

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 8 日現在

機関番号：34315

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410208

研究課題名(和文)4種の形態を持つ酸化タングステン粒子からの可視光応答型光触媒の作製

研究課題名(英文)Preparation of visible light driven photocatalysts from tungsten trioxides with four types of morphology

研究代表者

小島 一男 (KOJIMA, Kazuo)

立命館大学・生命科学部・教授

研究者番号：30131311

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：直方体状(単斜晶)、六角形状(六方晶)、球状およびディスク状(単斜晶と三斜晶の昆晶)の WO_3 粉末粒子に助触媒Ptまたは Cu^{2+} を担持して、液相(メチレンブルー水溶液)と気相(アセトアルデヒド)を用いて、可視光照射による光触媒実験を行った。活性は直方体状 WO_3 で液相、気相とも最大であり、次いで六角形状 WO_3 であった。直方体状 WO_3 は、単結晶に近い状態のため格子内欠陥が少なく、比表面積が大きく、さらに酸化反応面と還元反応面が分かれているため、最大活性となったと考えられる。六角形状 WO_3 では、単位比表面積当たりの光触媒活性が両相で最大であった。これは六角形平面の吸着能が高いためと考えられる。

研究成果の概要(英文)：Four types of shape and crystal structure-controlled WO_3 (cuboid, hexagonal, spherical, and disk) were prepared from starting reagent of $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot 5H_2O$ by hydrothermal, pyrolysis, and precipitation methods. Among the WO_3 samples, Pt particles-loaded cuboid-type WO_3 shows the highest photocatalytic activity both for the degradation of methylene blue (liquid phase) and for the oxidation reaction of acetaldehyde (gas phase) under visible-light irradiation. Pt particles-loaded hexagonal-type WO_3 shows the second highest activity. The reason for the highest activity of the cuboid-type WO_3 is believed to be small amounts of lattice defects due to its single crystal like structure, large specific surface area, and the existence of oxidative and reductive crystal planes separated each other. The hexagonal-type WO_3 shows the highest photocatalytic activity per unit surface area, and the reason is considered to be due to its high adsorption ability of hexagonal crystal planes.

研究分野：無機物理化学

キーワード：光触媒 可視光応答型 酸化タングステン 形態制御 白金担持 銅担持 メチレンブルー 気相

1. 研究開始当初の背景

(1) 光触媒の研究は国内外で盛んに行われており、国内では例えば毎年、日本化学会、日本セラミックス協会などで数多くの研究発表がなされている。従来から、代表的な光触媒である二酸化チタン(TiO_2)を対象とする研究が盛んに行われてきているが、この物質には、太陽光スペクトルのごく一部を占める紫外光でのみ光触媒性を示す紫外光応答型光触媒であるという短所がある。

これに対して、最近、太陽光スペクトルの大部分を占める可視光により光触媒性を示す酸化タングステン(WO_3)などの可視光応答型光触媒の研究が多くなってきた。

(2) 研究代表者には、これまでに光触媒に関する研究実績がある。それらは、色素メチレンブルーの分解性や金微粒子の効果に関する論文発表、紫外光応答型の Zn_2GeO_4 や Ta_2O_5 光触媒膜に関する、また可視光応答型 AgNbO_3 光触媒に関する学会発表、である。

(3) 研究代表者らは、直方体状、六角形状、球状、およびディスク状の4種の形態を持つ WO_3 を作製してガスセンサに関する研究を行い、二酸化窒素ガスに対するセンサ特性は直方体状 WO_3 が最も高いという結果を得ている。

(4) WO_3 の可視光応答型光触媒活性は十分でなかったが、助触媒として白金(Pt)や銅イオン(Cu^{2+})などを WO_3 に担持することにより、可視光活性が非常に向上することが最近、国内の研究者により報告された。また、助触媒 Cu^{2+} を担持した、 WO_3 - TiO_2 系膜および WO_3 -二酸化ケイ素(SiO_2)系粉末において、可視光活性が増大することが国内の研究者により報告された。

2. 研究の目的

(1) 屋外での太陽光のみでなく、屋内での蛍光灯などの可視光下においても高い可視光活性を示す光触媒粉末と膜を得ること、また高活性の原因を明らかにすることが目的である。

