

# 金属ナノ微粒子修飾酸化タングステンを用いた安価な光触媒の開発

研究代表者 北海道大学工学研究院 教授 安住和久

## 1. 緒言

太陽エネルギー変換や自然光による環境浄化用触媒などに用いられる光触媒の研究開発が精力的に行われている。環境浄化用の光触媒では、細菌の光分解による殺菌作用や、建材の接着剤や塗料などに含まれ人体や環境に悪影響のあるトルエン、アセトアルデヒド、ベンゼン、ホルムアルデヒドなどの揮発性有機化合物 (VOC: Volatile Organic Compounds) の分解に関する研究が進められている。光触媒物質としては、n型半導体である酸化チタンが反応活性や安定性、無毒性の点で優れているが、バンドギャップエネルギーが約 3.1eV であるため波長約 400 nm 以下の紫外線しか吸収できず、太陽光スペクトル全体に対するエネルギー利用効率が低いのが難点である。このため、表面色素修飾や窒化などにより光吸収端を可視光領域に拡張する試みが行われている。酸化タングステンは酸化チタンと同様の特徴を有しつつ、バンドギャップエネルギーが 2.8eV (約 460 nm) 程度であるため可視光光触媒として期待されるが、価電子帯端位置が酸化チタンよりも卑であるため酸化能が劣る。このため、貴金属や他の半導体による表面修飾、各種金属との合金化、ナノチューブ構造などによる光触媒特性の改善による表面活性向上が試みられている。本研究は、このように光触媒として有用な潜在力を有する酸化タングステンの光触媒特性を向上させる目的で、助触媒として微量の銅による酸化物表面修飾を用いて効率のよい光触媒の開発を目指した。特に低コストでの作製を念頭に置き、溶接棒として安価に市販されているタングステン-銅合金を用いて電気化学的アノード酸化および大気中での高温酸化により表面に銅含有酸化タングステン薄膜を作製し、実際にホルムアルデヒドなどの VOC の光分解速度を測定してその性能向上に関する検討を行った。

## 2. 実験

試料には溶接棒として市販されているタングステン棒および各種のタングステン合金を用いた (日本タングステン社製, 直径 10 mm  $\phi$ )。このうち、本報告では良好な性能が得られた純タングステン (>99.9%) およびタングステン-銅合金 (Cu: 11%, 以下 W11Cu) の結果を記す。試料調整法を Fig.1 に示す。各試料をダイヤモンドカッターで厚さ約 1mm に切断し、表面を#1000 のエメリ一紙で機械研磨した後、超音波洗浄した。試料表面に酸化タングステン薄膜を形成するために、電気化学的アノード酸化 (0.1 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液, Pt 対極を用いた 2 電極法で 10 V, 10 h), あるいはマッフル炉を用いて大気下での高温酸化 (700 °C, 3 h) を行った。また、タングステン-銅合金の場合、試料表面に銅が酸化物として析出するため、高温酸化後に水素雰囲気下で加熱 (280, 350, または 420 °C, 1 h) することで銅酸化物を金属銅に還元した。こうして作製した酸化タングステン電極の構造および組成を、XRD (X-Ray Diffraction, RIGAKU 社製 RINT2000 型), GD-OES (Glow Discharge - Optical Emission Spectroscopy, 堀場製作所社製 JY-5000RF 型) および XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy, 日本電子社製 JPS-9200 型) により評価した。また、Fig. 2 に示した装置

を用いて作製した光触媒の電気化学/光電気化学特性を評価した。装置の光学系は Xe ランプ光源、回折格子モノクロメーター、チョップおよびシャッターなどから構成され、また測定系はポテンショスタット(北斗電工社製 HA150G 型)、デジタルロックインアンプ(NF 回路設計社製 LI5640 型)、周波数応答特性解析装置(FRA, NF 回路設計社製 5020 型)などから構成されている。電気化学セルは塩化ビニル製で、セル内の試料表面に光照射するための石英窓が取り付けられている。蓋部には Pt 対極, Ag/AgCl 参照電極, ガスおよび水溶液の導入ポートが取り付けられている。試料はテフロンホルダに固定された。光電流スペクトル測定は 0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液中, 定電位分極電位 1.5 V, 光波長掃引範囲は  $\lambda = 250 \sim 600 \text{ nm}$ , 光照射範囲  $5 \times 5 \text{ mm}^2$  の条件で行った。

