

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 4 月 19 日現在

機関番号：14101

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22710076

研究課題名（和文）ナノ構造を制御した可視光応答型酸化タングステンコンポジット光触媒の開発

研究課題名（英文）Development of visible light responsive tungsten oxide composite photocatalyst with nanostructural control

研究代表者

勝又 英之（KATSUMATA HIDEYUKI）

三重大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：10335143

研究成果の概要（和文）： $\text{WO}_3$  光触媒の可視光照射下での高活性化を目的とし、従来の高価な  $\text{Pt}/\text{WO}_3$  などに替わる  $\text{Ag}/\text{CuO}/\text{WO}_3$  ナノ粒子（NPs）の作製、さらに大きい比表面積をもつ  $\text{WO}_3$  ナノチューブ（NTs）の合成について検討した。 $\text{Ag}/\text{CuO}/\text{WO}_3\text{NTs}$  の光触媒活性は  $\text{Ag}/\text{CuO}/\text{WO}_3\text{NPs}$  と比較して約 1.5 倍、市販の可視光応答型の  $\text{N-TiO}_2$  と比較して約 6.4 倍、 $\text{WO}_3\text{NPs}$  と比較して約 50 倍高くなり、チューブ構造の触媒活性への寄与が見られた。

研究成果の概要（英文）：Co-loading Ag and CuO on  $\text{WO}_3$  nanoparticles drastically enhanced the decolorization of Acid Red 88 dye molecule in aqueous solution under visible light irradiation. In addition, tungsten oxide nanotubes ( $\text{WO}_3\text{NTs}$ ) with a large surface area were synthesized through a simple hydrothermal method. Comparative studies indicated that the photocatalytic activity of the  $\text{Ag}/\text{CuO}/\text{WO}_3\text{NTs}$  sample was much superior to that of bare- $\text{WO}_3$ ,  $\text{Ag}/\text{CuO}/\text{WO}_3$ ,  $\text{N-TiO}_2$  under the same conditions.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2011 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：環境学・環境技術・環境材料

キーワード：光触媒・酸化タングステン・ナノ構造・助触媒・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。また、外壁材にコーティングすると、汚れが付きにくくなる自己浄化作用を発揮する。代表的な光触媒として酸化チタンが知られており、酸化チタンは紫外線照射下において光触媒機能を発揮する。しかし、太陽光にはわずか 3%

（エネルギー換算）しか紫外線は含まれておらず、また、蛍光灯や白熱電球の光には紫外線は、わずかしが含まれていないため、室内などの紫外線の少ない環境での効果は不十分であった。したがって、室内の有害な VOC の分解・浄化のような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-

プ型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。また、研究代表者らも白金ドーパ酸化チタンの使用により、可視光照射における光触媒活性を明らかにした。しかし、有効な波長は 400 nm までであり、従来の酸化チタンの吸収波長のわずかに 20 nm レッドシフトにとどまっていた。また窒素ドーパ型酸化チタン同様、可視光照射における光触媒活性は低いものであった。

一方、最近になって、単純酸化物である酸化タングステン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。しかしながら、市販の酸化タングステン粒子はサイズが大きく、比表面積が小さくなるため、必ずしも光触媒のベースとなる材料としては適切ではなかった。また、現状では酸化タングステンのナノ粒子の合成例は乏しく、酸化タングステン系光触媒のさらなる高活性化のため、ナノ構造を制御した酸化タングステン粒子の開発が望まれている。

## 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金属や金属酸化物などを触媒粒子表面に担持することが挙げられる。

(1) 本研究では従来の白金などに代わる新たな担持金属、担持金属酸化物として、銀と酸化銅に注目した。酸化タングステンナノパウダーに銀と酸化銅を担持させることにより調製した三成分系の Ag/CuO/WO<sub>3</sub> ナノ粒子の物性及びその光触媒活性について明らかにした。Ag/CuO/WO<sub>3</sub> ナノ粒子は以下 Ag/CuO/WO<sub>3</sub>NTs と表記する。

(2) 金属や金属酸化物を触媒表面に担持させ電荷分離を促進させ、光触媒活性を向上させる方法以外に光触媒の表面積を大きくし、表面の基質濃度を高くすることにより触媒活性を向上させる方法がある。そこで本研究では、大表面積をもち、かつ電子放出能、高移動度素子、メソ多孔体などの種々の物性が注目される酸化タングステンナノチューブに注目した。Ag/CuO/WO<sub>3</sub>NTs のさらなる高活性化のために、酸化タングステンのナノ構造自体に注目し、酸化タングステンナノチューブを作製し、同様の方法で金属銀と酸化銅を担持させることにより調製した Ag/CuO/WO<sub>3</sub> ナノチューブの物性及びその光触媒活性について明らかにした。Ag/CuO/WO<sub>3</sub> ナノチューブは以下

