

〈特別研究課題〉 水熱合成法による
住宅・環境用新規光触媒ナノ材料開発に関する研究
助成研究者 名古屋工業大学 市川 洋



水熱合成法による
住宅・環境用新規光触媒ナノ材料開発に関する研究
市川 洋
(名古屋工業大学)

Study on hydrothermal synthesis of new nanomaterials
showing photocatalysis for housing and environment

Yo Ichikawa
(Nagoya Institute of Technology)

Abstract :

Optical band gap of WO_3 is 2.8eV which is smaller than 3.2eV of TiO_2 . Therefore, a photocatalytic action in visible light (VL) can be expected. Additionally, an increasing on efficiency of photocatalysis can be expected in nanosized WO_3 . In this study, synthesis of nanosized WO_3 was carried out by using hydrothermal method. A dependency of photocatalysis on crystal size for WO_3 was investigated. Photocatalysis in VL was observed for nanocrystalline WO_3 particles. The efficiency of photocatalysis in VL was increased by a decreasing of crystal size. Nanostructures of WO_3 could be obtained from hydrothermal synthesis using autoclave.

1. はじめに

建築材料に使われているホルムアルデヒド等の揮発性化学物質は、シックハウス症候群の一因とされ、その分解には、従来から光触媒材料・酸化チタン (TiO_2) が使われてきた。しかしながら、 TiO_2 の光学的バンドギャップは3.2eV(波長換算388nm)と広いため、太陽光中の紫外光しか活用できず、より長波長の光で作用、すなわち可視光で作用する光触媒材料の合成が望まれてきた。可視応答型光触媒材料の開発には、大きく分けて二つの流れがある。一つは、 TiO_2 の長波長応答化(バンドギャップの狭帯化)、もう一つは、 TiO_2 に変わる新材料の探索・開発である。前者は、主に TiO_2 結晶への他元素のドーピングによって行われてきた^{1~4)}。後者は、 TiO_2 よりもバンドギャップ

が狭く、できる限り透明度の高い材料が対象となる。高透明度については、光触媒材料が住宅建築材料に使われることが多く、塗料とともに使われることから重要視される項目である。最近、TiO₂よりもバンドギャップの狭い酸化タングステン(WO₃, バンドギャップ2.8eV(波長換算443nm))の薄膜試料で、紫外光照射による有害ガスの光分解が確認され^{5, 6)}, より長波長光での光触媒作用の期待から注目を集めている。一方、触媒材料の結晶化、ナノサイズ化も触媒効果向上の手立てとして、盛んに関連研究が行われている^{7, 8)}。触媒材料の結晶性を上げることで、光照射により材料内に内部光電効果により発生した励起電子と、それにより発生した正孔の再結合を抑制することが期待できる。また、材料をナノサイズ化することで、反応する比表面積が増大し、有害ガス等の化学物質分解効率の向上が期待される。我々は、簡便で大量合成が可能な水熱合成法により、WO₃のナノウィスカー合成に成功した^{9, 10)}。WO₃結晶をナノサイズ化することで、そのバンドギャップは狭まり、より波長の長い光、すなわち可視光での光触媒作用が期待される。本研究では、従来よりも長波長の光で作用し、太陽光を有効に利用できるナノ構造・光触媒材料を、住宅・環境材料の製造に適した安全、簡便かつ量産性の高いプロセスで合成することを目的に、1)WO₃結晶性粒子(ミクロン～ナノサイズ)のサイズによる光触媒性変化を調べ、2)水熱合成法でのWO₃ナノ粒子生成条件を調べた。加えて、応用を考え、3)有機金属分解法を用いた基板上へのWO₃ナノ粒子の生成を行い、可視光に対する光触媒性発現を試みた。

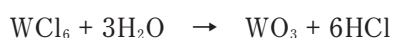
2. 実験

2.1 WO₃結晶性粒子の光触媒性確認実験

予備実験として、粉体WO₃を加熱焼成し結晶化させ、焼成温度、結晶粒サイズに対する光触媒性の発現を調べた。粉体原料(高純度化学研究所社, 純度3N)10gをアルミナボートに入れ、電気炉(マッフル炉)で3時間加熱焼成(昇温速度400°C/h)した。加熱焼成WO₃粒子の粒径サイズ、微細構造を走査型電子顕微鏡(SEM)で調べた。WO₃粒子の光触媒性確認実験は、メチレンブルー(和光純薬工業社, C₁₆H₁₈N₃S, methylene blue, 以下MBと略す)色素の分解反応を持って行った。MBは青銅色の光沢を持った暗緑色結晶粉末で、水、エタノールなどのアルコール類に溶ける。水溶液は青色を示し、分解反応が進むにつれ、青色が消色していく。