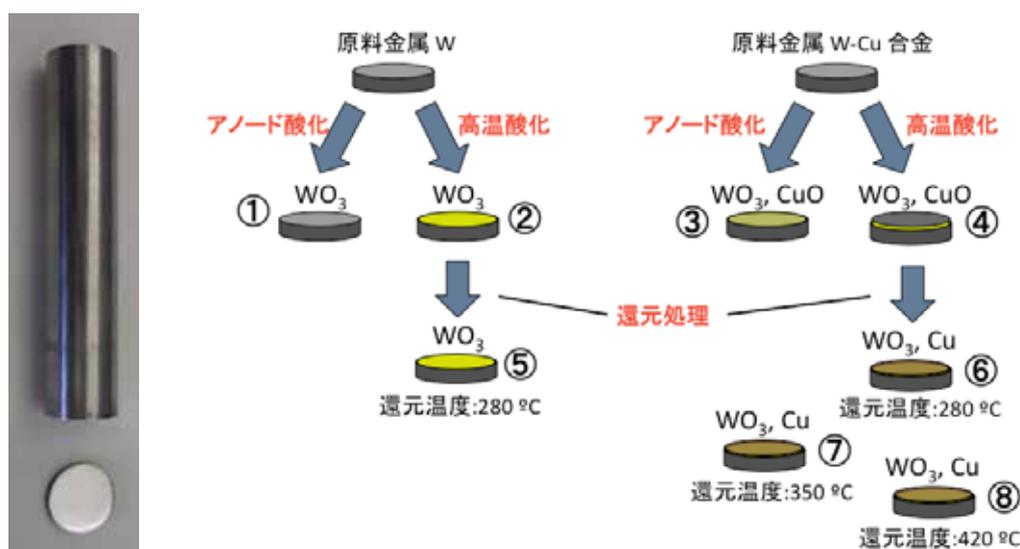


Fig. 1. Preparation of W and W-Cu alloy.

作製した光触媒の VOC 分解性能を評価するため, ガスクロマトグラフィによる測定を行った。Fig. 3 に示すように, ガスクロ用バイアル(日電理化硝子社製, 容量 20 mL)の底部に光触媒を設置し, バイアルの蓋部に LED(日亜社製, 中心波長 375 nm または 465 nm, 半幅約 12 nm または 20 nm, 駆動電流 20 mA)を取り付け, 光触媒に連続して光照射を行えるようにした。またバイアル中の気体を混合するために超小型のファン(携帯電話用のバイブレーターモータにファンを取り付けたもの)を内蔵させた。これは, 今回用いた有機物が空気より重い物質であり, バイアル内が十分に攪拌されていないとバイアル内で濃度勾配ができ, 正確な残存濃度が測定できなかったためである。サンプル室に取り込まれた状態のバイアルに対してこれらの部品に電源を供給するために, フィルム状の電線をバイアル壁面に固定した。このバイアル瓶内に各種の VOC(アセトアルデヒド, ギ酸, 酢酸など)を 40 °C において飽和蒸気圧となる量を導入し, GC-MS 装置(島津製作所社製 GCMS-QP5000 型, キャピラリーカラム DB-624)にセットした。測定中のバイアル温度は 40 °C に設定し, これらの VOC が気体状態となるようにした。バイアル内の気体を 4 h 毎に 0.1 mL サンプルングして分析を行った。0 h でサンプルングされた気体の対象 VOC 物質のピーク面積を

基準とし、各サンプリング時間におけるピーク面積の相対比から VOC の残留濃度を評価した。GC-MS の測定条件は以下の通りである。バイアル温度 40 °C, カラム槽温度 40 °C, シリンジ温度 80 °C, 気化室温度 250 °C, インターフェイス温度 250 °C, サンプリング時間 0 min, 注入量 0.1 mL, 平衡時間 3 min, 保持時間 10 min, 分析周期 240 min, カラム長 60 m, カラム内径 0.32 mm, カラム流量 1.9 mL/min, スプリット比 20, 全流量 42.0 mL/min, キャリアガス Ar, キャリアガス流量 42 mL/min, 線速度 35.0, キャリアガス圧力 76.7 kPa。

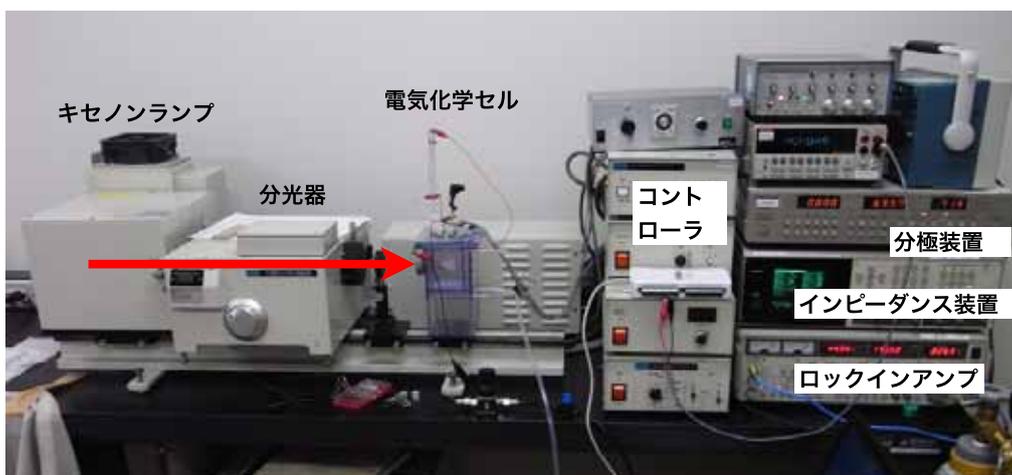
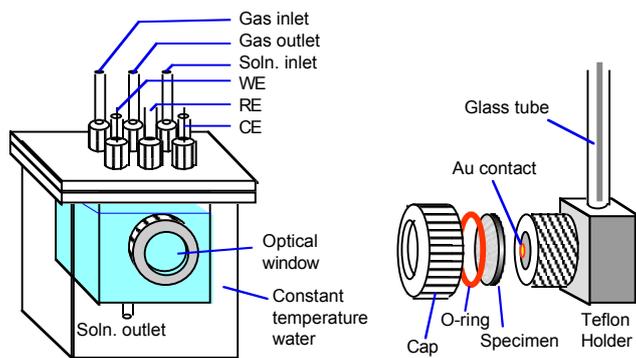


Fig. 2. Electrochemical cell and equipment used for photoelectrochemical measurements.

