

11 可視光応答型光触媒 WO₃ 粒子の電子線トモグラフィー観察

田邊栄司, 兼田慎平*, Asep Bayu Dani Nandiyanto**, 荻 崇**, 奥山喜久夫**

3D Observation of WO₃ visible light photocatalyst by electron tomography

TANABE Eishi, KANEDA Shinpei, Asep Bayu Dani Nandiyanto, OGI Takashi and OKUYAMA Kikuo

The influence of microstructure on the photodecomposition rate of WO₃ visible light photocatalyst was observed by transmission electron microscope. Meso porous WO₃ particles were prepared by spray-pyrolysis method. Crystallinity was measured by high resolution electron images, and meso porous structure was measured by electron tomography. The photodecomposition rate was proportional to crystalline diameter and also was proportional to surface area.

キーワード：光触媒, 酸化タングステン, TEM, 電子線トモグラフィー

1 結 言

酸化タングステン (WO₃) は、地上に到達する太陽光の主成分である可視光の波長領域で高い光触媒効果を発揮する可視光応答型光触媒として注目を集めている。酸化銅及び白金担持 WO₃ では、その光触媒特性が結晶化度と比表面積に依存することが知られている¹⁾。本研究では噴霧熱分解法によって作製された WO₃ サブミクロン粒子について、触媒特性の指標となるローダミン B の光分解速度への結晶性及び三次元微細構造の影響を検討した。

2 実験方法

2.1 試料

図 1 に噴霧熱分解法の概略図を示す。超音波噴霧装置 (ネブライザー) によって原料液の細かい液滴を空気気流中に噴霧し、そのまま空気をキャリアガスとして電気炉内に送り込み、炉内の加熱気流中で液滴が熱分解されることによって粒子を生成し、その粒子を静電捕集器によって捕集した。

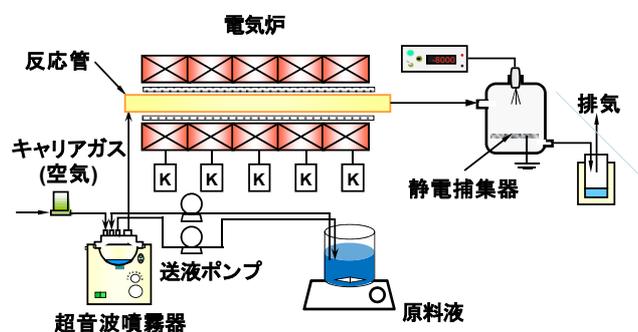


図 1 噴霧熱分解法の装置概略図

原料液は超純水にパラタングステン酸アンモニウム (APT, (NH₄)₁₀(H₂W₁₂O₄₂) · 6H₂O) を加えて 80°C で 30 分攪拌し、テンプレート材料としてポリスチレンラテックス (PSL) を加え、さらに攪拌して作製した。結晶化度は電気炉の加熱温度によって制御を試みた。また、比表面積は、原料液への PSL 添加率を変化させて、粒子の空孔率を変化させることで、制御を試みた。

2.2 光分解特性評価方法

光分解速度は、光触媒の一般指標である有機赤色染料ローダミン B (C₂₈H₃₁ClN₂O₃) 水溶液の光照射時間に対する濃度変化から求めた。ローダミン B 水溶液に WO₃ 粒子を加え、攪拌し、ソーラーシミュレーターによる擬似太陽光源を照射し、ローダミン B の光の透過率変化から算出した。

2.3 観察方法

結晶化度測定のための高分解能像撮影及び三次元微細構造解析のための電子線トモグラフィー撮影には日本電子(株)製 JEM-3000F 透過電子顕微鏡 (加速電圧 297kV) とそれに付属した Gatan MSC794 マルチスキャン CCD カメラ (1,024×1,024 画素) を使用した。トモグラフィーのための連続傾斜像撮影、三次元像再構成及び立体表示のソフトウェアはそれぞれ(株)システムインフロンティア製の Recorder Ver. 2.32.5.1, Composer Ver. 3.0.18.0 及び Visualizer-Kai Ver. 1.5.4.0 を使用した。連続傾斜像の撮影条件は傾斜角 -80° ~ +80°, 撮影ステップ 1° で、試料ドリフトやフォーカス量は概ね -60° ~ +60° の範囲は自動調整によって追跡し、それ以上の傾斜角では 1 枚毎に手動で追跡調整した。連続傾斜像撮影に要した時間は 1 視野約 3 時間であった。

