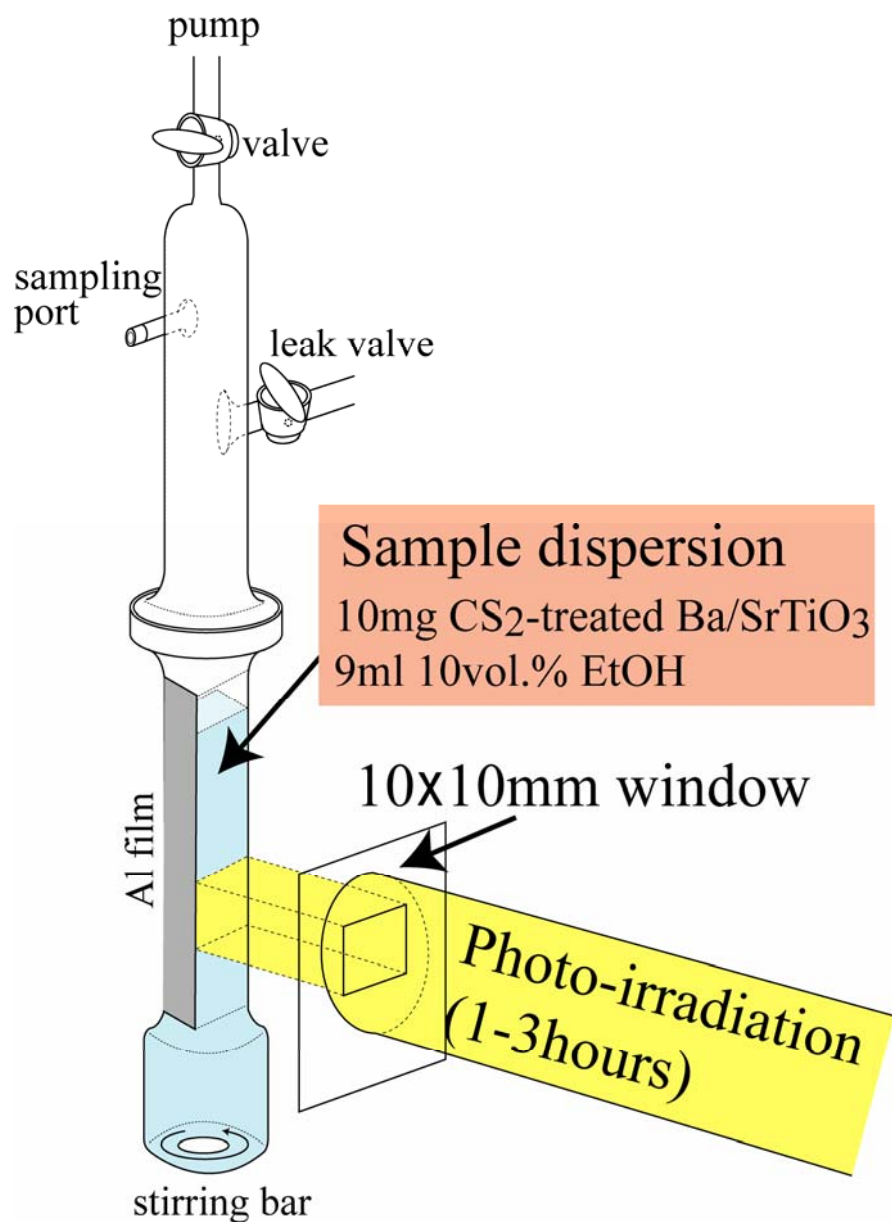


Characterization of CS₂-treated SrTiO₃

SrTiO₃



