

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 22 日現在

機関番号：14101

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24510095

研究課題名(和文) 反応サイト選択性コアシェル助触媒担持酸化タングステンナノチューブの創製

研究課題名(英文) Synthesis of reaction site selectively core-shell cocatalyst loaded tungsten oxide nanotubes

研究代表者

勝又 英之 (KATSUMATA, Hideyuki)

三重大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：10335143

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)： 硫酸セシウム存在下における水熱合成法により、規則的配列した酸化タングステンナノロッド薄膜をタングステン金属基板上に直接合成することに成功した。得られた酸化タングステンナノロッド薄膜は、XRD、SEM、TEM、HRTEM、DRS、XPSによって特徴づけられた。この酸化タングステンナノロッド薄膜の光触媒活性を評価したところ、酸化タングステンナノプレート薄膜や酸化チタンナノロッド薄膜よりも高い性能を有していた。また、光触媒反応を繰り返し行っても、活性の低下は確認されず優れた安定性を有していた。

研究成果の概要(英文)： Thin films containing aligned WO₃ nanorods were grown directly onto a W metal plate via a hydrothermal reaction in the presence of Cs₂SO₄. The obtained WO₃ nanorods thin films were characterized by XRD, SEM, TEM, HRTEM, DRS and XPS. The films exhibited a much higher photocatalytic activity than WO₃ nanoplates and TiO₂ thin films under visible light irradiation. Further, the films showed good stability during the photocatalytic reaction.

研究分野：環境化学

キーワード：酸化タングステン 光触媒 可視光応答

1. 研究開始当初の背景

光触媒は光を当てることにより有害物質を分解したり抗菌機能を示したりする。代表的な光触媒である酸化チタンは、紫外線照射下においてのみ光触媒機能を発揮する。したがって、シックハウス対策への応用など、室内で使うために可視光で働く光触媒が望まれている。近年になって窒素ドープ酸化チタンや白金ドープ酸化チタン等の可視光で機能する光触媒が報告されているが、その性能は不十分であった。

一方、最近になって、酸化タングステンが可視光応答光触媒として注目を集めている。酸化タングステン単独ではわずかな活性しかなく、環境汚染物質の完全酸化分解できないが、その表面に白金やパラジウムの金属粒子や銅化合物等の助触媒を用いると可視光で高い活性を示すことが明らかとなってきた。この様に酸化タングステン光触媒の可視光活性向上は興味深いが、これまで国内外とも助触媒の種類や担持法に関する研究が中心で、ベースとなるナノ酸化タングステンの合成例は極めて乏しい。したがって、酸化タングステン系光触媒のさらなる高活性化のためには、ナノ構造を制御した酸化タングステンの開発が強く望まれている。

2. 研究の目的

光触媒の高活性化はより低いエネルギーの光により高い触媒活性を発現させ光の利用効率を高め、光触媒の応用範囲を広げるためにも重要である。このような観点から高活性化の研究は活発に行われている。光触媒活性を向上させる方法の一つとして、ナノ構造を制御し、比表面積を増大させることが挙げられる。また、先行研究においては、粉末の酸化タングステン光触媒の研究が数多くなされてきた。光触媒としての酸化タングステンの応用範囲を広げる一つの手段として、薄膜化が考えられる。そこで本研究では、タングステン板上に酸化タングステン薄膜を形成し、さまざまなアルカリ金属を共存させ反応させることにより、薄膜表面の形態を変化させ、その光触媒活性を比較した。また、適切な助触媒を薄膜上に担持し、より高活性化新規光触媒の開発を目的とした。

3. 研究の方法

希硝酸溶液に、シュウ酸を加え、さらに各種アルカリ金属硫酸塩を加え攪拌した。そこにあらかじめ500 で30分間熱処理したタングステン板を浸漬させ、高温高圧下で処理した。得られたタングステン板を洗浄し、室温にて乾燥させた。その後500 で30分間焼成を行った。