Ag/CuO/WO<sub>3</sub>NTs と表記する。

## 3. 研究の方法

(1) Ag/CuO/WO<sub>3</sub> NPs は WO<sub>3</sub>NPs に 2 段階の担持を行い作製した。第 1 段階として銀は光析出法を用いて担持させた。次に第二段階として酸化銅を含浸法によって Ag/WO<sub>3</sub> に担持させた。実験に用いた光触媒の触媒活性は Acid Red 88 溶液の脱色実験により評価した。キセノンランプを光源として、照射波長はカットオフフィルターにより制御し、400 nm 以上とした。また、光照射による温度上昇を防ぐため、熱線吸収フィルターを用いた。光照射後、反応溶液を濾過して光触媒を取り除いた後、可視紫外分光光度計(514 nm)において吸光度を測定し、Acid Red 88 の吸光度の割合により算出した。

(2) WCl<sub>6</sub> と尿素をテフロン容器に入れ 40 mL の無水エタノールに溶解させた。その混合物をオートクレーブに入れ、180°C のオーブンで 16 h ソボサーマル処理を行った。その後、室温で冷却し生成した沈殿物を洗浄し、60°C で 12 h 乾燥させた。得られたタングステン酸水和物を 450°C で 3 h 加熱し、黄色の最終生成物である WO<sub>3</sub>NTs 得た。助触媒の担持や光触媒活性評価は、上記と同様に行った。

## 4. 研究成果

(1) まず、Ag/CuO/WO<sub>3</sub>NTs における Ag と CuO の最適な担持方法を検討した。その結果、Ag を光析出法で担持させた後、CuO を含浸法で担持する方法が最も良い光触媒活性を示した。次に、各々の助触媒の最適担持量を調査した。最大の脱色率を示したのは Ag の担持量が 1wt.% のときであった。その後、Ag の担持量を増加させても脱色率は変化しなかった。よって Ag の最適担持量を 1 wt.% とした。次に Ag/CuO/WO<sub>3</sub>NTs における含浸法による CuO の担持量の Acid Red 88 染料の脱色率への影響を調べた。最大の脱色率を示したのは CuO の担持量が 0.1 wt.% のときであった。その後 CuO の担持量を増加させても脱色率は変化しなかった。よって CuO の最適担持量を 0.1 wt.% とした。

最適な担持方法、担持量で作製した Ag/CuO/WO<sub>3</sub>NTs の光触媒活性を Acid Red 88 の脱色反応によって評価し、Ag/WO<sub>3</sub>、CuO/WO<sub>3</sub> と比較した。図 1 はカットオフフィルターを用いて 400 nm 以上の波長の光を 2 時間照射したときの結果を示している。CuO/WO<sub>3</sub> の光触媒活性は WO<sub>3</sub> よりわずかに優れていた。また、Ag/WO<sub>3</sub> は WO<sub>3</sub> と比較して約 14 倍の光触媒活性を示し、Ag の担持効果がみられた。さらに、Ag/CuO/WO<sub>3</sub>NTs は WO<sub>3</sub> と比較して約 29 倍の光触媒活性を示し、Ag と CuO の担持による相乗効果がみられた。

さらに、図 2 に Ag/CuO/WO<sub>3</sub>NPs と市販の可視光応答型 TiO<sub>2</sub>、WO<sub>3</sub>NPs による Acid Red 88 の脱色反応における経時変化グラフを示す。図 2 から、作製した Ag/CuO/WO<sub>3</sub>NPs の光触媒活性は 400 nm 以上の可視光照射下において、他の光触媒よりも優れていることを示した。

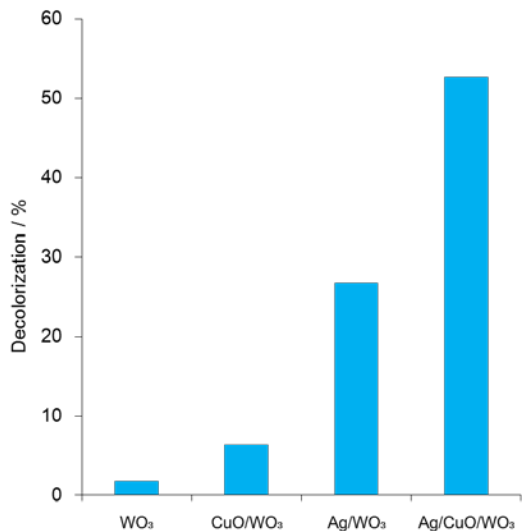


図 1. 酸化タングステン系光触媒活性比較.

