

論文の内容の要旨

論文題目 可視光応答型光触媒 -硫黄ドープ二酸化チタンの開発と物性の研究-

氏名 梅林 励

はじめに

近年、太陽光や室内照明の下でも機能する光触媒技術の開発が盛んに行われている。本研究の目的は、この技術の中核を担う可視光応答型光触媒材料を開発することである。筆者は、第一原理バンド計算による材料探索に基づいて、S ドープ TiO_2 のプロセス開発と物性研究に取り組んだ。

S ドープ TiO_2 の開発と形成過程の検討

TiO_2 における O と S の置換エネルギーは大きく、S ドープ TiO_2 の作製は困難であると言われてきた。そこで、 TiS_2 を出発物質とし、これを高温で酸化することによって、当該物質の作製を試みた。おおよそ熱処理温度が $500 \sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$ の条件で、光触媒活性が高いことが知られているアナターゼ TiO_2 の粉末が作製できた(図 1)。 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下では、微量の TiS_2 が残留しており、 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上ではルチル TiO_2 が生じた。X 線光電子分光(XPS)測定によると、この方法($500 \text{ }^\circ\text{C}$ 、90 分、空气中)で作製した TiO_2 には、S 2p 内殻準位に基づく信号が観測され、S ドープ TiO_2 の生成が確認できた。

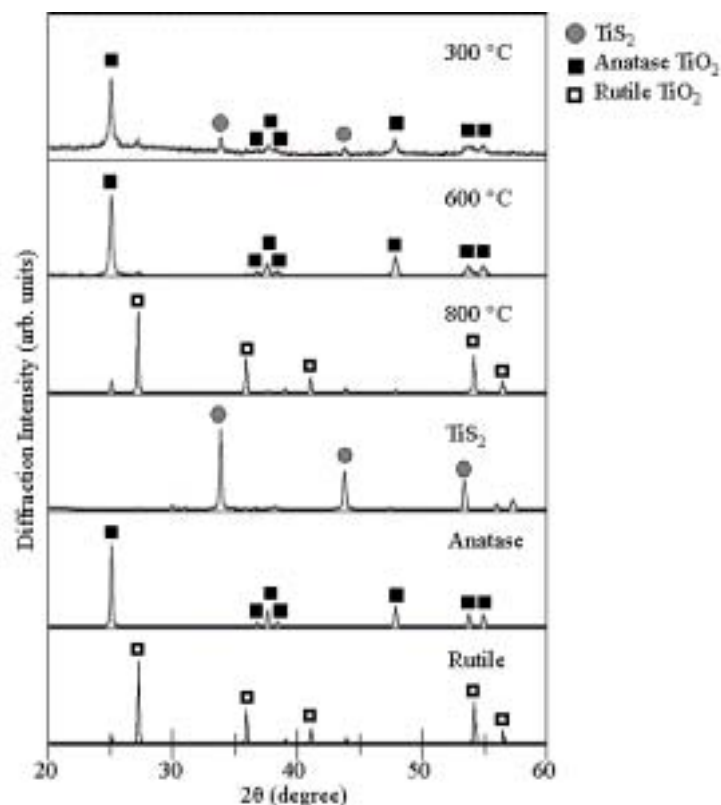


図1 TiS_2 の $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ (処理時間 90 分)の熱処理で得た試料、および、 TiS_2 、アナターゼ型とルチル型 TiO_2 の標準試料の XRD パターン