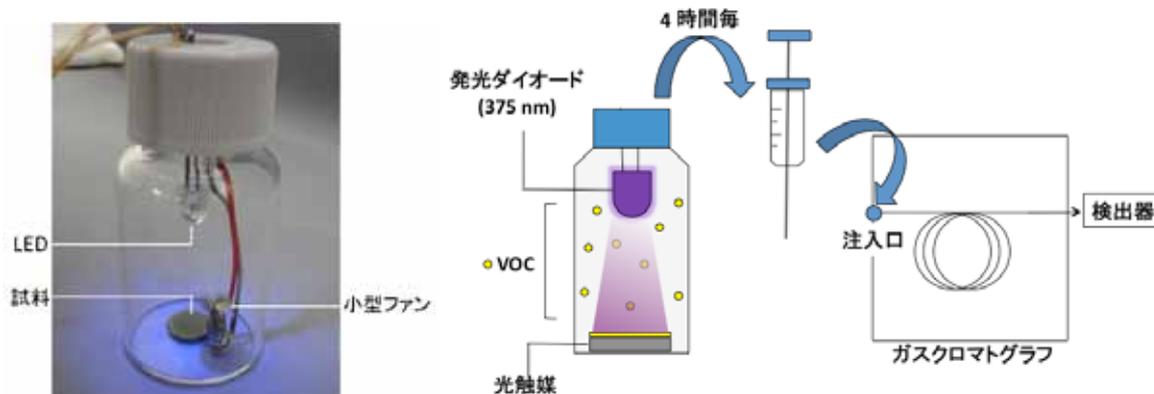


Fig. 3. Vial modified for in-situ photodecomposition mounted in GC-MS equipment. Photocatalyst, LED (Light emitting diode) and circulating fan were built into the vial.

### 3. 結果および考察

#### 3-1. XRD, GD-OES

各試料表面の各処理後の写真を Fig. 4 に示す。W の高温酸化試料②は WO<sub>3</sub> の吸収スペクトルが反映した黄色であるのに対し、W-Cu 合金の高温酸化試料④は一部黄色を除いてほぼ灰色から黒であり、CuO 濃度が高いと推定された。酸化状態によっては、試料表面に銅または酸化銅が蓄積し、これらの物質が反映した色を示した。試料④を水素還元した試料⑥⑦⑧は還元温度とともに黒色から紺色 (WO<sub>2</sub>) に変化した。これは WO<sub>3</sub> が還元されて低価数酸化物の割合が増加したためと考えられる。酸化または還元処理直後と溶液に浸漬し光電流測定を行った後で表面の色に変化があった試料を Fig.4(右) に示した。試料①③⑥をアノード酸化したところ、酸化直後はそれぞれ WO<sub>3</sub>, Cu, CuO に対応した黄色、赤茶色および黒から、灰色、黄色を多少含んだ灰色、黒色に変化した。特に試料③に関してはアノード酸化により表面の銅が溶解したと考えられ、アノード酸化により酸化物組成が変化することから、銅含有酸化物皮膜の生成法としては不適切であると判断された。

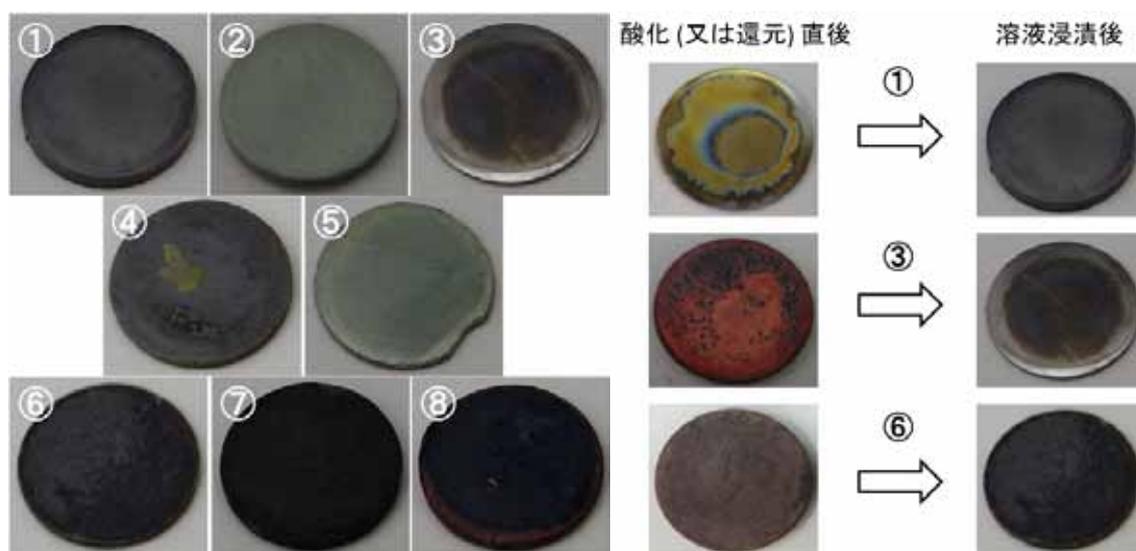


Fig. 4. Photo images of specimens prepared as shown in Fig. 1.