なお、TEM 用試料は試料少量をバイアル瓶にとって、

*広島大学大学院工学研究科院生 (現, バブコック日立株) **広島大学大学院工学研究院

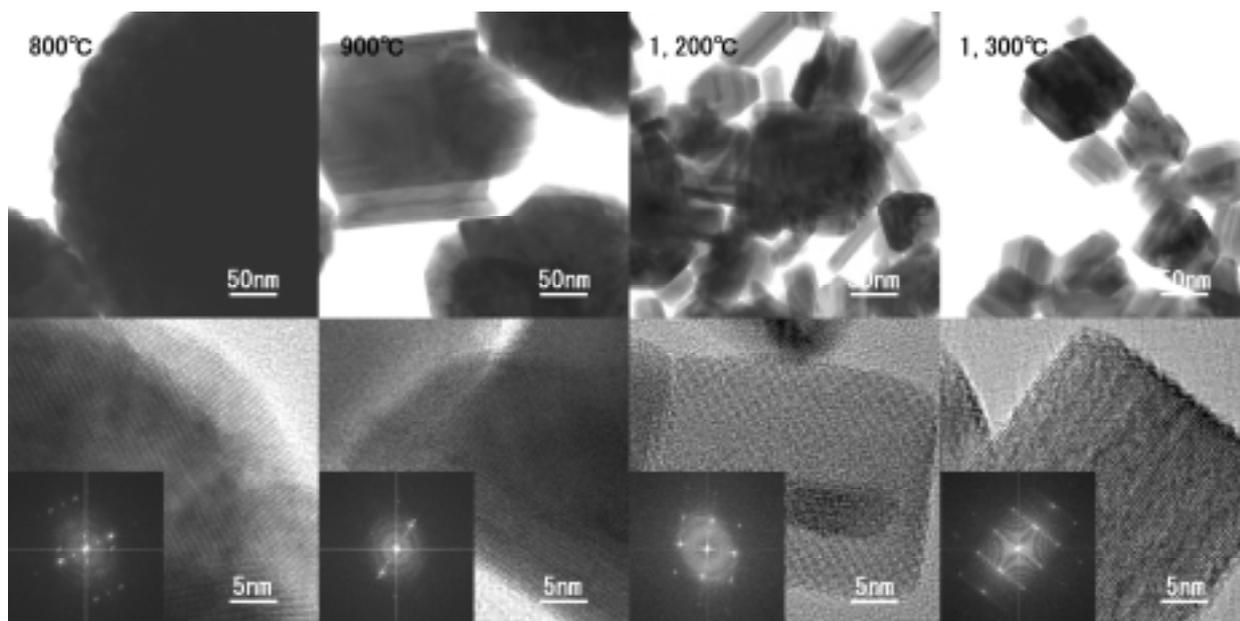


写真1 各加熱温度での典型的な低倍 TEM 像（上段）及び高分解能像（下段）とその FFT 像（下段各像左下）

特級エチルアルコールを加えて、超音波洗浄器に1分間かけて分散させ、その上澄みを日本電子(株)製炭素膜付マイクログリッドに滴下、乾燥させて、作製した。

3 結果及び考察

3.1 結晶化度と光分解速度

写真1 に加熱温度 800, 900, 1,200, 1,300°C の、また、写真2 左列に加熱温度 700°C (PSL 添加率 0vol.%) の典型的な低倍 TEM (振幅コントラスト) 像及び高分解能 (格子) 像を示す。700, 800°C は直径 200nm~1 μ m の球状粒子で、FFT 像にスポットが見られることから結晶

1,200, 1,300°C では多角形粒子で、高温ほど粒子径が小性が良好な多結晶であることが分かった。また、900, さくなることが分かった。FFT 像にスポットをつなぐストリークが見られることから、低倍 TEM 像に見られるライン状の構造が積層不整であると考えられる。

図2 に各加熱温度での球状粒子と仮定してシェラー (Scherrer) の式から求めた結晶粒子径 D と光分解速度 R を示す。低倍 TEM 像の結晶性コントラストから見積もった結晶粒子径の傾向と粉末 X 線回折のピーク半値幅から求めたシェラー結晶粒子径は概ね一致していた。