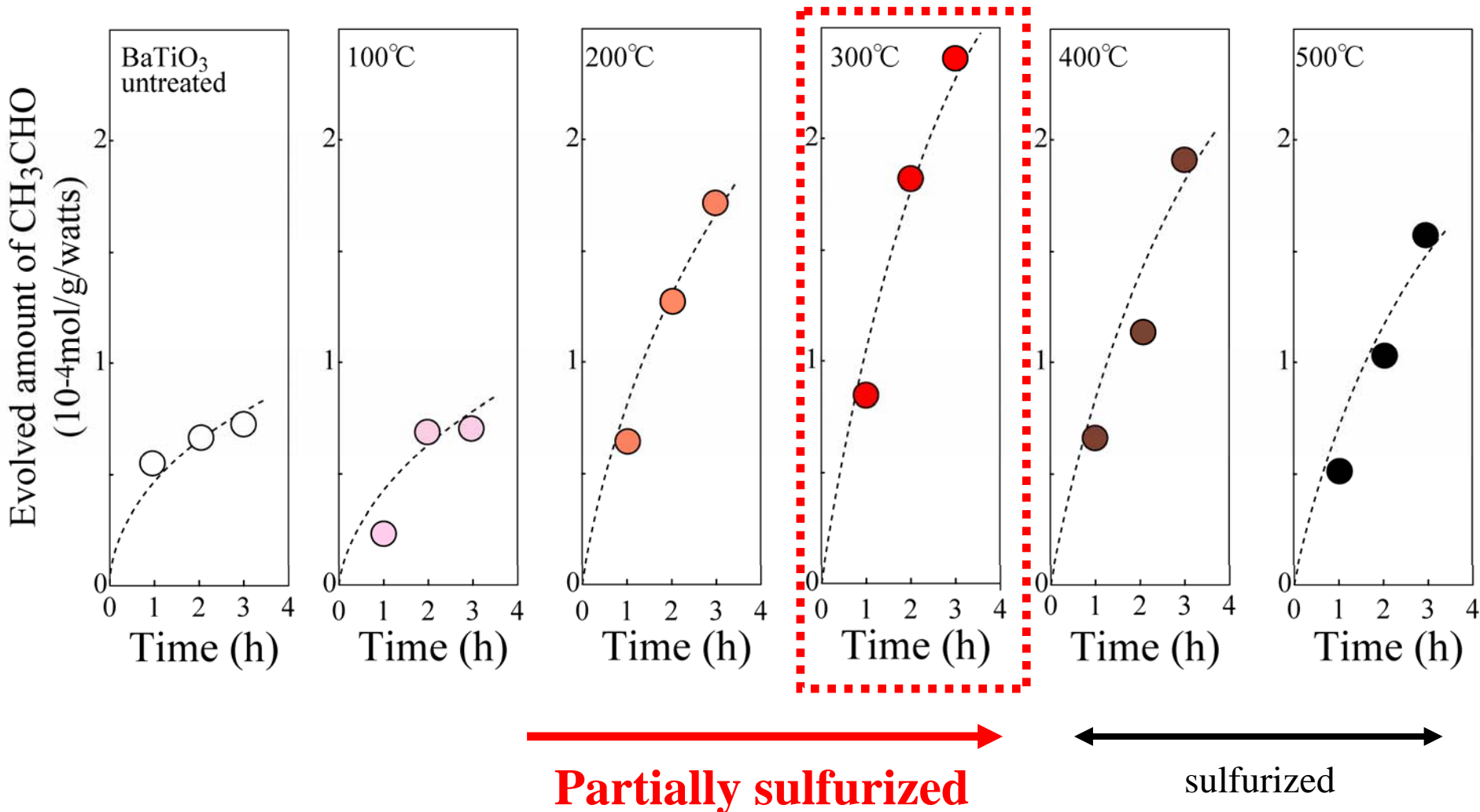
Photocatalytic activity measurement of CS₂-treated BaTiO₃/SrTiO₃