Fig. 5 に XRD の例を示す。WO<sub>3</sub>-Cu<sub>420</sub> 試料では、WO<sub>3</sub> および Cu のピークが見られ、還元処理により金属銅が得られたことが確認できた。Fig. 6 に示した WO<sub>3</sub>-Cu 試料の GD-OES の結果より、表面付近では CuO (Cu) 濃度が高い一方で、皮膜内部は W 酸化物が主体であることがわかった。これはあまり高くない酸化温度では W よりも Cu の方が酸化されやすいため、酸化初期に CuO が生成し、その後 WO<sub>3</sub> が成長したためと考えられる。Table 1 に各試料の XRD の結果をまとめた。アノード酸化、高温酸化いずれの場合も WO<sub>3</sub> のピークが観察された。また W11Cu 合金では CuO のピークが見られた。なお Table 1 には、後述する光電流スペクトルから推定されたバンドギャップエネルギー  $E_{BG}$  もまとめてある。

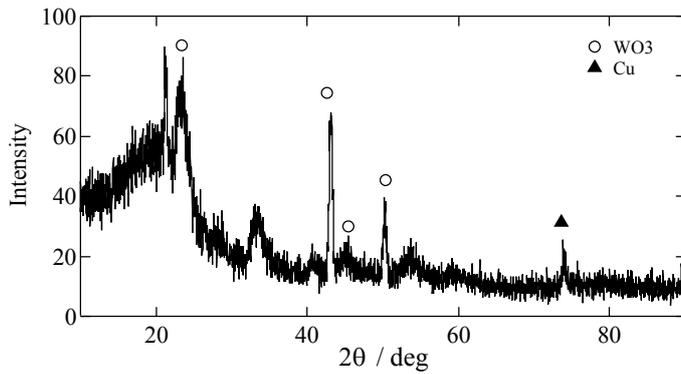


Fig. 5. XRD spectra obtained for WO3-Cu\_420.

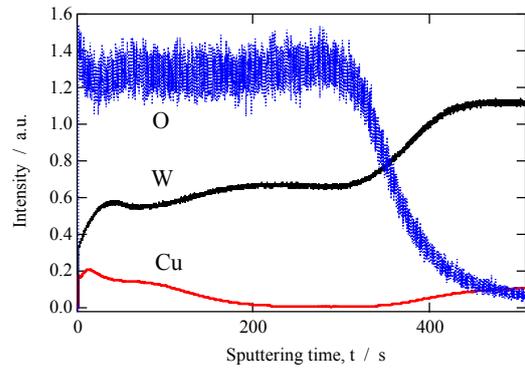


Fig. 6. GD-OES profile obtained for WO3-Cu.

Table 1. XRD identification and bandgap energy of specimens. Abbreviation: A-Ox = Anodic oxidation, HT-Ox = High temperature oxidation, H<sub>2</sub>-Red = Reduction in H<sub>2</sub> gas.

#	Abbreviation	Preparation	XRD						E <sub>BG</sub> / eV
			W	WO3	WO <sub>2.92</sub>	WO <sub>2.9</sub>	CuO	Cu	
1	WO3_a	A-Ox	○	○					3.10
2	WO3	H.T.-Ox	○	○					2.51
3	WO3-CuO_a	A-Ox	○	○			○		2.95
4	WO3-CuO	H.T.-Ox		○			○		2.48
5	WO3_280	HT-Ox / H <sub>2</sub> -Red.280°C	○	○					2.51
6	WO3-Cu_280	HT-Ox / H <sub>2</sub> -Red.280°C		○				○	2.32
7	WO3-Cu_350	HT-Ox / H <sub>2</sub> -Red.350°C		○	○	○		○	2.36
8	WO3-Cu_420	HT-Ox / H <sub>2</sub> -Red.420°C		○	○	○		○	2.64

### 3-2. 光電流スペクトル

Fig. 7 に光電流スペクトルの例を示す。測定された光電流には光源の光強度スペクトルが反映しているため、電極系のための光応答を得るために、次式を用いて光電流を入射光子数に対する生成光電子数の比 (量子収率  $\eta$ ) に換算した。ここで  $N_p$  は 1 s あたりの電極表面入射光子数、 $N_e$  は 1 s あたりの生成光電子数、 $i_p$  は光電流、 $L$  は光強度すなわち 1 s あたりに電極面に入力されるエネルギー一値、 $h\nu$  は光子エネルギーである。なお、390 nm 付近に見られる不連続は、光波長掃引時の光学フィルタ切替えによるものである。

$$\eta = \frac{N_e}{N_p} = \left\{ \frac{i_p [\text{Cs}^{-1}]}{q_e [\text{C}]} \right\} \left\{ \frac{L [\text{Js}^{-1}]}{h\nu [\text{eV}] 1.602 \times 10^{-19} [\text{JeV}^{-1}]} \right\}^{-1} = \frac{i_p h\nu}{L}$$

