

平成 22 年 5 月 24 日現在

研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：2007～2009
 課題番号：19360362
 研究課題名（和文）雰囲気制御型 PLD と気相還元選択析出による薄膜状担持金属触媒調製法の開発
 研究課題名（英文）Development of preparation procedure of metal nanoparticle-supported thin film catalyst by atmosphere controlled PLD and chemical vapor reductive deposition
 研究代表者
 村松 淳司（MURAMATSU ATSUSHI）
 東北大学・多元物質科学研究所・教授
 研究者番号：40210059

研究成果の概要（和文）：反応場として水の光分解を設定し、得られる水素、原料の水、触媒粉体を効率的に分けることのできる薄膜状触媒を想定し、その触媒調製法の確立を目指した。まず硫黄ドーパチタニア薄膜を調製し光触媒活性を評価したところ、ドーブによって水素生成反応の増大、可視光照射下におけるメチレンブルー脱色反応が確認された。続いて液相還元選択析出法を気相に応用し、ニッケルナノ粒子を薄膜へ担持したところ、活性の著しい増大が確認された。

研究成果の概要（英文）：In order to prepare the photocatalysis for water-decomposition, we have developed the synthetic procedure of metal-nanoparticle-doped thin-film catalysis. The resulting sulfur-doped titania showed higher activity than sulfur-free titania and the decoloration reaction of methylene blue. When the nickel nanoparticles were supported on the thin-film by liquid phase reduction, the activity was significantly increased.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	8,200,000	2,460,000	10,660,000
2008 年度	2,800,000	840,000	3,640,000
2009 年度	2,800,000	840,000	3,640,000
年度			
年度			
総計	13,800,000	4,140,000	17,940,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・触媒・資源化学プロセス

キーワード：担持触媒、ナノ粒子、光触媒、薄膜、レーザーアブレーション

1. 研究開始当初の背景

担持金属触媒は通常多孔質担体に担持されて加圧成型されたハニカム状あるいは粉体の状態で供給される。ところが反応場の設計上、どうしても薄膜化したい場合の触媒調製法は特になく、これまでは通常の担持触媒調製法のそれをいわば強引に適用すること

（ペースト状にして塗布するなどの物理的手法等）が多かった。本研究では、特殊な反応場として水の光分解を設定し、得られる水素と原料の水、それに触媒粉体を効率的に分けることのできる薄膜状触媒を想定し、その触媒調製法の確立を目指す。後半部の薄膜への金属ナノ粒子担持については、液相法にお