2.2 水熱合成法によるWO₃ナノ粒子の作製

WO₃ナノ粒子合成については、クロミック材料開発に関係して様々な手法で多くの研究^{11~16)}がなされてきたが、本研究では、量産化が可能な水熱合成法^{17, 18)}でナノ粒子の合成条件を調べた。水熱合成原料に、六塩化タングステン(WCl₆)と酢酸(CH₃COOH)を用い、エタノール(CH₃CH₂OH)に溶解させて実験を行った。反応容器内では、次の化学式で表される反応が予想される。



第3の式で表されるWO₃の合成エネルギーは高く、1気圧での合成が難しいと考えられることから、オートクレーブ(三愛科学社, HU-100)容器内での高圧加熱(最高温度240°C)の水熱合成を試

みた。

2.3 基板上へのWO₃ナノ粒子作製実験

WO₃ナノ粒子の正確な光触媒性能評価、住宅用ガラス塗布材への応用を考えた場合、ナノ粒子の基板、特にガラス基板上への形成が必要と考えられる。本研究では、準備実験として、金属有機化合物分解法(Metal Organic Decomposition, MOD法)による基板上へのWO₃ナノ粒子の形成を試みた。本研究では、合成石英基板(英興社), n型Si(100)基板上に、酢酸n-ブチルで容量比1:1に希釈したMOD原料(高純度化学研究所社, SYM-WO3)をスピコート(500rpm-10s+2000rpm-20s)で塗布し、120℃で5分間乾燥させた。試料乾燥後、酸素雰囲気中で3時間焼成した。焼成温度(500~900℃)に対する基板上のMOD原料の微細構造変化をSEMで調べた。また、焼成したサンプルをMB溶液(10mg/L:20ml)に浸漬し、青色光ランプ(パナソニック社製, 照度3400 lx)を照射して光触媒性の確認を行った。光触媒性は、光照射後のMB溶液の波長664nmにおける透過率変化により評価した。

3. 実験結果と考察

3.1 WO₃結晶性粒子の光触媒性確認実験

マッフル炉で焼成したWO₃粉体の微細構造観察を行った。SEM観察像を図1に示す。焼成温度500℃で、結晶性を示すファセット(facet)が粒子側面に観られるようになった(図1(b))。1000℃では明瞭なファセットが観られる(図1(c))が、1200℃では成長した結晶粒表面にナノサイズ粒子付着が観察された(図1(d))。焼成温度に対する粉体粒子の平均粒径を図2に示す。500℃あたりから、急激に粒子サイズが増大することがわかった。これは、(空気中での)結晶化温度が500℃近傍にあり、それ以上の温度では、結晶の“核”が周囲の原料粒子を取り込み、成長していったことが考えられる。

焼成WO₃粉体の結晶構造をX線回折によって調べた。測定結果を図3に示す。X線回折スペクトルは、WO₃単結晶についてのICSDデータと比較検討したところ、単斜晶と同定された。23°付近には、低角度側から(002)面、(020)面、(200)面と指数付けされる鋭い回折ピークが観られるが、(020)面ピークについて、スペクトルの半値全幅、単結晶値との差を調べた。いずれの値も、焼成温度1000℃のとき最小になることがわかった。すなわち、結晶化は500℃で始まり、焼成温度の上昇に従い結晶は成長していくが、1000℃を超えると、雰囲気還元雰囲気になり、結晶表面からの