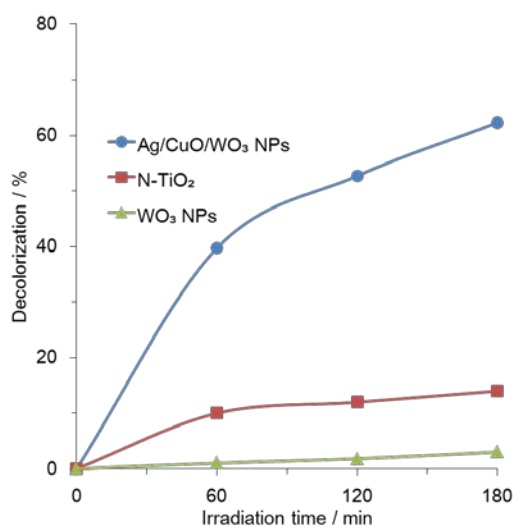


図 2. 光触媒活性比較.

調製した Ag/CuO/WO<sub>3</sub>NPs に担持されている銀原子と銅原子の酸化状態を検討するために X 線光電子分光法 (XPS) による測定を行った。Ag/CuO/WO<sub>3</sub>NPs の Ag3d スペクトルから 369 eV (Ag3d<sub>3/2</sub>) と 375 eV (Ag3d<sub>5/2</sub>) にピークトップ位置をもつ二つのピークが観測された。これらのピークは金属銀に由来した。また、Ag/CuO/WO<sub>3</sub>NPs の Cu2p<sub>3/2</sub> スペクトルから 933.5 eV にピークトップ位置をもつピークが観測された。このピークは CuO に由来した。

Ag/CuO/WO<sub>3</sub>NPs と WO<sub>3</sub>NPs の可視紫外

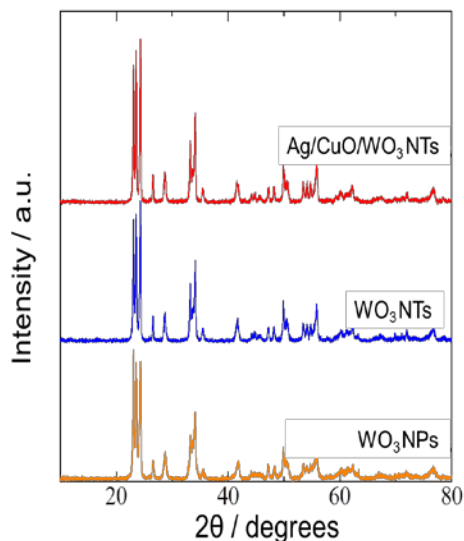


図 3. XRD パターン.

吸収スペクトルを測定した。Ag/CuO/WO<sub>3</sub>NPs の吸収端は WO<sub>3</sub>NPs と比較し、レッドシフトした。また、Ag/CuO/WO<sub>3</sub>NPs と WO<sub>3</sub>NPs のバンドギャップエネルギーはそれぞれ 2.6 eV と 2.8 eV であった。Ag と CuO を担持することによりバンドギャップエネルギーが低下することで可視光領域での光吸収特性が向上したことがわかった。

各 WO<sub>3</sub>NPs 光触媒の PL スペクトルを測定した。励起波長は 270 nm で行った。360 nm 付近でのピークは光生成したホールと電子の再結合に由来する。470 nm 付近でのピークは結晶中の酸素欠損に由来する。CuO/WO<sub>3</sub> のホール電子再結合に由来するピークは WO<sub>3</sub>NPs とほぼ同じであった。これは担持した CuO の量が 0.1wt.% と極微量であったため電荷分離に影響をあたえなかったと考えられる。また、Ag/WO<sub>3</sub>NPs のホール電子再結合に由来するピークは WO<sub>3</sub>NPs よりも低くなった。これは Ag を担持させることで光生成電子とホールの再結合を効果的に抑制していることを示唆する。さらに、Ag/CuO/WO<sub>3</sub>NPs のピーク強度はさらに低くなり、電荷分離が効率的に進んでいると考えられる。

(2) WCl<sub>6</sub>/尿素/エタノール系でのソルボサーマル反応におけるナノチューブ合成の最適な合成条件を見出すために、尿素量、反応時間を検討した。その結果、反応温度 180°C、反応時間 16 h、尿素添加量 15 mmol、エタノール量 40 ml と決定した。

得られた粉末を SEM 観察したところ、ナノチューブ状の構造をしており、両端が開かれ、直径約 300-600 nm、長さは約 0.9-4 μm であった。

調製した WO<sub>3</sub>NTs と Ag/CuO/WO<sub>3</sub>NTs を

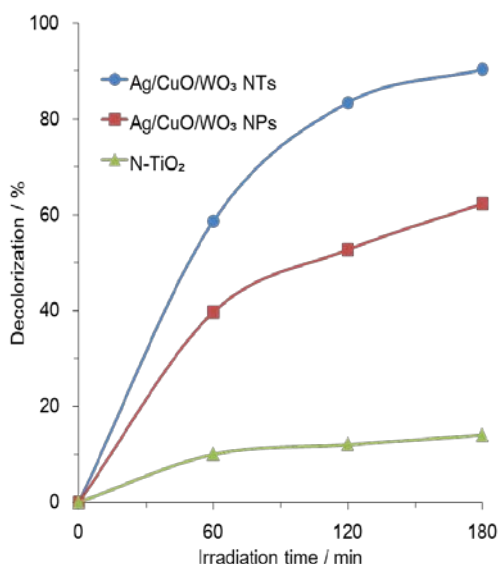


図 4. 光触媒活性比較.