Fig. 8 に換算された量子収率スペクトルの例を示す。このスペクトルから、バンド間遷移機構とバンドギャップエネルギーが推定できる。価電子の電子伝導帯への光励起に際しては、波動関数の

波数に変化しないバンド間直接遷移と、波数に変化することでより低いエネルギーで遷移を起こす間接遷移に分類される。これらの遷移確率のエネルギー依存性は次式で表される。ここで  $E_{BG}$  はバンドギャップエネルギー、 $A$  は定数である。 $n$  はそれぞれ直接遷移 ( $n = 2$ ) と間接遷移 ( $n = 0.5$ ) に対応する。

$$\eta^n = A(h\nu - E_{BG})$$

Fig. 8 に、量子収率  $\eta$ 、 $\eta^2$  および  $\eta^{0.5}$  の光子エネルギーに対するプロットを示す。 $\eta$  のプロットでは吸収端が 2.8 eV 付近であるが、高エネルギー側では直接遷移型、低エネルギー側では間接遷移型の光吸収が見られ、吸収端はそれぞれ 3.6 eV、2.5 eV 程度となった。本研究で着目している可視光吸収は低エネルギー側に対応するため、以下では主に間接遷移吸収に関して解析を進める。

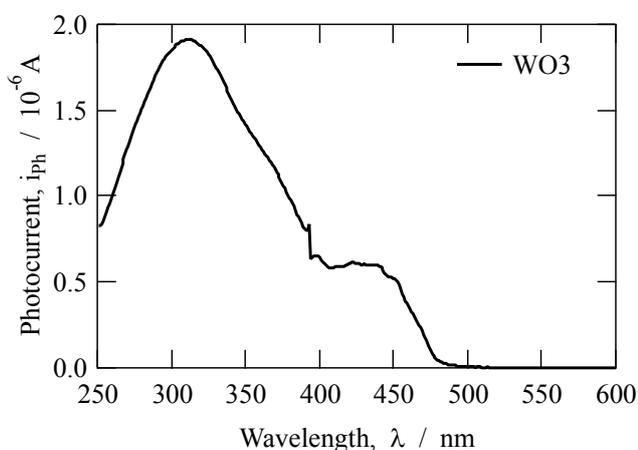


Fig. 7. Example of photocurrent spectra.

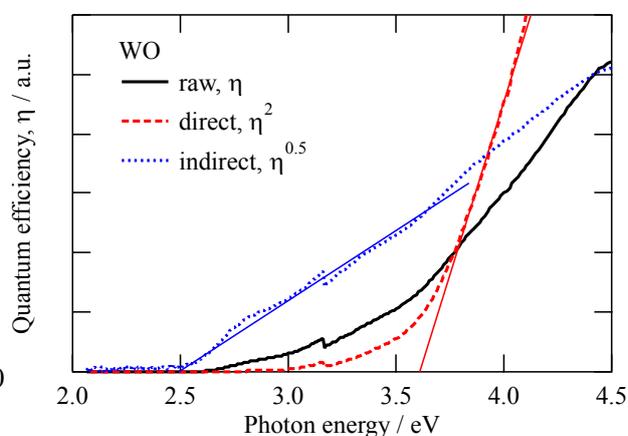
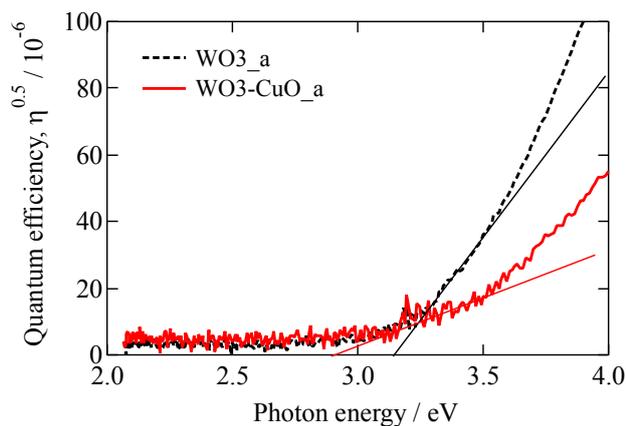


Fig. 8. Quantum efficiency spectra calculated from the data shown in Fig. 7.