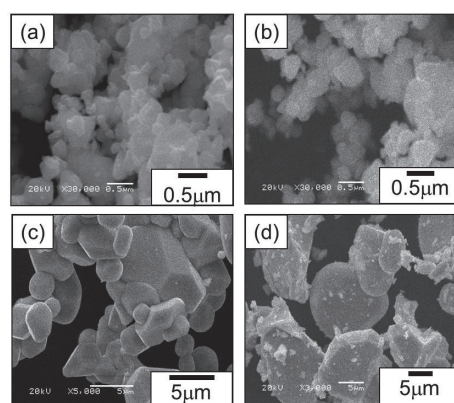


図1 焼成粉体のSEM観察像; 焼成温度 (a)200, (b)500, (c)1000, (d)1200℃。

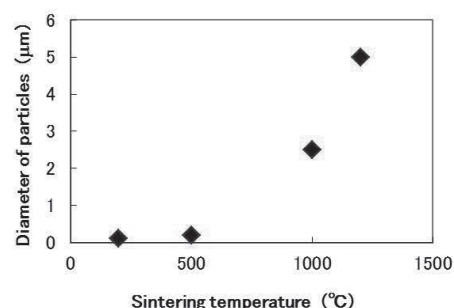


図2 焼成温度に対する焼成WO₃粉体粒子の粒径変化

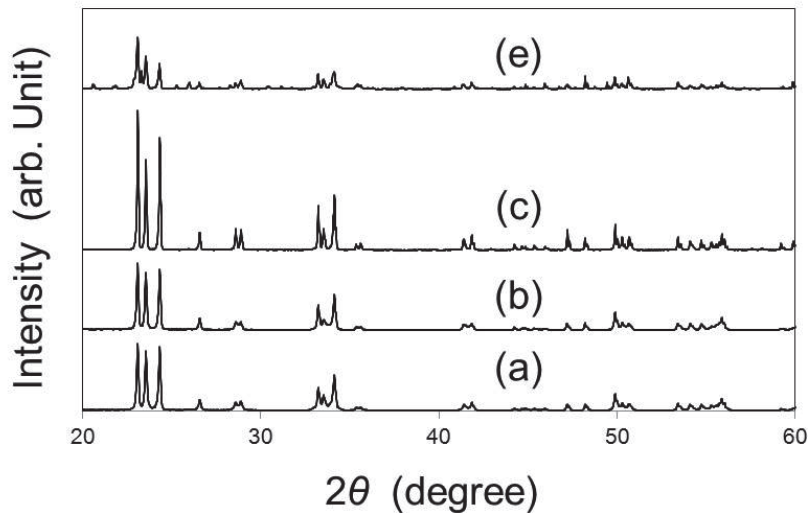


図3 WO₃焼成粉体のX線回折スペクトル；焼成温度
(a)200, (b)500, (c)1000, (d)1200°C。

酸素あるいはタングステンの蒸発が起こり、結晶性が劣化したのではと考えられる。

次にMB水溶液に焼成WO₃粉体を溶解し、紫外光を照射して、MB水溶液の色変化を調べた。紫

外線光源には、紫外線UV-A光を発する高圧水銀ランプ(センテック光源社)を使用し、焼成WO₃粉体3.0gをMB水溶液30ml(0.063M)に溶解して実験を行った。紫外線10分照射後、MB水溶液の透過率を分光光度計で測定した。波長664nm(赤色)での透過率を図4に示す。からのUV-A光を照射して、MB水溶液の色変化を調べた。200°Cで焼成したWO₃粉体を溶解したMB水溶液は白濁して、透過率測定を行うことができなかった。紫外線照射前、MB水溶液は、赤色光をほとんど透過しないので、1200°Cで焼成したWO₃粉体にはほ

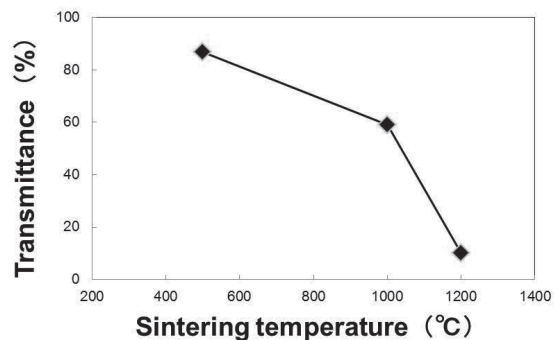


図4 焼成温度に対するWO₃粉体溶解メチレンブルー水溶液の紫外線照射による透過率変化。

とんど光触媒効果が無いものと考えられる。1000°Cで焼成した粉体については、MB水溶液の青色消色は緩やかで、約2時間の紫外線照射で、500°C焼成と同程度の80%に到達した。これらのことから、光触媒効率は、結晶性よりも粒子サイズへの依存度が高いのではないかと考えられる。