Photocatalytic activities of CS₂-treated BaTiO₃

BaTiO₃

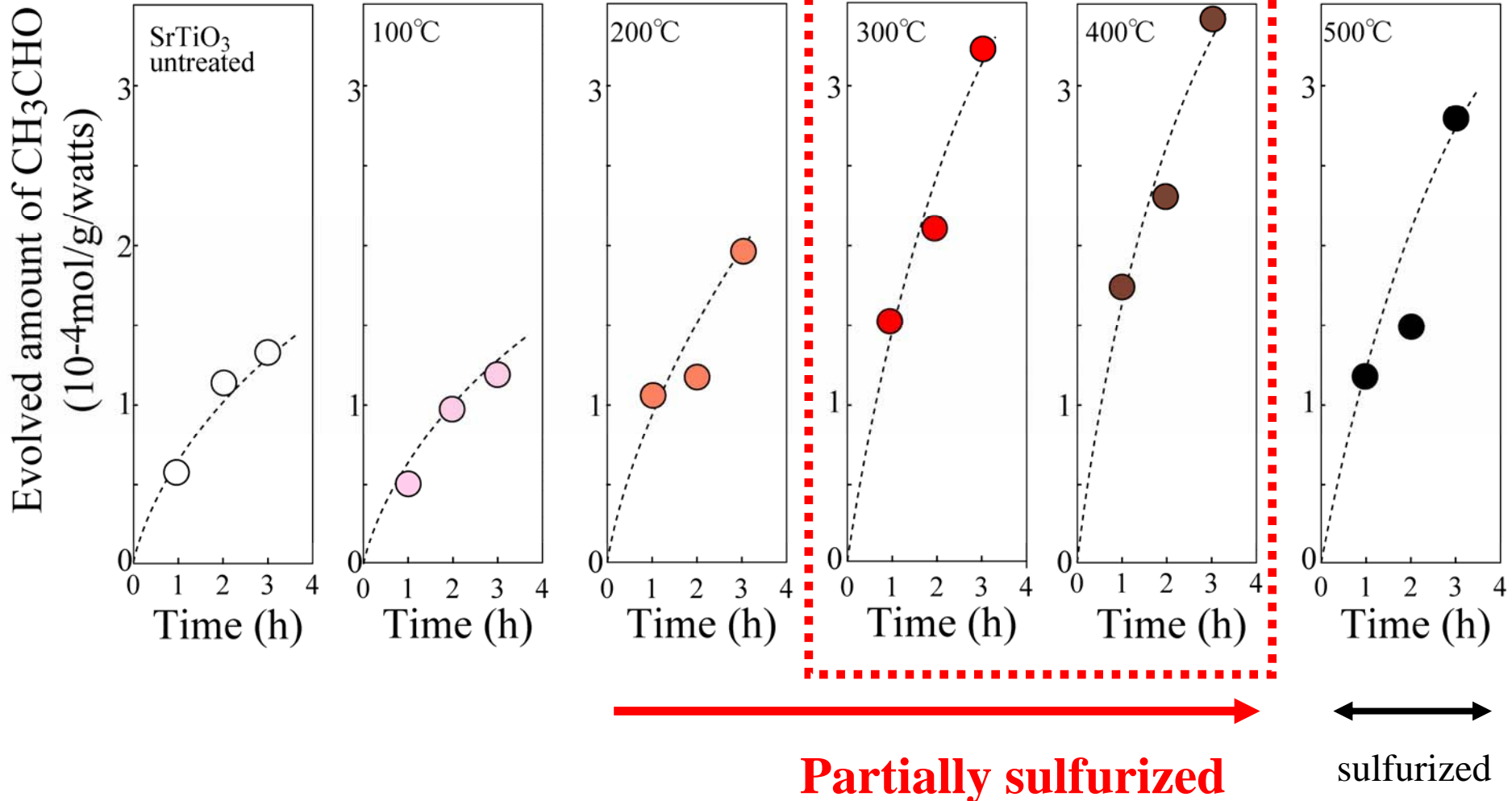
Formation of **CH₃CHO** from EtOH solution