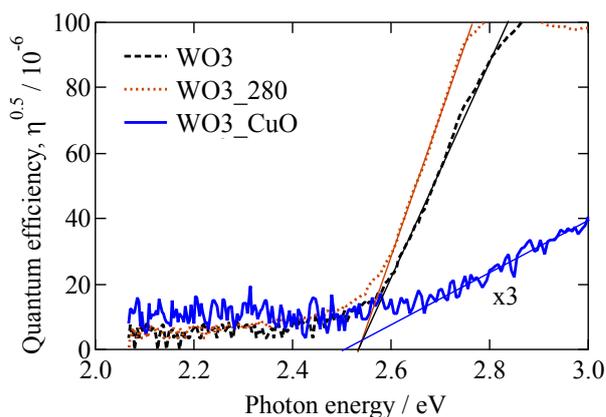
Fig. 9 にアノード酸化試料の量子収率スペクトルの例を示す。吸収端は WO3\_a 試料で 2.50 eV、WO3-CuO\_a 試料で 2.48 eV であり、酸化銅添加により量子収率が全体として低下していることがわかる。アノード酸化試料は吸収端エネルギーが高い傾向を示した。Fig. 10 は熱酸化試料の結果であり、WO3 試料およびこれを水素ガス中で還元した WO3\_280 試料はともに吸収端が 2.52 eV 付近であった。銅酸化物を添加した WO3-CuO 試料はアノード酸化試料と同様に量子収率が低下し、また吸収端は若干低エネルギー方向にシフトした。Fig. 11 は還元銅微粒子を含む試料の結果である。WO3 試料と比較して吸収端が低エネルギー側にシフトしており、WO3-Cu\_280 試料で 2.32 eV、WO3-Cu\_350 試料で 2.36 eV であった。一方還元温度が 420°C と高い WO3-Cu\_420 試料では量子収率が大きく低下し、また吸収端が 2.64 eV であった。これは、WO3 の一部が低価数の酸化物に還元されたためと推定される。

以上の結果より、WO3-Cu\_280、WO3-Cu\_350 試料が WO3 よりも低エネルギーの光で光触媒活性を示すことが期待できることがわかった。一方 WO3\_a、WO3-CuO\_a、WO3-Cu\_420 は逆に吸収

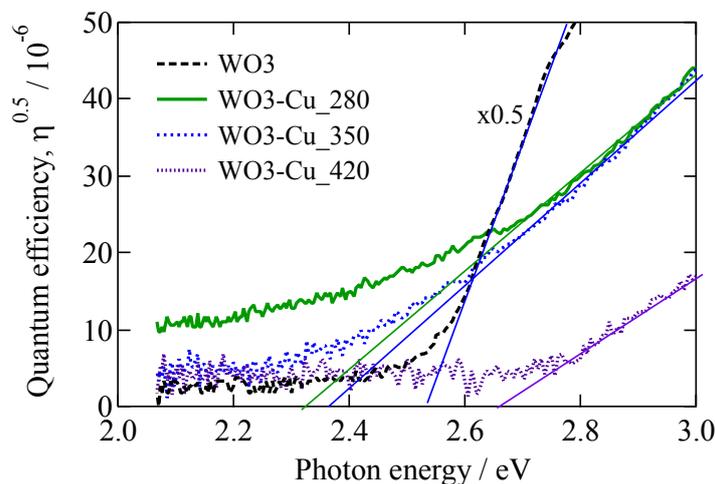
端が高エネルギー側へシフトしており、可視光応答型光触媒としての機能は期待できない。



**Fig. 9.** Quantum efficiency spectra of anodic oxidized samples.



**Fig. 10.** Quantum efficiency spectra of high temperature oxidized samples.



**Fig.11.** Quantum efficiency spectra of high temperature oxidized samples after hydrogen reduction at various temperature.

### 3-3. 紫外光および可視光照射下における VOC 分解活性の評価

Fig. 12 に、作製した各種の光触媒に波長 375 nm の紫外線 LED による光照射を行い、アセトアルデヒドの光分解を行った結果を示す。WO<sub>3</sub> 試料では光照射 16 h 後で約 20 % の分解率（残存濃度の低下）が見られた。一方 WO<sub>3</sub>-CuO 試料では約 50 % の分解率を示し、高い光触媒活性を示した。還元試料では、WO<sub>3</sub>-Cu<sub>280</sub> が最も高い分解率を示し、高温酸化試料 WO<sub>3</sub>-CuO と同様 50 % 程度となった。比較のために WO<sub>3</sub> 試料を WO<sub>3</sub>-Cu<sub>280</sub> と同様の条件で還元した WO<sub>3\_280</sub> 試料でも光分解を行ったところ分解率が約 20 %であったことから、還元試料の高い光触媒活性が WO<sub>3</sub> の還元ではなく金属銅の効果であることが確認できた。一方 WO<sub>3</sub>-Cu<sub>350</sub> 試料および WO<sub>3</sub>-Cu<sub>420</sub> 試料の分解率は約 20 % と低かった。これは還元処理により WO<sub>3</sub> の一部が低価数の WO<sub>2.92</sub> 等に変化

したことの影響と考えられる。

比較のために高温酸化（酸化条件大気下，650 °C，3 h）で作製した酸化チタンを用いた結果も示した。ただし，作製した  $\text{TiO}_2$  の結晶相が光触媒活性の高いアナターゼ型でなく大部分がルチル型であったため，16h で 20 % の分解率に留まった。また，ここには示していないが，アノード酸化した  $\text{WO}_3$ \_a 試料および  $\text{WO}_3\text{-CuO}_a$  試料についても同様にアセトアルデヒドの光分解を行ったが，銅の有無によらず 16 h 後で分解率が 20 % 程度に留まった。これは，アノード酸化中に銅成分が溶解してしまい，助触媒として有効な銅（酸化物）の表面濃度が確保できなかったためと推定される。