3.2 水熱合成法によるWO₃ナノ粒子の作製

水熱合成実験は、PTFE製容器に、六塩化タングステン1g、エタノール55ml、酢酸10mlを入れ、蓋をしてオートクレーブの耐圧性ステンレス製容器に入れ密閉して行った。ステンレス製容器全体を100~200°Cに加熱し、高圧水熱合成を行った。20時間の処理を行い、反応終了後、室温に冷えた反応溶液を濾過し、沈殿物を分離して乾燥させ、SEM観察を行った。

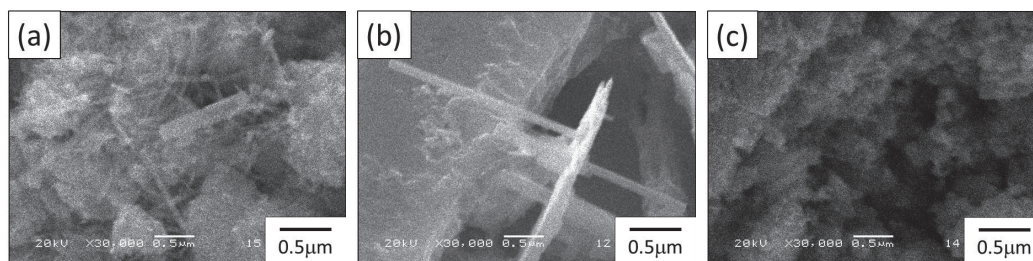


図5 オートクレーブを用いた水熱合成後に、溶液中に生成された沈殿物の微細構造；
反応温度(a)190, (b)200, (c)210℃。

溶液中への沈殿物の生成は、全ての反応温度について観られた。沈殿物中、反応温度が190℃と200℃のとき針状のナノ構造の生成が観察された(図5(a), (b))。一方、反応温度100～180℃, 210℃では、ナノ構造体の生成は確認できなかった(図5(c))。水熱合成における、ナノ構造体が生成する温度領域は、極めて狭い範囲に限定されることがわかった。そこで、反応温度を190℃に固定し、ナノ構造体の生成量増加条件を調べた。

六塩化タングステン、エタノール、酢酸の混合溶液からなる水熱合成では、酢酸の添加量によって、ナノ構造体のサイズ、生成量が変わることがわかった。図6は、六塩化タングステン1g、エタノール55mlに対する酢酸の添加量を変えて行った水熱合成後、溶液に生成された沈殿物の微細構造SEM観察像である。添加量を10mlから5mlに減らすと、針状ナノ構造体の生成密度が高くなっていることがわかった(図6(a))。さらに、添加を無くすと、ほぼサイズの整った針状ナノ構造体が純度高く生成されることが確認された(図6(b))。水熱合成において、酢酸は溶液中の水(H₂O)生

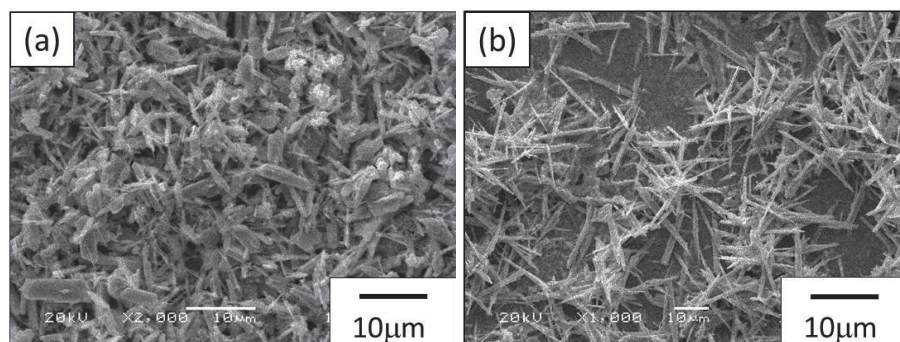


図6 酢酸量を調整して行った水熱合成後に、溶液中に生成された沈殿物の微細構造；
(a)酢酸5ml添加, (b)酢酸添加無し。

成に寄与する。水の生成抑制が、WO₃ナノ粒子生成効率を高めるものと考えられる。

生成されたナノ構造体の結晶構造をX線回折法で調べたところ、六方晶(h-WO₃)であることがわかった。酢酸無添加の水熱合成で得られたナノ構造体の結晶は、ほとんどc軸方向に成長した六方晶と考えられるが、酢酸の添加量を増やすと、斜方晶の水和物・タングステン酸WO₃(H₂O)_{0.333}の生成割合が大きくなっていくことも判明した。