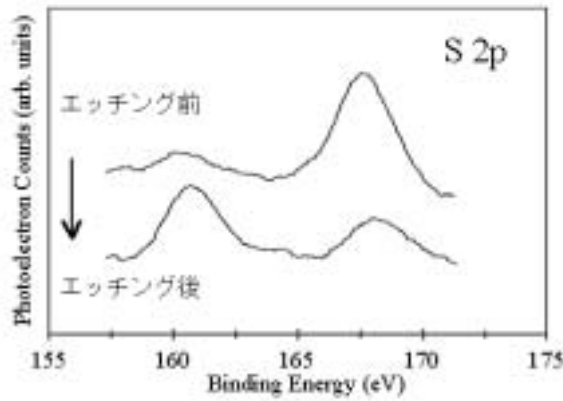


図2 TiS₂の熱処理(500℃)で作製したアナターゼTiO₂のS 2p準位に対するXPSスペクトル

TiS₂の高温酸化によるTiO₂の形成過程(空气中)は、図3のようにモデル化できる。これに対して、酸素濃度が高くなると(O₂: 100%)、500℃でもルチルが生成した(図4)。この結果は、反応(1)が、発熱反応「 $\Delta H_1 > 0$ 」であることと、酸素濃度によって律速されていることを裏付けている。すなわち、酸素濃度が高くなると、(1)の反応速度が増大し、単位時間当たりの発熱量が増加する。そして、十分な活性エネルギー(E)が得られ、反応(2)または(3)が進行し、ルチルが生成したと考えられる。

以上のように、筆者は、TiS₂を高温で酸化することによってSドープTiO₂の作製に成功した。また、その形成過程を詳細に解明した。

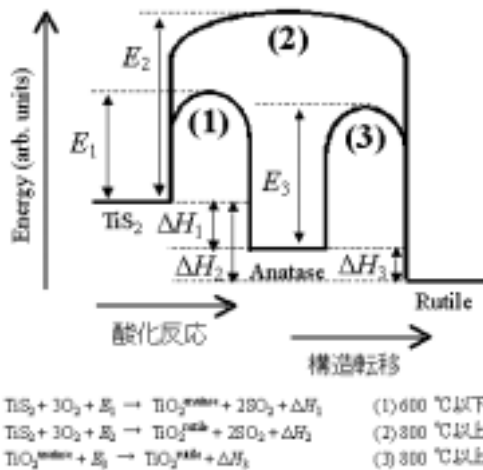


図3 TiS₂の熱処理によるTiO₂の生成過程

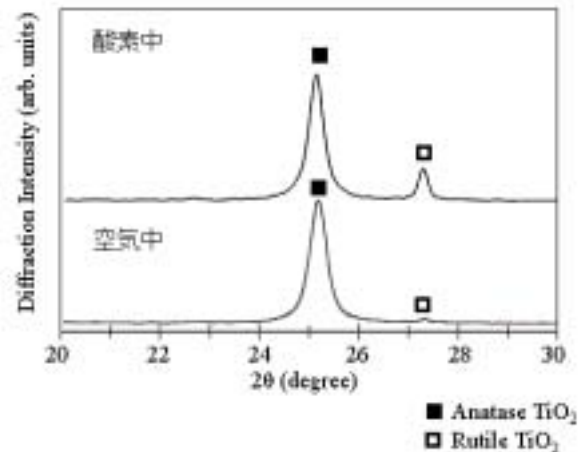


図4 TiS₂の酸素(100%)中または空气中での熱処理(処理時間 90分; 温度 500℃)で作成した材料のXRDパターン

Sの占有サイト

本稿では、実験(XPS)と理論計算(バンド計算)を用いて、Sの占有サイトについて検討した。XPS測定では、168 eVと161 eVにS 2p準位に基づく信号が観測された(図2)。前者(168 eV)は、SO_x吸着分子に起因する信号である。熱処理過程でSO_x分子が生成し、表面に吸着したと考えられる。Ar⁺エッチング後は、SO_x分子が除去されたため、信号強度が減少した。一方、後者(161 eV)は、Ti-S結合の存在を示す。この信号の強度は、エッチングによって増加した。従って、ドープされたSの大部分は、Ti-S結合を形