得られた酸化タングステン薄膜に、白金を担持した。白金の担持には、ヘキサクロロ白金酸を前駆体として用い、光析出法で行った。

光触媒活性の評価は、ローダミンB溶液の分解にて行った。ローダミンB溶液に得られ

た酸化タングステン薄膜を入れ、420 nm カットフィルターを備えたキセノンランプにて光照射を行った。ローダミンBの吸光度の変化を1時間ごとに紫外・可視分光光度計(測定波長:554 nm)を用いて測定した。

4. 研究成果

得られた酸化タングステン薄膜のXRD測定を行った。回折パターンから六方晶系の酸化タングステンであることが分かった。白金担持前後では結晶相に変化は見られず、また白金種に帰属されるピークは確認できなかった。これは白金種の分散度が高く、濃度が低いため観測できなかったものと考えられる。

得られた酸化タングステン薄膜のSEM観察を行った。薄膜表面には、ナノロッド状の酸化タングステンが垂直方向に成長していることが明らかとなった。また、共存させるアルカリ金属イオンの種類を変えることで、表面形態を種々の形に制御できることが分かった。また、白金を担持させた酸化タングステン薄膜のSEM像からは、白金種が酸化タングステンナノロッドに担持されている様子が見てとれた。

得られた酸化タングステン薄膜のTEM観察を行った。ナノロッドの長さ及び外径は、それぞれ1 μ m, 50 nmであった。HRTEM画像から2種類の格子縞が観察された。一つは、0.382 nmであり、これは酸化タングステンの(002)面と一致する。もう一つは、0.223 nmであり、これは、PtO₂の(101)面に一致する。したがって、担持されている白金種は酸化白金であることが分かった。

XPSは固体表面の組成や化学結合状態を分析することができる。そこで、酸化タングステン薄膜中に存在している元素の酸化状態を測定した。その結果、タングステンは三価、酸素は酸化物の状態を示した。したがって、薄膜上にあるタングステン種は酸化タングステンであることがXPSの結果からも支持された。さらにセシウムも検出された。また、白金種は、0価、2価、4価の混合酸化状態で存在し、中でも4価が最も高濃度であることが分かった。これはHRTEMの観察結果とも一致する。白金は8.0 atom%、セシウムは6.3 atom%で存在していることが明らかとなった。

酸化タングステン薄膜の拡散反射スペクトルを測定した。200 - 800 nmの領域において光吸収が観察された。また、バンドギャップを算出したところ、2.73 eVと見積もられた。

酸化タングステン薄膜のフォトルミネセンス(PL)スペクトルを測定した。白金担持酸化タングステン薄膜のPL強度は、非担持のそれより、下がっており、これは電子とホール再結合が抑えられ、電子とホールに分離しやすくなったことがわかった。

Cs共存下で生成した白金担持酸化タングステン薄膜の白金担持量を変化させ最適白金担持量を検討した。検討方法として、紫外

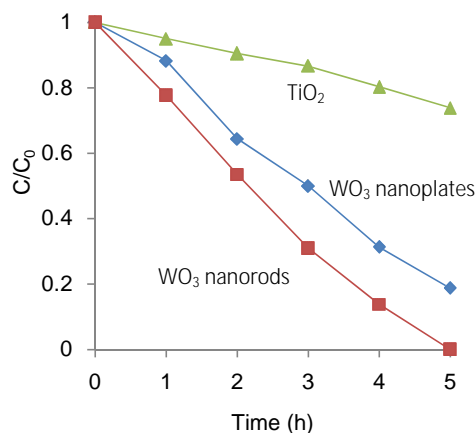


図 1. 酸化タングステン薄膜の光触媒活性.

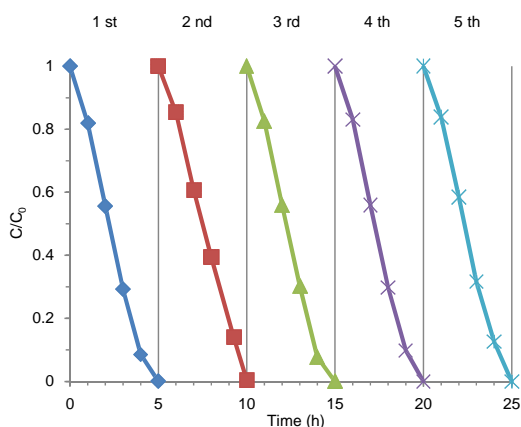


図 2. 酸化タングステンナノロッド薄膜の再利用性.