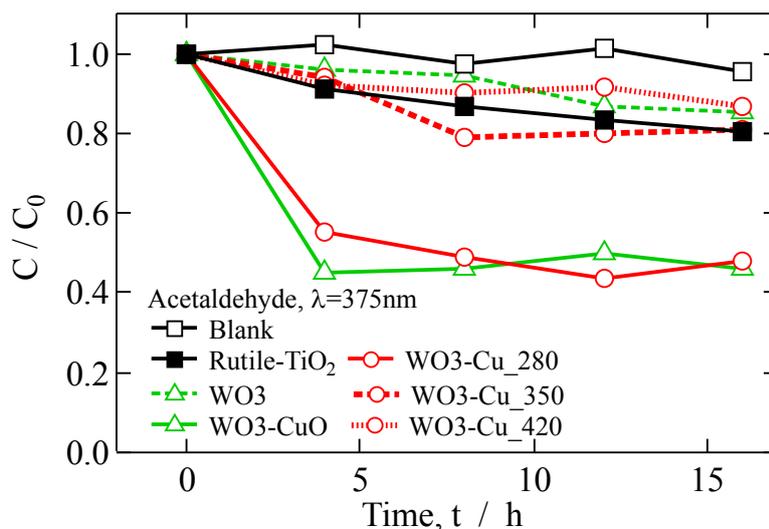
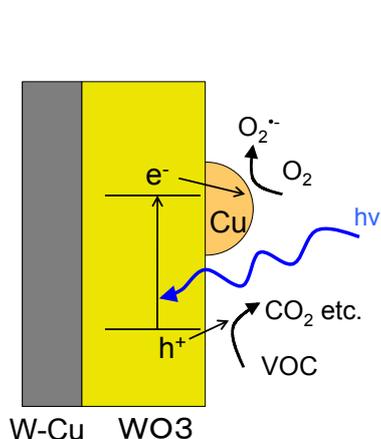


Fig. 12. Change in acetaldehyde concentration under UV irradiation on various catalysts. Initial concentration of acetaldehyde was  $1.12 \times 10^{-4}$  mol/L.

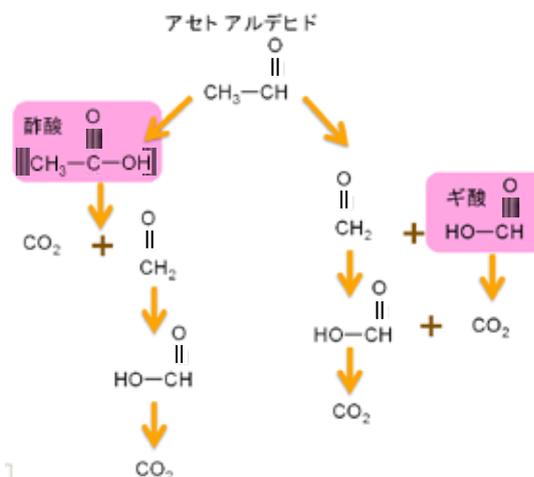
Fig. 13 に光触媒活性が高かった  $\text{WO}_3\text{-Cu}_{280}$  の反応モデルを示す。 $\text{WO}_3$  光触媒では，光励起で生成したホールが VOC を酸化分解し，一方価電子帯に励起した電子は酸素還元で消費される。しかし  $\text{WO}_3$  上での酸素還元反応速度が遅いため，電子はホールと再結合することで全体としての効率が低下する。表面に銅微粒子が存在する場合，光励起した電子が銅微粒子に移動して酸素還元反応を効率的に進行させるため，光分解反応速度が増加する。このような助触媒作用は，金属銅のみならず電子伝導性を示す酸化銅でも有効であった。しかしながら，銅微粒子を含む光触媒でも約 5 h 程度で分解反応が停滞した。これはアセトアルデヒドが二酸化炭素まで分解される過程で生成する中間生成物が試料表面に吸着し，被毒されたことによると推定される。光触媒によるアセトアルデヒドの分解は Fig. 14 のように進行するとされる。光触媒を被毒する原因物質を調べるために，以下に示す酢酸およびギ酸の分解測定を行った。

アセトアルデヒドの光分解活性が高かった  $\text{WO}_3\text{-Cu}_{280}$  試料を用いて酢酸の光分解を行った結果を Fig. 15 に示す。比較として  $\text{WO}_3$  試料の結果も示す。どちらの試料も高い酢酸分解活性を示し，光照射 16 h 後では  $\text{WO}_3$  試料で約 60 %， $\text{WO}_3\text{-Cu}_{280}$  試料でほぼ全ての酢酸が分解された。Fig. 16 には，飽和濃度のギ酸を含んだバイアル中で  $\text{WO}_3\text{-Cu}_{280}$  試料に 16 h 光照射を行った後，