これらの結晶性粉末をMB水溶液に溶解して行った光照射実験では、現在のところ、光触媒効果は確認されていない。

3.3 基板上へのWO₃ナノ粒子作製実験

まず、MOD溶液を酢酸 n-ブチルで1:1に希釈し、n-Si(100)基板上にスピコート法で1回塗布・乾燥、空气中で焼成したときのMOD膜の微細構造をSEMで観察した結果を図7に示す。

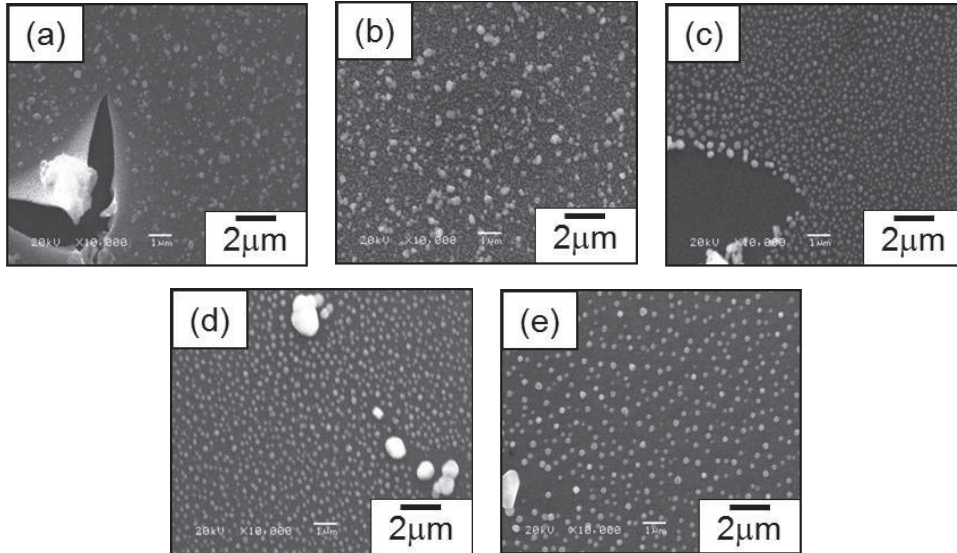


図7 焼成MOD膜のSEM観察像；焼成温度(a)500, (b)600, (c)700, (d)800, (e)900℃。

焼成温度600℃までは、粒子径は比較的大きく、不揃いであるが、700℃以上になると、粒子径は変化せず、粒子密度が減少することがわかった。MOD原料からのWO₃結晶の生成は、まずWを含む有機基が酸素を取り込みWO₃結晶の核が生成し、周囲のW、酸素を取り込んで結晶が成長していくので、焼成温度の上昇、焼成時間の経過にともない凝集が進んでいった結果と考えられる。

焼成MOD-WO₃膜の結晶性を調べるため、X線回折測定を行ったが、X線の輝度不足から今回の測定では明瞭なX線回折スペクトルを得ることはできなかった。

そこで、シリコン基板と同様に、石英基板上にMOD溶液を塗布・乾燥・焼成したMOD-WO₃膜の光学的透過率を分光光度計で測定した。図8には、焼成前、600℃、700℃で焼成したMOD膜の分光スペクトルを、それぞれ図8中の曲線(a), (b), (c)に示した。いずれも光学的バンドギャップの存在を示す様子が観られるが、WO₃結晶のバンドギャップ388nm付近に明瞭な吸収端は観られない。焼成温度500, 600℃では、MOD溶剤の酸化とその未分解が原因と考えられる膜の白濁が観られた。焼成温度700の場合には、焼成前に比べて光学的バンドギャップが広がり(吸収端が短波長側にシフトし)WO₃のそれ388nmから遠ざかるようにみられるが、透明度の向上はMOD溶剤の分解が完了を意味しているものと考えられる。X線回折測定と同様、微粒子の分散度合いから、WO₃結晶固有の物性値が現れていないものと考えられる。