成していると考えられる。このような化学状態は、SがOサイトを置換することによって実現する。

この結果に基づいて、F-LAPW法を用いた第一原理バンド計算によって、Oを置換したSの形成エネルギー(E_f)を計算した。

$$E_f = E_t - 8\mu_{Ti} - 15\mu_O - \mu_S \quad (1)$$

(E_t はスーパーセルの全エネルギーで、 μ_{Ti} 、 μ_O 、 μ_S は、それぞれ、Ti、O、S原子の化学ポテンシャルである)ただし、化学ポテンシャルは、SドープTiO₂の生成条件に依存し、下記の条件が課せられる。

$$\mu_{Ti} + 2\mu_O = \mu_{TiO_2} \quad (2), \quad \mu_{Ti} < \mu_{Ti}^{bulk} \quad (3), \quad \mu_O < \mu_{O_2}^{molecule} \quad (4), \quad \mu_S < \mu_{S_8}^{molecule} \quad (5)$$

(μ_{TiO_2} 、 μ_{Ti}^{bulk} 、 $\mu_{O_2}^{molecule}$ 、 $\mu_{S_8}^{molecule}$ は、それぞれ、TiO₂結晶、Ti結晶、O₂分子、S₈分子中における1原子当たりの化学ポテンシャルである)また、Ti-richな条件では「 $\mu_{Ti} = \mu_{Ti}^{bulk}$ 」、O-richな条件では「 $\mu_O = \mu_{O_2}^{molecule}$ 」と置くことができる。それぞれの条件で計算した形成エネルギーを図5に示す。これより、O-richと比較して、Ti-richな時の方が、形成エネルギーは小さく、OをSに置換しやすいことが分かった。

前述した通り、TiS₂の高温酸化によるSドープTiO₂の生成は、O₂濃度によって律速されている。上述の条件では、O₂濃度は高く、Ti-richであったため、SドープTiO₂が生成したと考えてよい。すなわち、本研究で開発した方法は、SドープTiO₂の作製に適した方法であることが明らかになった。

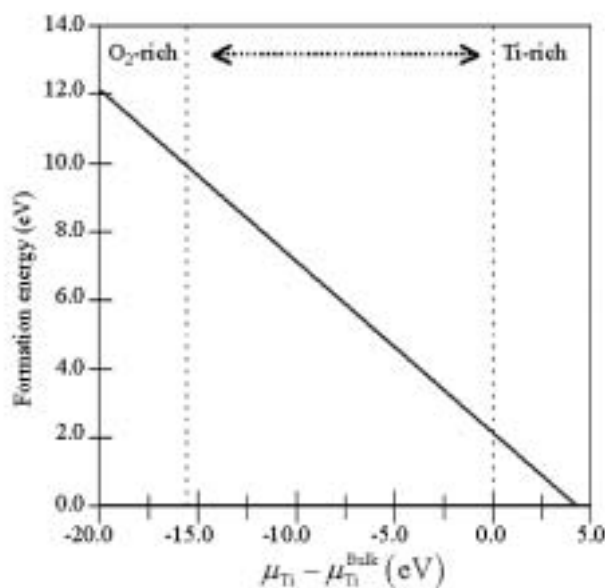


図5 F-LAPW法によって計算したS不純物の形成エネルギー

SドープTiO₂の電子構造と光学特性

SドープTiO₂の電子構造と光学特性を、第一原理バンド計算と拡散反射分光(DRS)測定によって調べた。図6は、Sドープと未ドープTiO₂の状態密度(DOS)を示す。SがOサイトを占有することによって、S 3p軌道がO 2p軌道と共鳴して価電子帯(VB)を形成する。これによって、VBの幅が拡大し、バンドギャップ幅が減少する(a)。また、S 3p軌道から成る電子占有準位が、VBと分離してその上端付近に形成される(b)。ただし、構造緩和を行わない計算では、分離した準位の形成は見られなかった。現在のところ、Sドープによる構造緩和によって、TiX₆八面体(X = O or S)が歪み、孤立した準位が形成すると考えている。