Photocatalytic activities of CS₂-treated SrTiO₃

SrTiO₃

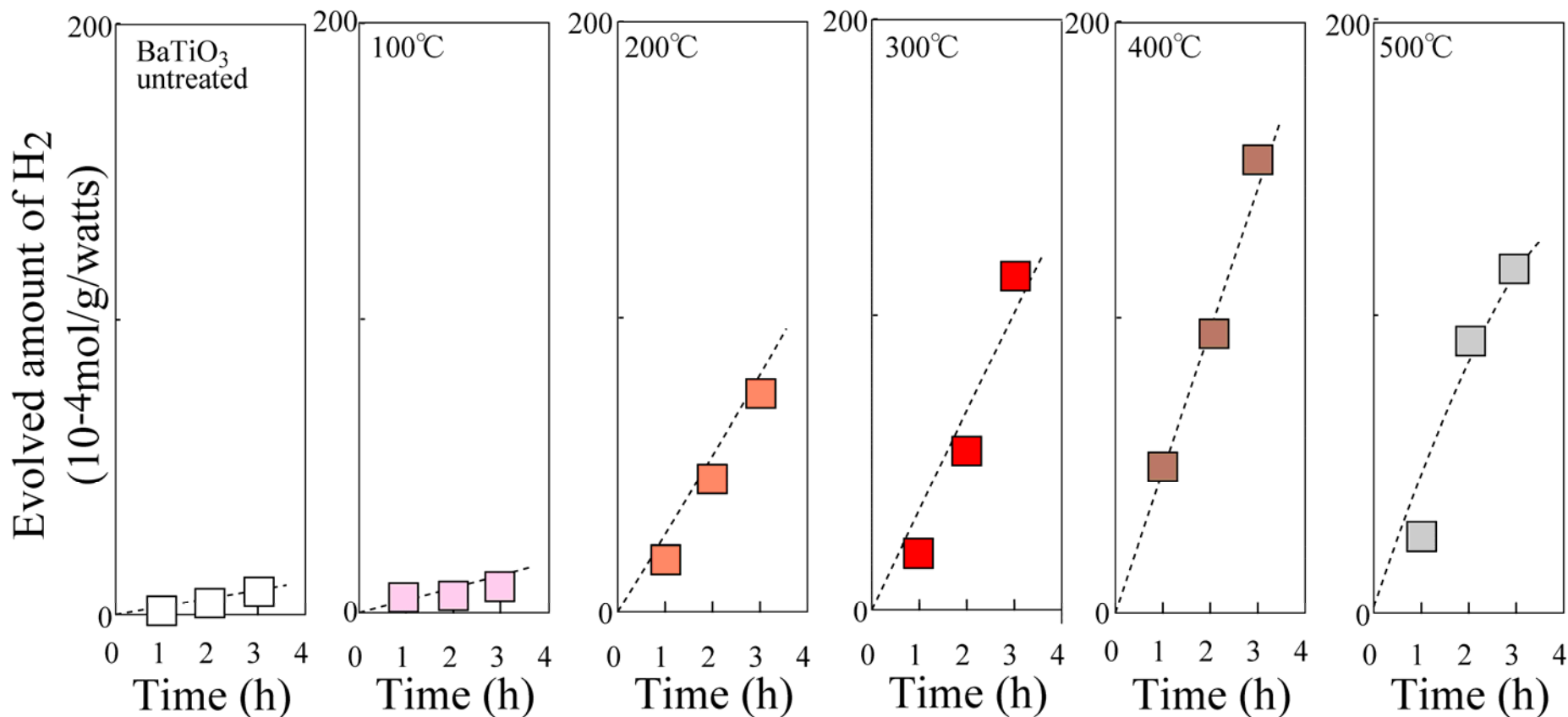
Formation of **CH₃CHO** from EtOH



Photocatalytic activities of CS₂-treated BaTiO₃

BaTiO₃

Formation of H₂ from EtOH



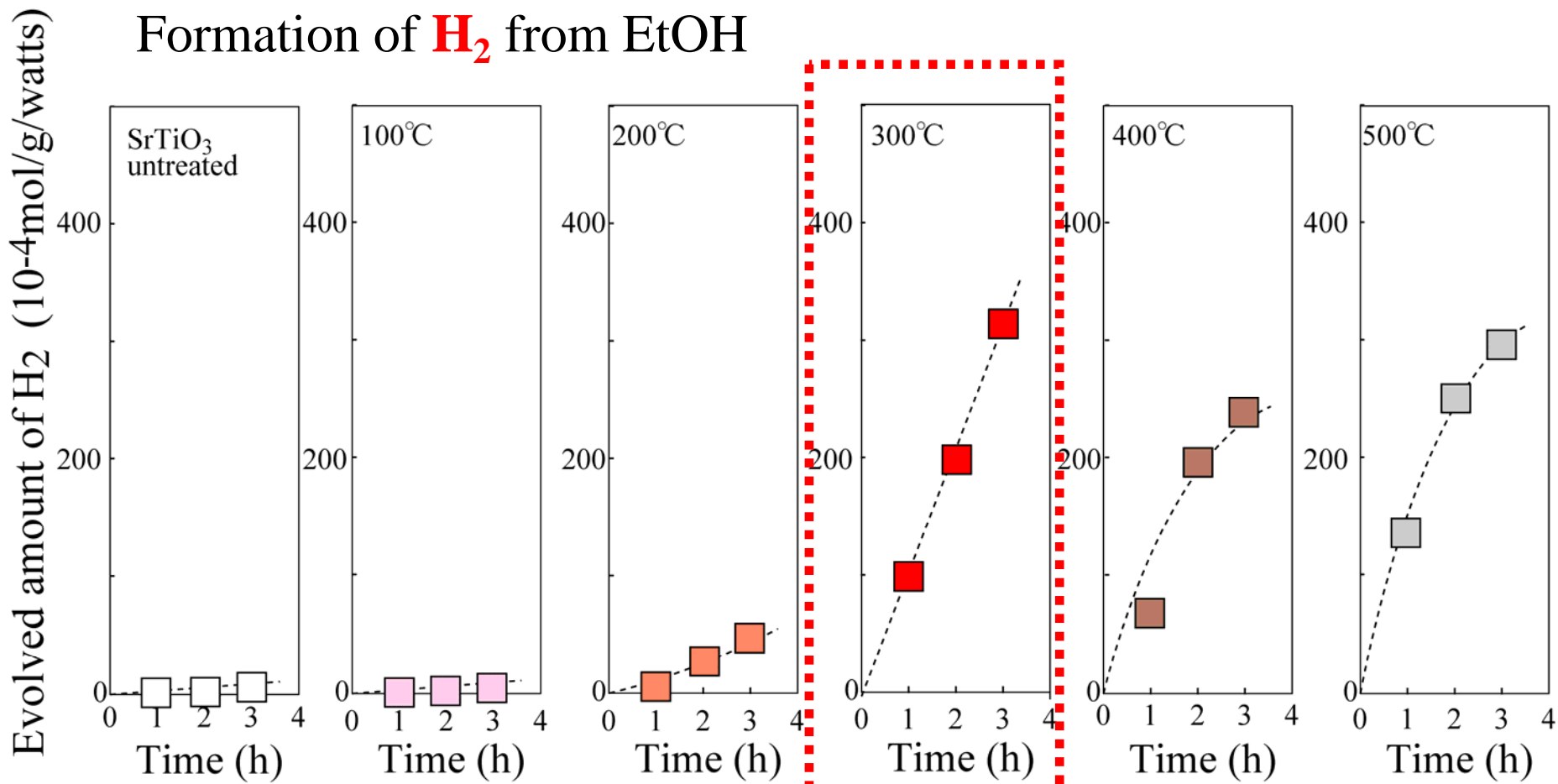
Partially sulfurized

sulfurized