ける新触媒調製技術である「液相還元選択析出法」*を気相に応用し、同様な還元・不均一核生成・成長のステップをふみ、各ステップの速度を制御することを目指す。

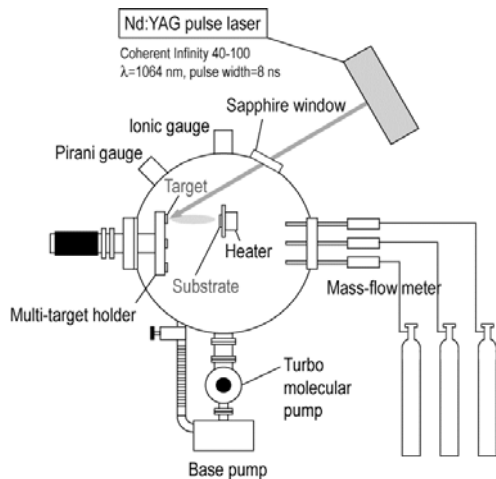
2. 研究の目的

パルスレーザー堆積 (PLD: Pulsed Laser Deposition) 法による任意の構造の薄膜の調製、膜表面上への金属ナノ粒子担持 を基本技術とする。いずれも基礎技術を確立し、かつ一般化することが必要である。本研究ではそれを3カ年の計画で実施し、最終的に薄膜型担持金属触媒の調製法を確立する。触媒反応としては応用が期待される光触媒反応を想定し、水の光分解活性を評価する。そのため、触媒組成としては、チタニアだけではなく、可視光応答性を付与する目的で構造上ヘテロ元素が導入されやすいペロブスカイト系複合酸化物をターゲットとした。申請者らが独自に考案した雰囲気制御型パルスレーザー堆積 (ACPLD: Atmosphere-Controlled PLD)法ではそれらヘテロ元素導入の制御がきわめて容易である。研究では、雰囲気制御型パルスレーザー堆積 (ACPLD: Atmosphere-Controlled Pulsed Laser Deposition)法による部分硫化あるいは部分窒化ペロブスカイト系複合酸化物薄膜合成と、Ni系金属ナノ粒子の気相還元選択析出法 (Chemical Vapor Reductive Deposition = 全く新しい手法: 略して、CVRD) の開発を実施する。

3. 研究の方法

平成19年度

薄膜状担持金属触媒調製法のうち、薄膜部分の研究を中心に実施する。すなわち部分硫化・部分窒化・ナノヘテロ構造を有したペロブスカイト系複合酸化物薄膜作製のための要素技術の確立を行う。製膜は右図に示した現有のレーザーアブレーション装置 (Pulsed Laser Deposition = PLD 装置) に加え、備品購入する高出力レーザーを用いた。



平成20年度

① 成膜試料の光触媒活性試験

要素技術が確立したところで、それらを組合せ単層膜あるいは種々の組合せの積層膜を作成し、Ni 金属ナノ粒子を表面に選択成長させた光触媒薄膜について、optical property として光吸収能を精査し、また、各種光触媒活性試験を行った。

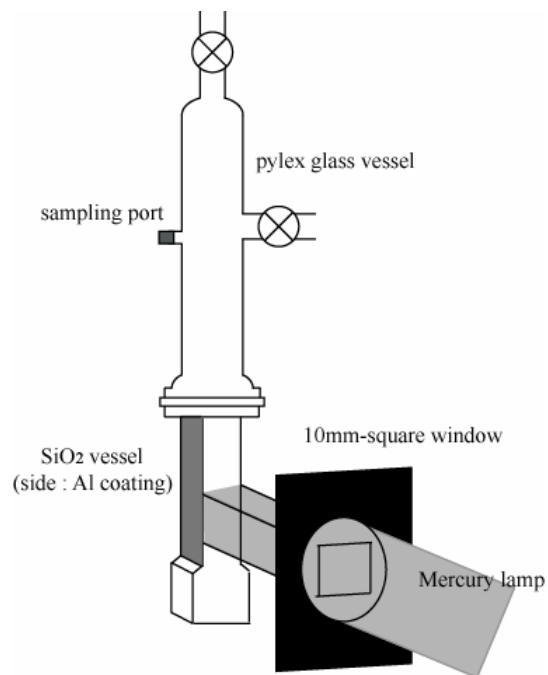
活性試験で扱う反応は、水の光分解、HCHO あるいはエタノール、アセトアルデヒドの光酸化反応を選択した。得られた光特性、光触媒活性を評価し、成膜法へのフィードバックをかけた。

② 雰囲気制御型 PLD 技術の発展

前年度に引き続き、雰囲気制御型 PLD 技術についてその発展的研究を継続する。

- (i) ペロブスカイト型複合酸化物の組成変化
 - (ii) S, N 含有量の変化
 - (iii) その他のプロセス条件の与える効果の検討
- などについて、実施する。

触媒活性試験装置は下図のようなものを用いた。



③ CVRD 技術の発展

前年度に引き続き、全く新しい手法である Chemical Vapor Reductive Deposition 法についてニッケル以外の系にも発展させる。具体的には、Co, Fe 系について検討する。ニッケロセン+ヒドラジン系にならない、エチレン錯体系を中心に、揮発性錯体について行った。