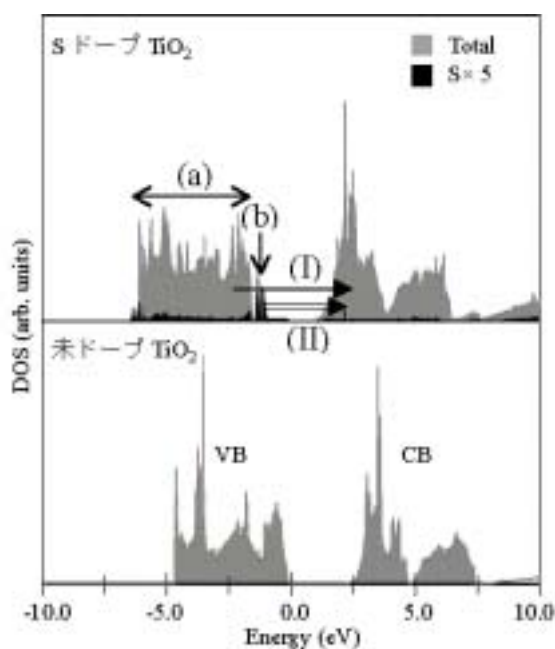


図6 F-LAPW法によるバンド計算によって求めたSドープTiO₂と未ドープTiO₂のDOS

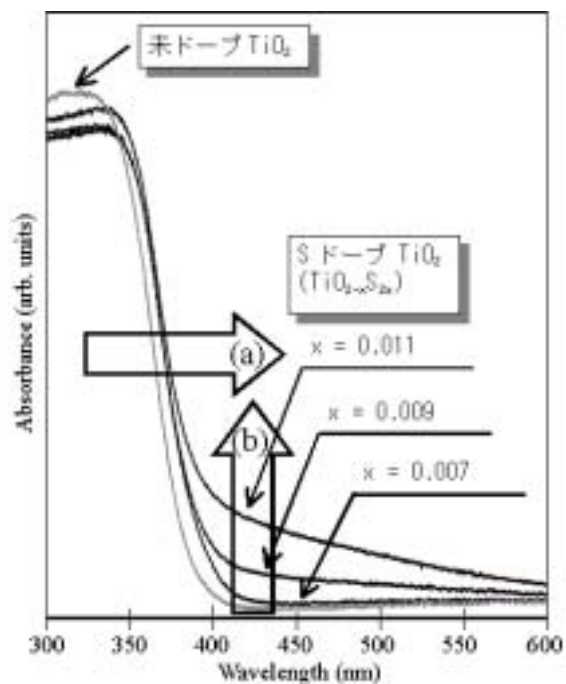


図7 TiO₂の熱処理(500 °C)で作製したSドープTiO₂と未ドープTiO₂のDRSスペクトル

DRS測定では(図7)、Sドープによって、光学吸収帯の低エネルギーシフト(a)、および、可視域の新たな光学吸収帯(b)が観測できた。前者はバンドギャップ幅の減少によって、後者はVB上部の孤立した電子占有準位を介した励起によって、各々説明できる。

以上のように、SドープによってTiO₂に可視光応答性が付与できることを実証した。また、可視光応答の機構を、バンド計算によって明らかにした。

SドープTiO₂の吸着と光触媒性能

筆者が開発したSドープTiO₂光触媒の実用性を検討するために、同触媒の吸着と光触媒反応の特性を評価した。触媒試料をメチレンブルー(MB)水溶液(0.01 mmol/L)に加え、暗室に保管した後(12時間)、溶液の光学吸収スペクトルを測定した(図8(a))。標準試料を加えた場合は、溶液の吸光度は大幅に減少した。一方、Sドープ体添加の溶液の吸光度変化は小さかった。これより、Sドープ体の吸着効率が低いことが分かった。XPSスペクトルには(図9(a))、O-S結合に起因した信号(168 eV付近)が観測されており、試料表面にSO_x分子が吸着していることが示唆された。非効率な吸着性能は、SO_x吸着分子が原因である。