Photocatalytic activities of CS₂-treated SrTiO₃

SrTiO₃

Formation of H₂ from EtOH

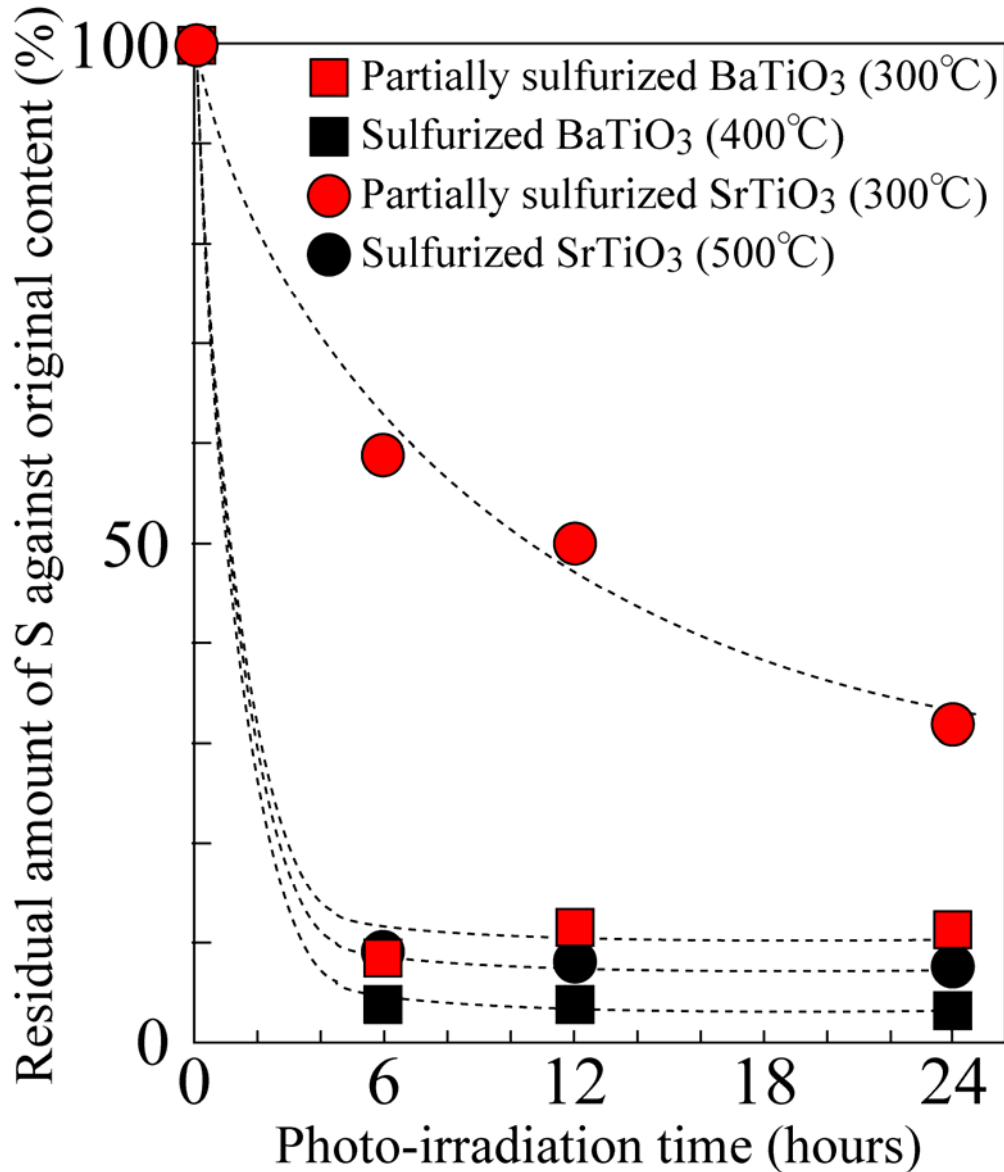


Partially sulfurized

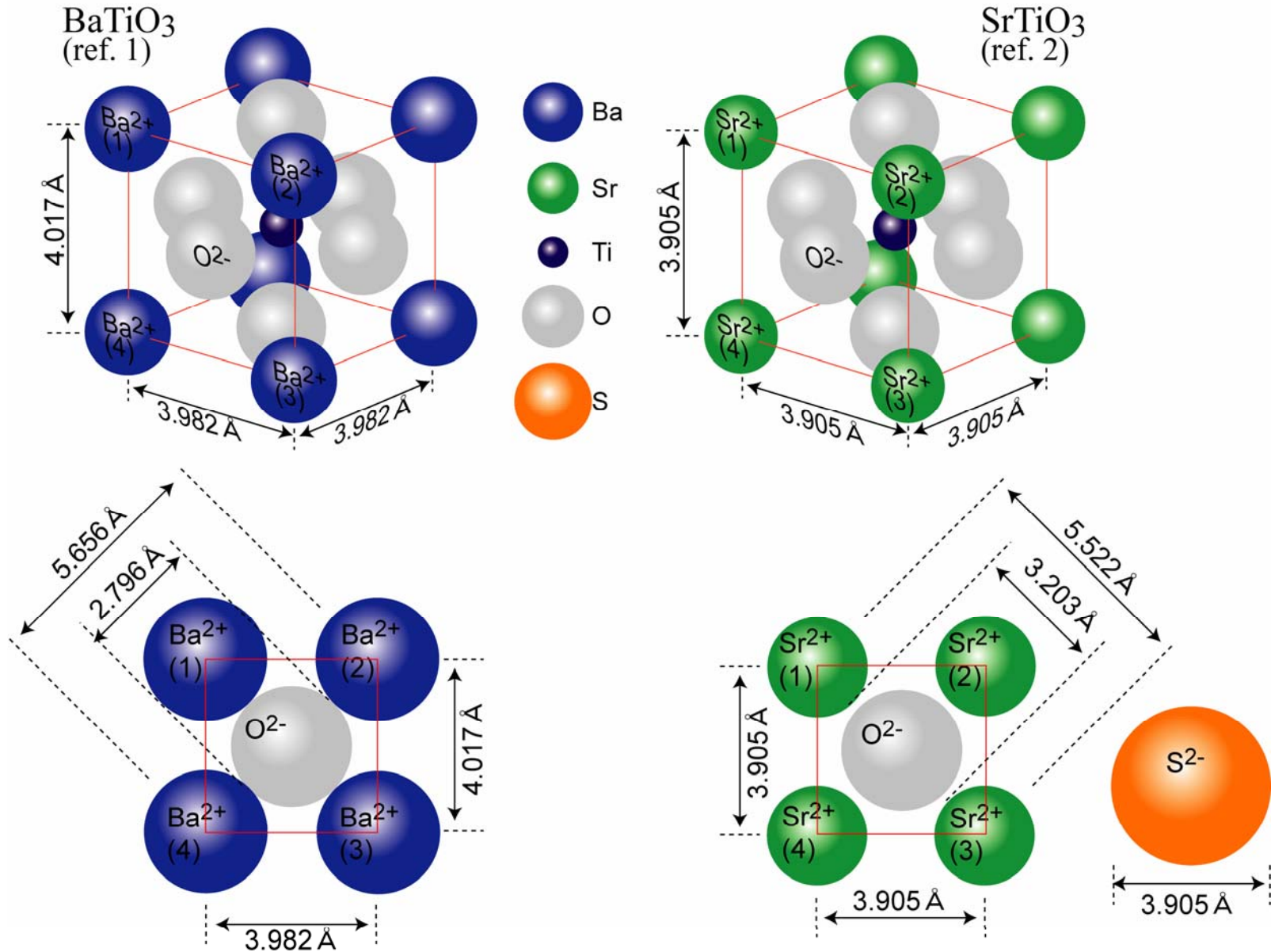
sulfurized

Stabilities of the CS₂-treated BaTiO₃ and PS-SrTiO₃

XRF analysis of sulfur content



Schematic drawing of the perovskite crystal structure

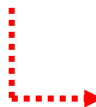


(1) Miyake.S, Ueda.R., On Phase transformation of BaTiO₃. J. Phys. Soc. Japan (1947)

(2) Hutton.J, Nelmes.R.J., J. Phys. C 14 (1981)

Conclusions

1. Partially sulfurized (PS) BaTiO₃ and SrTiO₃ particles adsorbed visible light efficiently and then showed higher photocatalytic activity than the respective sulfides and oxides.

 **Partial sulfurization method could be a good candidate for synthesis of photocatalyst with high activities.**

2. PS-SrTiO₃ seemed more stable to photocatalytic reaction and consequently showed higher activity than PS-BaTiO₃.