平成 21 年度

① 薄膜状担持金属触媒調製法の確立

雰囲気制御型 PLD 技術と、CVRD 技術を任意に組み合わせて、手法の一般化を目指して、研究の発展的継続をはかった。

② 光触媒活性と詳細なキャラクタリゼーション

光触媒活性の評価と、前述したようなキャラクタリゼーションについてその手法と結果を詳細に検討し、フィードバックをかける。しかるのちに、SrTiO₃, BaTiO₃, SrZrO₃, BaZrO₃ とその部分硫化物とのナノレベルでの混合、あるいは積層化を行い、可視光領域にバンドギャップをもち、かつ、より高い表面反応速度を与える触媒材料の設計、調製を行う。最終的に、安定で高い可視光応答性を有したペロブスカイト系複合酸化物薄膜の合成法を確立した。

4. 研究成果

担持金属触媒は通常多孔質担体に担持されて加圧成型されたハニカム状あるいは粉体の状態で供給される。ところが反応場の設計上、どうしても薄膜化したい場合の触媒調製法は特になく、これまでは通常の担持触媒調製法のそれをいわば強引に適用することが多かった。本研究では、特殊な反応場として水の光分解を設定し、得られる水素と原料の水、それに触媒粉体を効率的に分けることのできる薄膜状触媒を想定し、その触媒調製法の確立を目指して研究を行った。後半部の薄膜への金属ナノ粒子担持については、液相法における新触媒調製技術である「液相還元選択析出法」を気相に応用し、同様な還元・不均一核生成・成長のステップをふみ、各ステップの速度を制御することを目指して研究を行った。硫黄ドーブチタニア薄膜は、 2.1×10^{-3} kPa の二硫化炭素の雰囲気下で Nd:YAG レーザー (1.02 Jcm^{-2} , $\lambda = 1064 \text{ nm}$) を用いてチタニアターゲット (和光チタニア粉末を圧縮成型および焼結することで得た) をアブレーションすることにより、石英ガラス基板上に堆積させることで得た。この時の基板温度は室温とした。ニッケルナノ粒子の担持は以下の手順で行った。作製した薄膜を真空容器内に置き $100 \text{ }^\circ\text{C}$ に加熱・保持した。次にニッケロセン蒸気、続いてヒドラジン蒸気を一定量導入し、密閉状態でニッケロセンを還元することで金属ニッケルのナノ粒子を薄膜表面に析出させた。得られた触媒薄膜の光触媒活性試験を行ったところ、硫黄ドーブによって水素生成反応が増大し、可視光照射下においてメチレンブルー脱色反応が確認された。また、ニッケル触媒を担持することで活性が著しく増大した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

- ① M. Yoshinaga, K. Yamamoto, Nobuaki Sato, K. Aoki, T. Morikawa, A. Muramatsu, “Remarkably enhanced photocatalytic activity by nickel nanoparticle deposition on sulfur-doped titanium dioxide thin film”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 査読有, **87**, 2009, 239-244
- ② 村松淳司, 佐藤修彰, 蟹江澄志, 高橋英志, 吉永勝己, “PLD 法による硫黄ドーブチタン酸化物薄膜の合成と評価 (その 1)”, *硫酸と工業*, 査読無, **62(10)**, 2009, 147-154
- ③ 村松淳司, 佐藤修彰, 蟹江澄志, 高橋英志, 吉永勝己, “PLD 法による硫黄ドーブチタン酸化物薄膜の合成と評価 (その 2)”, *硫酸と工業*, 査読無, **62(10)**, 2009, 163-169
- ④ Y. Sunagawa, K. Yamamoto, H. Takahashi, A. Muramatsu, “Liquid-phase reductive deposition as a novel nanoparticle synthesis method and its application to supported noble metal catalyst preparation”, *Catalysis Today*, 査読有, **132**, 2008, 81-87
- ⑤ A. Muramatsu, H. Takahashi, K. Yamamoto, “Liquid Phase Reductive Deposition of Metal Nanoclusters Selective onto Oxide Surfaces”, *Elsevier*, 査読無, 2008, 361-366
- ⑥ 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*, 査読有, **309(1)**, 2007, 149-154