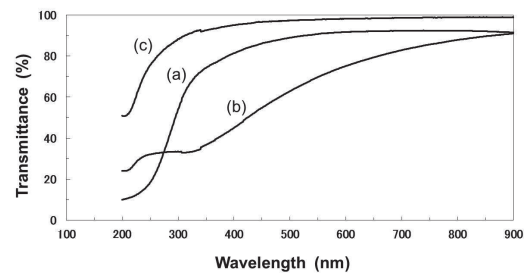


図8 石英基板上に塗布・乾燥後に焼成したMOD膜の透過率測定結果；(a)焼成前、(b)600℃焼成、(c)700℃焼成。

そこで、MOD溶剤の塗布回数増やし、微細構造の観察と可視光に対する光触媒性確認実験を行った。図9には、MOD溶剤・3回塗布後焼成したMOD膜のSEM観察結果が示されている。MOD溶剤の重ね塗りは、前の塗布・乾燥後に行った。

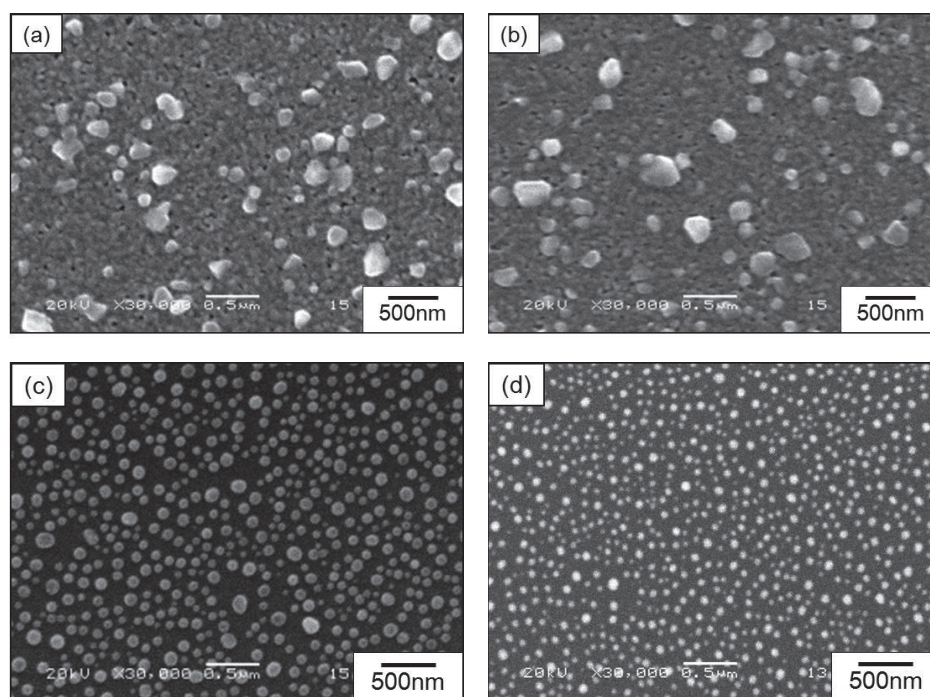


図9 MOD溶剤・3回塗布後焼成したMOD膜のSEM観察像。焼成温度；
(a), (b)500℃, (c), (d)700℃。基板；(a), (c)シリコン, (b), (d)石英。

焼成温度が500→700℃と上昇することで、粒子の発生数が増え、それらのサイズも小さくなっていることがわかる。さらに、焼成温度700℃のとき、シリコン基板に比べ、石英基板に塗布したMOD-WO₃膜中の粒子が小さくなっていることが観察された。そこで、画像解析ソフトを使い、SEM観察像に現れたWO₃粒子の粒子径とその数を数えた。焼成温度700℃のとき、MOD-WO₃中に生成した粒子の粒径と個数(密度)の関係を図10に示す。粒子数は、SEM像(面積15×10⁻¹²m²)でカウントされた粒子数、すなわち密度を表している。図10の結果から、シリコン基板に比べて、石英基板上において、ナノサイズの粒子の発生数が多く、特に直径50nm以下の粒子の生成が顕著であることがわかった。MOD溶液からのWO₃結晶の成長が、“結晶成長進行=粒子の縮小”と考えると、空气中でMOD-WO₃膜を加熱焼成したとき、石英基板SiO₂から酸素を引き抜きWO₃結晶が成長したのではないかと考えられる。逆に、シリコン基板上では、基板に固体に含まれる酸素が少なく、WO₃結晶にとっては酸素不足で、成長が鈍化して、粒径が小さくなりづらかったのではないかと考えられる。