(2) そのために、助触媒を担持した4種の形態を持つ WO_3 粉末を作製して調査する。また4種の形態を持つ WO_3 粉末を TiO_2 膜や SiO_2 膜に固定化した膜を作製して調査する。高活性の原因については、 WO_3 の比表面積や結晶面、助触媒担持量などの観点から明らかにする。

3. 研究の方法

(1) パラタングステン酸アンモニウム五水和物($(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)の水溶液を希硝酸に加え、 H_2WO_4 を調製した。この H_2WO_4 にイオン交換水を加えて水熱処理を行い、乾燥、焼成(400 で3時間)して直方体状 WO_3 粉末を作製した(水熱法)。六角形状 WO_3 粉末は、 H_2WO_4 にイオン交換水と臭化セチルトリメチルアンモニウムを加えて水熱処理を行い、乾燥、焼成(400 で3時間)して作製した(水熱法)。球状 WO_3 粉末は $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を焼成(400 で3時間)して作製した(熱分解

法)。ディスク状 WO_3 粉末は上記同様に H_2WO_4 を調製し、乾燥、焼成(400 で3時間)して作製した(硝酸分解法)。 WO_3 へのPt助触媒担持は光析出法により、 Cu^{2+} 助触媒担持は吸着法により行った。直方体状 WO_3 粉末の反応面を特定するため、Ptおよび MnO_2 を光析出法により担持した。

(2) 作製した WO_3 粉末の特性を、FE-SEM (HITACHI S-4800)、TEM (JEOL JEM-2100) 観察、XRD (RIGAKU Ultima-IV)、比表面積 (BEL JAPAN BELSORP 18 および BELSORP-mini II)、紫外可視吸収スペクトル (SHIMADZU UV-1700)、FT-IR スペクトル (SHIMADZU FTIR-8600) 測定により評価した。Pt助触媒担持量は原子吸光分析法 (HITACHI A-1000) により求めた。

(3) 4種の形態の WO_3 粉末(無担持、Pt担持および Cu^{2+} 担持)およびそれらをゲル膜中に固定化した試料の光触媒性評価は、液相については、色素メチレンブルー水溶液 (1.0×10^{-5} M) に可視光(波長 453 nm (キセノンランプと干渉フィルター)または 473 nm (青色LED))を照射して、紫外可視吸収スペクトルによりメチレンブルーの分解量を一定時間間隔で360分間測定して行った。

気相を用いる光触媒性評価は、アセトアルデヒドに可視光LED(波長 465 nm)を照射して、アセトアルデヒド、酢酸、二酸化炭素をガスクロマトグラフにより一定時間間隔で240分間定量して行った。気相として酢酸を用いた場合、青色LED(波長 473 nm)を照射して、二酸化炭素を定量して行った。

また4種の無担持 WO_3 に対して、電子供与剤(硫酸銀)水溶液(20 mM)に青色LED(波長 473 nm)を照射し、酸素(O_2)の生成量を定量して光触媒性を評価した。

4. 研究成果

(1) 4種の形態の WO_3 粉末結晶粒子、すなわち直方体状(単斜晶)、平板状でやや横長の六角形状(六方晶)、球状(単斜晶と三斜晶の昆晶)、およびディスク状(単斜晶と三斜晶の昆晶)を作製した。特に、六角形状 WO_3 は、従来の水熱法による作製では直方体状 WO_3 がかなり混ざった状態で得られたが、本研究では、希硝酸に WO_3 の原料試薬であるパラタングステン酸アンモニウム五水和物の水溶液を素早く一度に加えるなどの実験上の工夫により、直方体状 WO_3 の混ざり具合が非常に少ない六角形状(平板状でやや横長) WO_3 を得ることができた。この平板状でやや横長の六角形状 WO_3 は、まず WO_3 前駆体の核に NH_4^+ が吸着して四角形プレートもしくは少し横長の六角形プレートが形成され、次に四角形プレートの角および少し横長の六角形プレートの横の辺に臭化セチルトリメチルアンモニウムが吸着することで形成されたと考えられる。