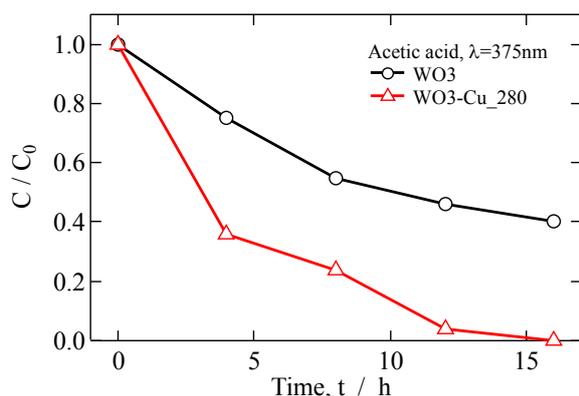
飽和濃度の酢酸を加えて光分解を行った結果を示す。酢酸単体では分解反応が持続したのに対し、ギ酸の存在下では、5 h 程度で明らかに分解活性が低下した。このことより、光触媒表面にギ酸またはギ酸分解の中間生成物が吸着することで光触媒が被毒されたと推定される。



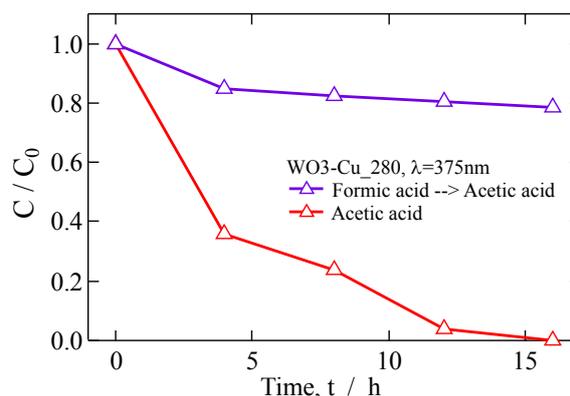
**Fig. 13.** Mechanism of improvement in photo-catalytic performance of  $\text{WO}_3$  using Cu or Cu oxide.



**Fig. 14.** Decomposition process of acetaldehyde.<sup>1)</sup>



**Fig. 15.** Change in acetic acid concentration under UV irradiation.



**Fig. 16.** Change in acetic acid concentration under UV irradiation with or without pre-saturation of formic acid for 16 h.

以上の実験では紫外光を用いたが、可視光に対する光触媒活性を確認するため、波長 465 nm の発光ダイオードを用いて酢酸の光分解反応を行った結果を Fig. 17 に示す。 $\text{WO}_3$  試料、 $\text{WO}_3\text{-Cu}_{280}$  試料のいずれも、紫外および可視光で高い酢酸分解能を示したが、銅微粒子を含む試料の方が高い活性を示した。以上の結果より、本研究で作製した還元銅微粒子を含む酸化タングステン触媒が、紫外光、可視光のどちらでも高い酢酸の光分解活性を示すことが確認された。しかしながら、アセトアルデヒドを分解する際のギ酸またはギ酸分解中間体による被毒作用を抑制する必要のあることも明らかとされた。

#### 4. 結論

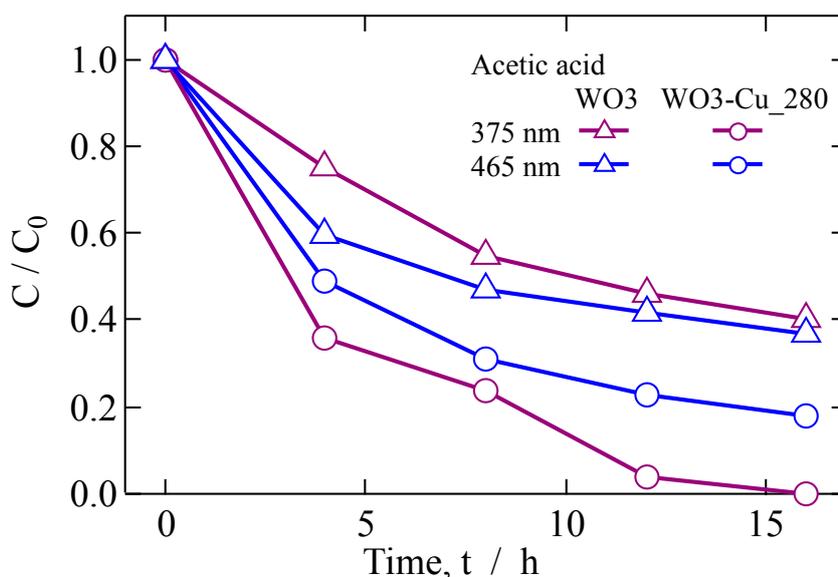
- 1) タングステン-銅合金を大気中で高温酸化および水素雰囲気下で還元処理することにより、銅または銅酸化物微粒子を含む WO<sub>3</sub> 光触媒薄膜が生成できた。
- 2) 水素還元温度を 350 °C 以下とすることにより、光吸収端が低エネルギー側（可視光側）にシフトした。
- 3) 銅または酸化銅微粒子を助触媒とすることにより、紫外光、可視光どちらの光照射下でも WO<sub>3</sub> 光触媒によるアセトアルデヒド、酢酸の光分解能が向上した。
- 4) アセトアルデヒドの分解中間生成物であるギ酸が存在すると、光触媒が被毒された。

## 参考文献

- 1) 野坂ら, 入門-光触媒, 東京図書(2004)

## 謝辞

本研究は JFE21 世紀財団からの技術研究助成により遂行された。ここに謝意を表します。



**Fig. 17.** Change in acetic acid concentration under visible light irradiation. Initial concentration was  $1.74 \times 10^{-3}$  mol / L.