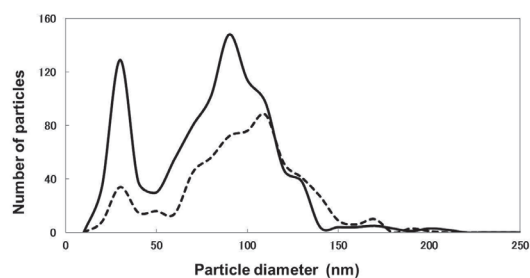


図10 焼成MOD-WO₃膜中粒子の粒径とその個数；(実線)石英基板、(破線)シリコン基板。

図9にSEM観察像を示した焼成MOD-WO₃膜を用いて、可視光に対する光触媒性確認実験を行った。20mlのMB溶液(0.01mM)が入ったポリプロピレン樹脂製の透明容器に、焼成MOD-WO₃試料

(基板面積 $20 \times 20 \text{mm}^2$)を沈め、青色蛍光灯からの青色光を照射してMB溶液の色変化を調べた。青色光照射実験は、光源、反応容器一式を遮光箱に入れて行い、可能な限り紫外光が照射されないよう注意をして、赤色664nmでの溶液透過率を測定して、青色光照射時間に対する実験色変化を調べた。光源－反応容器の距離は約100mmとした。

青色光を数時間照射しても、明確なMB溶液に色変化は観られず、数日経過後に変化が観られた。青色光照射実験の結果を図11に示す。焼成温度 500°C のときには、石英基板、シリコン基板に対してMB溶液の透過率の上昇が観られ、光触媒の発現が確認された。一方、焼成温度 700°C のとき、石英基板では、青色光の照射によるMB溶液の透過率上昇が観られたが、シリコン基板では、ほとんど観られなかった(図11(a)および(b)中、印◇と◆)。

今回実験で用いた青色蛍光灯からの光をラジオスペクトロスコープで調べたところ、発振波長は 470nm あたりを中心に、 150nm 程度広がっていることがわかった。MOD- WO_3 膜試料の無い、MB溶液のみの場合でも光照射によって透過率が上昇する(図11中、印○)のは、青色光に含まれるわずかな紫外線で分解が起こったのではないかと考えられる。

図9の結果によると、焼成温度 500°C と 700°C では、 700°C のときの方が、 WO_3 ナノ粒子の結晶性が高くなっていると考えられる。しかしながら、シリコン基板を用いた 700°C のときでは、光触媒効果がほとんど観られない(図11(b))。図10の結果から、焼成温度が 700°C のとき、シリコン基板に比べて、石英基板上において、ナノサイズの粒子の発生数が多いことが、唯一図11(b)の結果に反映されていると考えられるが、生成した WO_3 ナノ粒子の結晶性の分析を待たなければならない。

4. まとめ

太陽光を有効に利用できる住宅・環境用光触媒材料を安全、簡便かつ量産性の高いプロセスで合成することを目的に、新しい光触媒材料の候補である WO_3 材料のナノ構造体合成実験条件の最適化検討、結晶性微細粒子のサイズによる光触媒性変化の測定を行った。

水熱合成法による光触媒性 WO_3 ナノ粒子の大量合成を目論んだが、合成に必要な反応温度領域が極めて狭いことがわかった。今回の実験では、簡便性の観点から、酢酸、エタノールを六塩化タングステン用溶媒に用いたが、酢酸量が生成 WO_3 ナノ結晶の生成量、サイズ、形状に大きく関係していることがわかってきた。今後、 WO_3 ナノ結晶の生成量増大、生成のための水熱反応条件を拡げるため、溶媒種、その混合比の検討が必要と考えられる。水熱合成法で得た WO_3 ナノ粒子で