(2) 4種の WO_3 にPtまたは Cu^{2+} を担持して粒子

を作製し、液相（メチレンブルー水溶液、Pt または Cu^{2+} 担持 WO_3 ）または気相（アセトアルデヒド、Pt 担持 WO_3 ）を用いて、可視光照射による光触媒実験を行った。その結果、両助触媒担持において、活性は直方体状 WO_3 で液相においても気相においても最大であり（Pt 担持試料で $5.3 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ）次いで六角形状 WO_3 で高かった。単位比表面積当たりの光触媒活性は、六角形状 WO_3 で液相においても気相においても最大であった。

直方体状 WO_3 は、単結晶に近い状態のため格子内欠陥が少なく、加えて比表面積が大きかったため（ $11.7 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ）活性が最大であったと考えられる。また直方体状 WO_3 粉末では、 MnO_2 が主に析出した面（酸化反応面）と Pt が主に析出した面（還元反応面）が分かれて存在していた。これも最大活性を示した理由の一つと考えられる。六角形状 WO_3 では、比表面積は小さかったが（ $4.8 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ）メチレンブルー分子の平板面上への吸着能が高いため、単位比表面積当たりの光触媒活性が最大になったと考えられる。なお、Pt 担持球状 WO_3 粉末は、光触媒活性が最小であったが、これは Pt 担持量が最小であり電子と正孔の再結合が起こり易かったためと考えられる。

気相でのアセトアルデヒドの分解反応において、直方体状 WO_3 では、酢酸の生成量が少なく、二酸化炭素の生成量が多かったことから、アセトアルデヒドの完全分解が進行し易いと考えられる。酢酸の生成量は、ディスク状 WO_3 粉末においてのみ、理論値より大きかった。これは、正孔による酸化経路ばかりでなく励起電子による還元経路の両経路により OH ラジカルが生成したためと考えられる。

(3) 4 種の Pt 担持 WO_3 に粒子を、ゾル・ゲル法により TiO_2 および SiO_2 のゲル膜中に固定化し、メチレンブルー水溶液を用いて可視光照射による光触媒実験を行った。その結果、 WO_3 - TiO_2 系膜は比較的安定で光触媒性を示したが、 WO_3 - SiO_2 系膜は水溶液中で剥がれてしまった。

(4) 4 種の Cu^{2+} 担持 WO_3 に対して、液相（メチレンブルー水溶液）を用いて、可視光（波長 473 nm の青色 LED）照射による光触媒実験を行った。その結果、無担持および Cu^{2+} 担持 WO_3 とも、活性は直方体状 WO_3 で最大であった。また Cu^{2+} 担持試料では六角形状 WO_3 が最大であった。

(5) 4 種の Pt 担持 WO_3 を用い、酢酸（気相）の二酸化炭素への無機化反応に対して、可視光（波長 473 nm の青色 LED）照射による光触媒実験を行った。その結果、活性はディスク状 WO_3 で最大であった。Pt 担持ディスク状 WO_3 の焼成温度を 200-1000 で変化させたところ、700 焼成の試料で最大活性を示した。0.5 wt% Pt 担持 700 焼成試料で酢酸を完全に無機化できた。焼成温度を変化させても担持した Pt の粒径に変化が見られなかったため、光触媒活性の向上には WO_3 の比表面積

と結晶性とのバランスが重要であると考察された。

(6) 4 種の無担持 WO_3 を用い、電子供与剤（硫酸銀）存在下における水溶液からの酸素（ O_2 ）生成反応に対して、可視光（波長 473 nm の青色 LED）照射による光触媒実験を行った。銀（Ag）の WO_3 上への担持量は原子吸光分析法（SHIMADZU AA-6200）により、また水溶液中の銀イオン（ Ag^+ ）存在量は原子吸光分析法（HITACHI A-1000）により求めた。その結果、活性は直方体状 WO_3 で最大であった。直方体状 WO_3 の焼成温度を 200-1000 で変化させたところ、500 までは形状が維持され、400 の試料が最大活性を示し、600 以上では形状が崩れた。結晶性は高温になるほど良くなり電子と正孔の再結合が抑制されたと考えられるが、一方、比表面積は 400 まではほぼ一定で大きかったが（約 $6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ）、500 で減少した（ $4.5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ）。以上のように結晶性と比表面積の兼ね合いから 400 の試料で最大活性を示したと考えられる。