工業的に、無リン洗剤による洗浄によって、金属触媒のSO_x吸着分子を除去できることが知られている。そこで、無リン洗剤でSドープTiO₂を洗浄した。図8(b)は、洗浄した試料を加えた溶液の吸収スペクトルである。当該洗浄の結果、Sドープ体の溶液の吸光度は、標準試料と同等のレベルまで減少した。これは、Sドープ体のMB分子の効率的な吸着を示唆する。洗浄後は、168 eV付近のXPS信号強度の減少が確認された(図9(b))。これらのことから、SO_x吸着分子が洗浄によって除去され、吸着性能が改善したと考えられる。

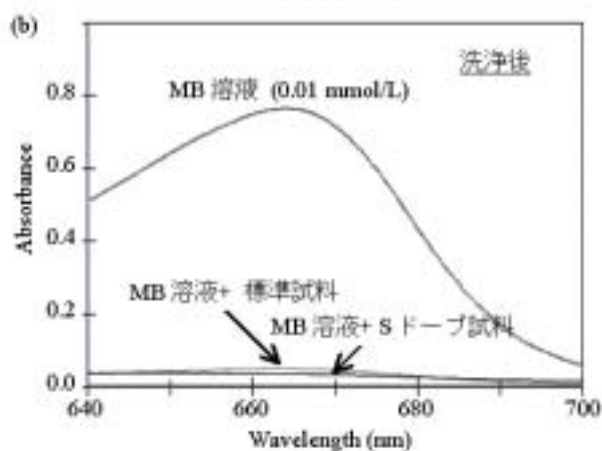
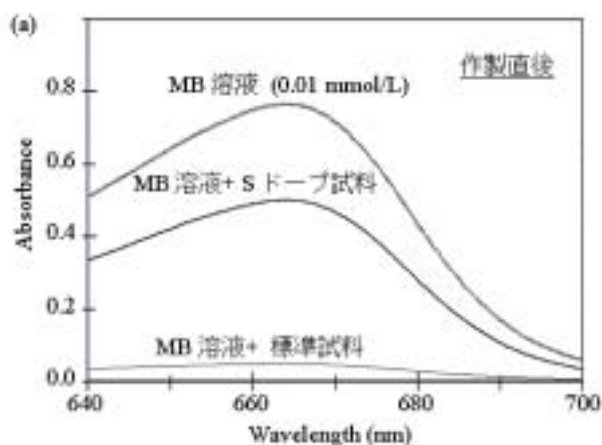


図8 材料に吸着させた後のMB溶液の吸収スペクトル

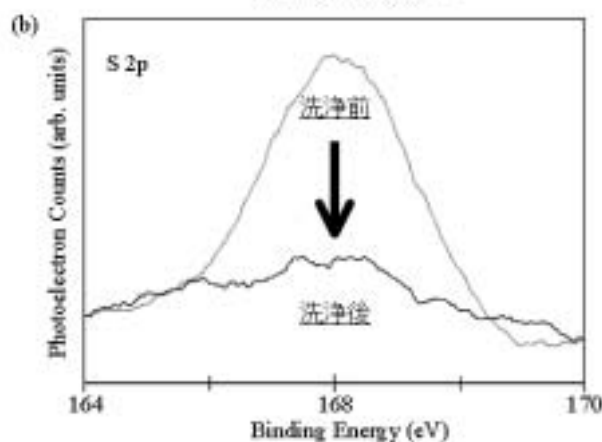
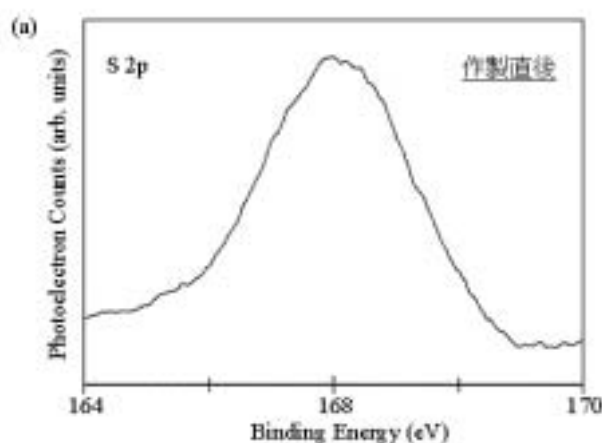