[学会発表] (計 10 件)

- ① 遠藤光彦, 吉永勝己, 中谷昌史, 蟹江澄志, 村松淳司, “形状制御されたニッケル粒子担持酸化チタン微粒子の合成と形状の違いが及ぼす光触媒活性への影響”, *日本化学会 第 89 春季年会*, 日本,

千葉県船橋市,

(2009. 3. 27-2009. 3. 30)

- ② 遠藤光彦, 吉永勝己, 蟹江澄志, 中谷昌史, 村松淳司, “ゲル-ゾル法・液相還元選択析出法調製Ni/TiO₂ 触媒の光触媒活性に与えるチタニア形状効果”, 第102回触媒討論会, 日本, 名古屋, (2008. 9. 23-2008. 9. 26)
- ③ 吉永勝己, 佐藤修彰, 青木恒勇, 森川健志, 村松淳司, “ニッケルナノ粒子を担持した硫黄ドーパ酸化チタン薄膜の光触媒活性”, 第102回触媒討論会, 日本, 名古屋, (2008. 9. 23-2008. 9. 26)
- ④ M. Yoshinaga, K. Yamamoto, N. Sato, K. Aoki, T. Morikawa, A. Muramatsu, “Chemical vapor reductive deposition of Ni nanoparticle on TiO₂ thin film as a practical use of photocatalysts”, *The 14th International Congress on Catalysis*, Korea, Seoul, (2008. 7. 13-2008. 7. 18)
- ⑤ 村松淳司, 吉永勝己, 山本勝俊, 佐藤修彰, “硫黄ドーパチタニア薄膜へのニッケルナノ粒子担持による高機能性光触媒の創製”, 第60回コロイドおよび界面化学討論会, 日本, 松本, (2007. 9. 20-2007. 9. 22)
- ⑥ 村松淳司, 吉永勝己, 山本勝俊, 佐藤修彰, 森川健志, 青木恒勇, “雰囲気制御型 PLD法とCVRD法による可視光応答性光触媒薄膜作製”, 第100回触媒討論会, 日本, 札幌, (2007. 9. 17-2007. 9. 20)
- ⑦ 吉永勝己, 山本勝俊, 佐藤修彰, 青木恒勇, 森川健志, 村松淳司, “硫黄ドーパとニッケルナノ粒子担持によるチタニア薄膜光触媒の高機能化” 第100回触媒討論会, 日本, 札幌, (2007. 9. 17-2007. 9. 20)
- ⑧ 吉永勝己, 山本勝俊, 佐藤修彰, 村松淳司, “雰囲気制御型PLD法による硫黄ドーパジルコニア薄膜の作製”, 資源・素材学会東北支部 平成19年度秋季大会, 日本, 仙台, (2007. 6. 8)
- ⑨ 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*, Korea, Seoul, (2007. 5. 21-2007. 5. 23)

- ⑩ 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*, Korea, Seoul, (2007. 5. 21-2007. 5. 23)

〔図書〕(計2件)

- ① 村松淳司, 蟹江澄志, 第二章 ナノ粒子の合成と機能化 5 酸化物, 44-54 (2008)
- ② 村松淳司, 蟹江澄志, ゴルーゲル法および有機無機ハイブリッド材料—構造制御・高性能化とその応用—技術情報協会, 378-390 (2007)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.tagen.tohoku.ac.jp/labo/muramatsu/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

村松 淳司 (MURAMTSU ATSUSHI)
東北大学・多元物質科学研究所・教授
研究者番号: 40210059

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者

山本 勝俊 (YAMAMOTO KATSUTOSHI)
北九州市立大学・国際環境工学部・准教授
研究者番号: 60343042
蟹江 澄志 (KANIE KIYOSHI)
東北大学・多元物質科学研究所・准教授
研究者番号: 60302767
中村 貴宏 (NAKAMURA TAKAHIRO)
東北大学・多元物質科学研究所・助教
研究者番号: 50400429