可視分光光度計による、ローダミン B 染料の脱色時間の変化を白金担持量の異なる白金担持酸化タングステン薄膜で比較し、活性評価を行った。最も分解活性が高かったのは白金担持量が 0.63 mg であったが、白金担持量が 0.42 mg のサンプルに比べ劇的に活性が上がったわけではなく、また白金自体非常に高価で希少なため、最適白金担持量を 0.42 mg とした。

表面形態を制御した酸化タングステン薄膜と、表面形態を制御させずに合成した酸化タングステン薄膜の分解活性の比較を行った。さらに酸化タングステンの優位性を示すため同じ光触媒である酸化チタンナノロッド薄膜を合成し触媒活性を比較した。結果を図 1 に示す。この図からも酸化タングステンの優位性と表面形態を変化させた光触媒のほうが表面形態を変化させていない光触媒より触媒活性が優れていることが分かる。

白金担持酸化タングステン薄膜の再利用性の検証をおこなった。同様の実験を連続で 5 回行い、それぞれ 5 時間後のローダミン B

の濃度を比較し検討した。結果を図 2 に示す。5 回の連続実験においてほとんど活性は低下せず、5 時間後にローダミン B をすべて脱色することができた。結果から白金担持酸化タングステンには再利用性を十分に持っているものと判断できた。

以上、本研究ではタングステン基板上に酸化タングステンナノロッド光触媒薄膜の合成法を確立した。白金担持酸化タングステンによりローダミン B を 5 時間で完全に脱色できた。本触媒は、表面制御をしていないプレート状の酸化タングステン光触媒薄膜や酸化チタン光触媒薄膜より触媒活性が優れていた。酸化タングステンによるローダミン B の脱色は、ローダミン B 自身の励起による分解や吸着よりも酸化タングステン光触媒活性による分解の寄与が大きいことが分かった。

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 25 件)

H. Katsumata, K. Inoue, T. Suzuki, S. Kaneco, Facile synthesis of WO₃ nanorod thin films on W substrate with enhanced photocatalytic performance, *Catal. Lett.*, 144 (2014) 837-842. (査読有)
DOI 10.1007/s10562-014-1194-8

H. Katsumata, T. Sakai, T. Suzuki, S. Kaneco, Highly efficient photocatalytic activity of g-C₃N₄/Ag₃PO₄ hybrid photocatalysts through Z-scheme photocatalytic mechanism under visible light, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53 (2014) 8018-8025. (査読有)

[dx.doi.org/10.1021/ie5012036](https://doi.org/10.1021/ie5012036)

H. Katsumata, T. Hayashi, M. Taniguchi, T. Suzuki, S. Kaneco, Highly efficient visible-light driven AgBr/Ag₃PO₄ hybrid photocatalysts with enhanced photocatalytic activity, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 25 (2014) 68-75. (査読有)

[dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2014.01.033](https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.01.033)

H. Katsumata, Y. Tachi, T. Suzuki, S. Kaneco, Z-scheme photocatalytic hydrogen production over WO₃/g-C₃N₄ composite photocatalysts, *RSC Adv.*, 4 (2014) 21405-21409. (査読有)

DOI: 10.1039/c4ra02511c

P. Gomathisankar, K. Hachisuka, H. Katsumata, T. Suzuki, K. Funasaka, S. Kaneco, Photocatalytic hydrogen production from aqueous Na₂S + Na₂SO₃ solution with B-doped ZnO, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 1 (2013)