粉末 X 線回折法により測定した。作製した WO<sub>3</sub>NTs はよく結晶化しており、全ての回折ピークは単斜晶系の WO<sub>3</sub> であることが確認された。Ag と CuO を担持させた場合においても Ag/CuO/WO<sub>3</sub>NTs は WO<sub>3</sub> の結晶構造をよく保っていた。また、Ag と CuO のピークは観測されなかった (図 3)。

Ag/CuO/WO<sub>3</sub>NTs の可視紫外吸収スペクトルを測定した。その結果、Ag/CuO/WO<sub>3</sub>NTs と Ag/CuO/WO<sub>3</sub>NPs のバンドギャップエネルギーはどちらも 2.6 eV と相違なかった。

Ag/CuO/WO<sub>3</sub>NPs と作製した Ag/CuO/WO<sub>3</sub>NTs、市販の可視光応答型 TiO<sub>2</sub> の光触媒活性を比較するため、図 4 に Acid Red 88 染料の脱色における時間的変化グラフを示す。市販の可視光応答型 TiO<sub>2</sub> は N-TiO<sub>2</sub> である。

作製した Ag/CuO/WO<sub>3</sub>NTs の光触媒活性は可視光照射下において、Ag/CuO/WO<sub>3</sub>NPs よりも高くなり、チューブ構造の触媒活性向上への寄与が見られた。Ag/CuO/WO<sub>3</sub>NTs による Acid Red 88 染料の脱色率は 2h の可視光照射下で、Ag/CuO/WO<sub>3</sub>NPs と比較して約 1.5 倍、N-TiO<sub>2</sub> と比較して約 6.4 倍高くなった。また、WO<sub>3</sub>NPs と比較して約 50 倍高くなった。

#### 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 14 件)

- ① Degradation of linuron by ultrasound combined with photo-Fenton treatment. H. Katsumata, T. Koboyashi, S. Kaneco, T. Suzuki, K. Ohta, Chem. Eng. J., 査

読有, 166, 468-473 (2011).

- ② Degradation of fenitrothion by ultrasound/ferrioxalate/UV system. H. Katsumata, T. Okada, S. Kaneco, T. Suzuki, K. Ohta, Ultrason. Sonochem, 査読有, 17, 200-206 (2010).
- ③ Photocatalytic degradation of diazinon in aqueous solution by platinumized TiO<sub>2</sub>. Y. Nakaoka, H. Katsumata, S. Kaneco, T. Suzuki, K. Ohta, Desalination Water Treatment, 査読有, 13, 427-436 (2010).
- ④ Preconcentration of atrazine and simazine with multiwalled carbon nanotubes as solid-phase extraction disk. H. Katsumata, H. Kojima, S. Kaneco, T. Suzuki, K. Ohta, Microchem. J., 査読有, 96, 348-351 (2010).
- ⑤ Degradation of Reactive Yellow 86 with photo-Fenton process driven by solar light. H. Katsumata, S. Koike, S. Kaneco, T. Suzuki, K. Ohta, J. Environ. Sci., 査読有, 22, 1455-1461 (2010).

[学会発表] (計 12 件)

- ① Ag-CuO 担持酸化タングステンの光触媒活性評価, 勝又英之, 小田雄一, 金子聡, 鈴木透, 太田清久, 日本化学会第 91 春季年会, 2012 年 3 月 27 日, 慶応大学日吉キャンパス.
- ② Fabrication of TiO<sub>2</sub> nanotubes using carbon nanotubes as templates. H. Katsumata, T. Sugiyama, S. Kaneco, T. Suzuki, K. Ohta, ICAS 2011, 2011 年 5 月 23 日, 京都国際会議場.
- ③ Decolorization of Acid Red 88 azo dye by WO<sub>3</sub> nanocomposite as a visible-light responsive photocatalyst, Y. Oda, H. Katsumata, S. Kaneco, T. Suzuki, K. Ohta, Pacificchem 2010, 2010 年 12 月 18 日, ハワイコンベンションセンター
- ④ 可視光応答型 CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/WO<sub>3</sub> 光触媒の開発, 小田雄一, 勝又英之, 金子聡, 鈴木透, 太田清久, 第 41 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2010 年 11 月 7 日, 豊橋技術科学大学.

[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・助教

研究者番号: 10335143