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 1 件）

Aya Fujii, Zhicong Meng, Chihiro Yogi, Takeshi Hashishin, Tomoe Sanada, Kazuo Kojima, Preparation of Pt-loaded WO_3 with different types of morphology and photocatalytic degradation of methylene blue, Surface and Coatings Technology, 査読有, Vol. 271, 2015, pp. 251 - 258, DOI:10.1016/j.surfcoat.2014.11.070

〔学会発表〕（計 11 件）

Yuka Kaneyama, Atsuhiko Tanaka, Tomoe Sanada, Kazuo Kojima, Photocatalytic Water Oxidation under Visible Light by Tungsten Trioxide, 6th International Symposium on Functionalization and Applications of Soft/Hard Materials, 2017 年 01 月 21 日、立命館大学（滋賀県・草津市）

Akifumi Yamamoto, Atsuhiko Tanaka, Tomoe Sanada, Kazuo Kojima, Effect of Loading WO_3 with Cu on the Degradation of Methylene Blue in Aqueous Suspension, 6th International Symposium on Functionalization and Applications of Soft/Hard Materials, 2017 年 01 月 21 日、立命館大学（滋賀県・草津市）
金山 優果、田中 淳皓、眞田 智衛、小島 一男、酸化タングステン光触媒粉末の合成とヨウ素イオン存在下での水の酸化反応、第 118 回触媒討論会、2016 年 09 月 23 日、岩手大学（岩手県・盛岡市）
山本 彬史、田中 淳皓、眞田 智衛、

小島 一男、酸化タングステン粉末の合成と気相での光触媒活性の評価、第 118 回触媒討論会、2016 年 09 月 22 日、岩手大学 (岩手県・盛岡市)

山本 彬史、田中 淳皓、眞田 智衛、小島 一男、酸化タングステン粉末の合成と酢酸の光触媒分解反応、日本化学会第 96 春季年会、2016 年 03 月 26 日、同志社大学 (京都府・京田辺市)

金山 優果、田中 淳皓、眞田 智衛、小島 一男、酸化タングステン光触媒粉末の合成と可視光照射下における水からの酸素生成反応、日本化学会第 96 春季年会、2016 年 03 月 26 日、同志社大学 (京都府・京田辺市)

山本 彬史、天池 勇揮、田中 淳皓、眞田 智衛、小島 一男、酸化タングステン光触媒を用いたメチレンブルーの分解反応における銅担持効果、日本化学会第 96 春季年会、2016 年 03 月 25 日、同志社大学 (京都府・京田辺市)

藤井 亜耶、吉村(孟) 志聡、橋新 剛、与儀 千尋、眞田 智衛、小島 一男、形態制御した Pt 担持 WO_3 粉末の作製とメチレンブルー分解活性評価、第 21 回シンポジウム 光触媒反応の最近の展開、2014 年 12 月 12 日、東京大学 (東京都・目黒区)

Aya Fujii, Shisou Yoshimura, Chihiro Yogi, Takeshi Hashishin, Tomoe Sanada, Kazuo Kojima, Preparation of Pt-loaded WO_3 and degradation mechanism of methylene blue, 3rd International Symposium on Functionalization and Applications of Soft/Hard Materials, 2014 年 11 月 08 日、立命館大学 (滋賀県・草津市)

藤井 亜耶、吉村 志聡、与儀 千尋、藤岡 大毅、眞田 智衛、小島 一男、形態制御した Pt 担持 WO_3 の液相・気相での光触媒特性、第 4 回 CSJ 化学フェスタ 2014、2014 年 10 月 14 日、タワーホール船堀 (東京都・江戸川区)

Aya Fujii, Zhicong Meng, Chihiro Yogi, Takeshi Hashishin, Tomoe Sanada, Kazuo Kojima, Preparation of Pt-loaded WO_3 with different types of morphology and photocatalytic degradation of methylene blue, 9th International Conference on Surface, Coatings and Nanostructured Materials, 2014 年 09 月 10 日、Dublin (Ireland)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小島 一男 (KOJIMA Kazuo)

立命館大学・生命科学部・教授

研究者番号：3 0 1 3 1 3 1 1