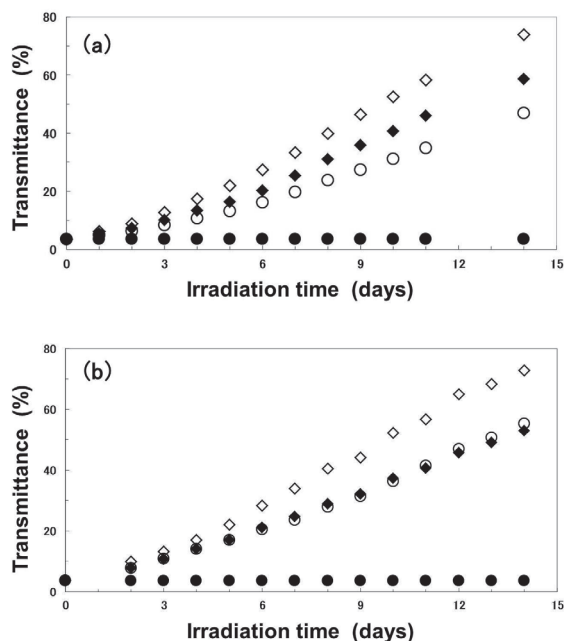


図11 青色光照射時間に対するMB水溶液の透過率変化；MOD- WO_3 膜の焼成温度 (a) 500°C 、(b) 700°C 。◇；石英基板、◆；シリコン基板、○；MB溶液のみ、●；MB溶液のみ(光照射無し)。

は、分量も少なく、明確な光触媒効果は確認できなかったが、一般的な粉体焼成法で作製したWO₃微粒子では紫外線UV-A光に対して、MOD法で基板上に作製したWO₃ナノ粒子では可視光青色光に対して光触媒効果を確認することができた。ただ、WO₃微細粒子(ミクロン～ナノサイズ)を用いた光触媒性発現実験では、光触媒効率、結晶性よりも粒子サイズへの依存度が高いという結果が得られた。今回の実験では微細粒子、ナノ粒子の密度が低いことから、今後、WO₃微粒子、特にナノ粒子の生成効率を上げ、高密度のWO₃粒子に対して、そのサイズ、結晶性が光触媒性発現と効率に及ぼす影響を子細に調べて行く必要がある。一方、酸素を含む石英基板上では、酸素を含まないシリコン基板上に比べて、WO₃ナノ粒子が生成しやすく、触媒効率も高い結果が得られ、住宅材料等への応用を考えた場合の有益な知見は得られたのではないかと考えられる。

参考文献

- 1) M. Anpo : *Catal. Surv. Jpn.*, **1**, 169 (1997).
- 2) T. Morikawa et al. : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, L561 (2001).
- 3) R. Asahi et al. : *Science*, **293**, 269 (2001).
- 4) T. Ohno et al. : *Chem. Lett.*, **32**, 364 (2003).
- 5) Y. Guo et al. : *Environ. Sci. Technol.* **41**, 4422 (2007).
- 6) 高島他 : 第71回応用物理学会学術講演会, 講演番号15a-NE-2 (2010).
- 7) M. Hirano and K. Matsushima : *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**, 110 (2006).
- 8) M. Hirano and K. Matsushima : *J. Nanotechnol.*, **6**, 762 (2006).
- 9) 山内他 : 平成23年度電気関係学会東海支部連合大会予稿集, 講演番号L1-4 (2011).
- 10) 猪子他 : 平成23年度電気関係学会東海支部連合大会予稿集, 講演番号N5-4 (2011).
- 11) Y. Baek and K. Yong : *J. Phys. Chem. C*. **111**, 1213 (2007).
- 12) T. Arai et al. : *Cat. Commun.*, **9**, 1254 (2008).
- 13) J. Wang et al. : *J. Phys. Chem. C*. **112**, 14306 (2008).
- 14) J. Wang et al. : *J. Phys. Chem. C*. **113**, 9655 (2009).
- 15) Y. Zhang et al. : *J. Phys. Chem. C*. **113**, 1746 (2009).
- 16) C. Guo et al. : *J. Mater. Chem.*, **20**, 8227 (2010).
- 17) N. Uekawa et al. : *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 442 (2004).
- 18) H. Takeuchi et al. : *Transact. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **35**, 175 (2010).