図9 作製直後と洗浄後のSドープ材料のS 2p 準位に対するXPSスペクトル

光触媒特性は、2-プロパノールの光分解試験によって評価した。光源には、ハロゲンランプ(350-700 nm)を使用した。この光をそのまま用いた場合(光源1:紫外光を含む)と、フィルターによって420nmから短波長側を除去した場合(光源2:可視光のみ)の2種類の照射を行った。1光子励起による光触媒反応によって、2-プロパノール1分子は、アセトン1分子に変換されることが知られている。そこで、光触媒材料の量子効率(QY)を $QY = N/P$ と定義した(NとP:単位時間当たりのアセトンの生成量と光子の吸収量)。

図10の通り、可視光を照射した時(光源2)もアセトンの生成が観測され、SドープTiO₂が可視光下でも光触媒として機能していることが実証できた。

ここで、光源1と光源2での量子効率の比[$QY^2/QY^1 = (N^2/N^1) \times (P^1/P^2)$]を考える。添え字1と2は、それぞれ、光源1と2の照射を示す。1時間当たりのアセトンの生成量は、約7.808 μmol(光源1)と約0.279 μmol(光源2)であった。よって、 N^2/N^1 0.036となる。単位時間当たりの光子吸収量の比は、 P^1/P^2 4.845であった。これらより、「 QY^2/QY^1 0.17」を得た。すなわち、光源1を照射した時の方が、光源2の時よりも、量子効率が高いことが明らかになった。この結果は、S添加TiO₂では、可視光下より、紫外光下の方が、光触媒効率が高いことを示している。

図6のDOSに基づく、SドープTiO₂の光触媒反応は、紫外光下ではVBとCB間(I)での、可視光下では準位(b)とCB間(II)での、各々のキャリア生成過程によって促進すると考えられる。一般的に、孤立

した準位を介した励起(過程(II))によるキャリアの生成効率は、バンド間遷移(過程(I))の場合よりも低い。そのため、可視域での反応の効率が、紫外域よりも低くなったと考えられる。しかしながら、光触媒技術の応用が期待されている場面では、太陽光や室内照明など可視光域が支配的な光源が数多く存在する。従って、このような場面では、S ドープ TiO₂ 光触媒の利用が十分に期待できる。

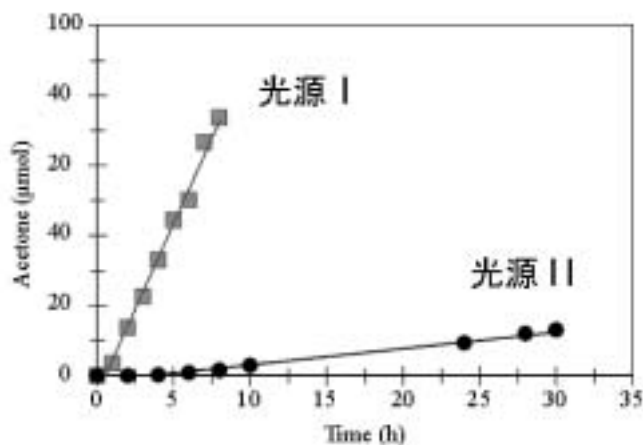


図10 SドープTiO₂の光触媒反応によるアセトンの生成量

まとめ

本研究では、新規可視光応答型光触媒 S ドープ TiO₂ の開発と物性の研究に取り組んだ。TiS₂ を高温で酸化することによって S ドープ TiO₂ の作製に成功した。S を O サイトにドープすることで、S 3p 軌道が価電子帯上部を改質し、バンドギャップ幅を減少させることによって、結果として、可視光応答性が付与できることを明らかにした。さらに、S ドープ TiO₂ が、可視光照射下で光触媒として機能することを実証した。