982-988. (査読有)
dx.doi.org/10.1021/sc400061w
H. Katsumata, M. Taniguchi, S. Kaneco, T. Suzuki, Photocatalytic degradation of bisphenol A by Ag_3PO_4 under visible light, *Catal. Commun.*, 34 (2013) 30-34. (査読有)

dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2013.01.012

P. Gomathisankar, D. Yamamoto, H. Katsumata, T. Suzuki, S. Kaneco, Photocatalytic hydrogen production with aid of simultaneous metal deposition using titanium dioxide from aqueous glucose solution, *Int. J. Hydrogen Energy*, 38 (2013) 5517-5524. (査読有)

dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.03.014

P. Gomathisankar, K. Hachisuka, H. Katsumata, T. Suzuki, K. Funasaka, S. Kaneco, Photocatalytic hydrogen production with CuS/ZnO from aqueous $\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_3$ solution, *Int. J. Hydrogen Energy*, 38 (2013) 8625-8630. (査読有)

dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.04.131

P. Gomathisankar, K. Hachisuka, H. Katsumata, T. Suzuki, K. Funasaka, S. Kaneco, Enhanced photocatalytic hydrogen production from aqueous methanol solution using ZnO with simultaneous photodeposition of Cu , *Int. J. Hydrogen Energy*, 38 (2013) 11840-11846. (査読有)

dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.06.131

H. Katsumata, Y. Oda, S. Kaneco, T. Suzuki, Photocatalytic activity of $\text{Ag}/\text{CuO}/\text{WO}_3$ under visible-light irradiation, *RSC Adv.*, 3 (2013) 5028-5035. (査読有)

DOI: 10.1039/c3ra23322g

P. Gomathisankar, K. Hachisuka, H. Katsumata, T. Suzuki, K. Funasaka, S. Kaneco, Photocatalytic hydrogen production from aqueous $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Na}_2\text{S}$ solution with $\text{B}/\text{CuO}/\text{ZnO}$ under visible light irradiation, *RSC Adv.*, 3 (2013) 20429-20436. (査読有)

DOI: 10.1039/c3ra42525h

[学会発表](計 54 件)

佐々木隆浩・勝又英之・鈴木透・金子聡, 染料吸着させた $\text{BiOCl}_{0.2}\text{Br}_{0.8}$ の可視光応答光触媒活性, 第 33 回分析中部夏期セミナー, 2014.9.4-5, 富山大学(富山県・富山市).

館裕介・勝又英之・鈴木透・金子聡, $\text{WO}_3/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 光触媒による水溶液からの水

素生成法の開発, 第 33 回分析中部夏期セミナー, 2014.9.4-5 富山大学(富山県・富山市).

H. Katsumata, Y. Tachi, T. Sakai, T. Suzuki, S. Kaneco, Facile synthesis of organic-inorganic hybrid materials and their photocatalytic activity (Invited Lecture), 10th International Conference on Novel Materials and their Synthesis, 2014.10.10-15, Zhengzhou (China).

林貴博・勝又英之・鈴木透・金子聡, 銀板上へのリン酸銀薄膜の調製とその光触媒活性, 第 45 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2014.11.29-30, 中部大学(愛知県・春日井市).

佐々木隆浩・勝又英之・鈴木透・金子聡, 色素増感作用を伴うオキシハロゲン化ビスマス光触媒による染料分解, 第 45 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2014.11.29-30, 中部大学(愛知県・春日井市).

H. Katsumata, K. Inoue, T. Suzuki, S. Kaneco, Fabrication and characterization of WO_3 nanorod thin films with enhanced photocatalytic activity (Invited Lecture), 9th International Conference on Novel Materials and Synthesis, 2013.10.17-22, Shanghai (China).

H. Ando, H. Katsumata, T. Suzuki, S. Kaneco, Solvothermal Synthesis of $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ Photocatalyst for Efficient Hydrogen Production under Visible Light Irradiation, 9th International Conference on Novel Materials and Synthesis, 2013.10.17-22, Shanghai (China).

[図書](計 2 件)

H. Katsumata, M. Sasaki, T. Suzuki, S. Kaneco, Photocatalytic Degradation of Alachlor in Aqueous Solution by Rare Earth Doped Titanium Dioxide, *Photo-Electrochemistry & Photo-Biology for the Sustainability*, 2012, pp. 57-72.

[その他]

ホームページ等

<http://www.analy.chem.mie-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

勝又 英之 (KATSUMATA, Hideyuki)
三重大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 10335143