加熱温度 1,100°C 以下では、回折ピークのシェラー結

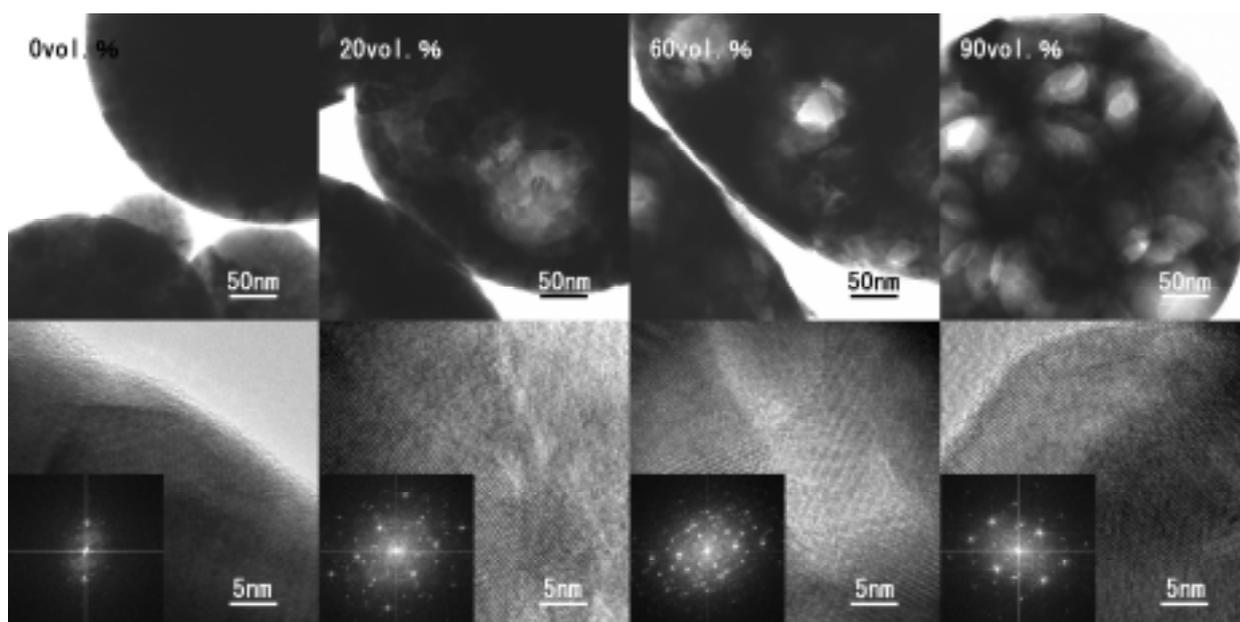


写真2 加熱温度 700°C, 各 PSL 添加率での典型的な低倍 TEM 像（上段）及び高分解能像（下段）とその FFT 像（下段各像左下）

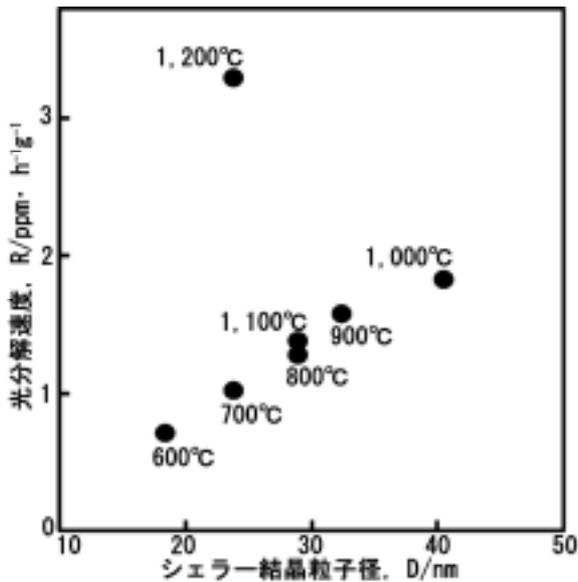


図2 各加熱温度でのシェラー結晶粒子径と光分解速度

晶粒子径が最大を示す 1,000°C で光分解速度が極大となり、シェラー結晶粒子径と光分解速度が比例していた。一方 1,200°C は比例関係から外れて著しく高い光分解速度を示していた。FE-SEM 観察結果²⁾から 1,100°C までの試料はいずれの粒子径も 200nm 以上だったのに対し、写真 1 にも見られるように 1,200°C 以上では 50nm 以下のナノ粒子が含まれていた。原因としてナノ粒子化による比表面積増加や、加熱温度とともに増加する積層不整の効果が考えられるが、原因を解明することはできなかった。

3.2 比表面積と光分解速度

写真 2 に加熱温度 700°C、原料液への PSL 粒子の添加率 0, 20, 60, 90vol. % での典型的な低倍 TEM 像及び高

分解能像を示す。空孔の増加に伴って、電子線が透過しやすくなったため、高分解能像は明瞭にはなっているが、結晶粒子径等に変化は見られなかった。このことから、PSL 添加率によって結晶性は変化しないと考えられた。

写真 3 に各 PSL 添加率での典型的な粒子の電子線トモグラフィ像のスライス表示 (断層像) を示す。WO₃ の平均原子番号が大きいため、20, 60vol. % では電子線が十分透過できず粒子輪郭周囲に偽像が現れているが、いずれの試料も粒子表面に空孔が開いた多孔質で、PSL 添加が光分解面積の増大に寄与することが分かった。

図 3 に各 PSL 添加率での BET 比表面積と光分解速度を示した。添加率の増大に伴って比表面積が増大し、それに光分解速度が比例していることが分かった。

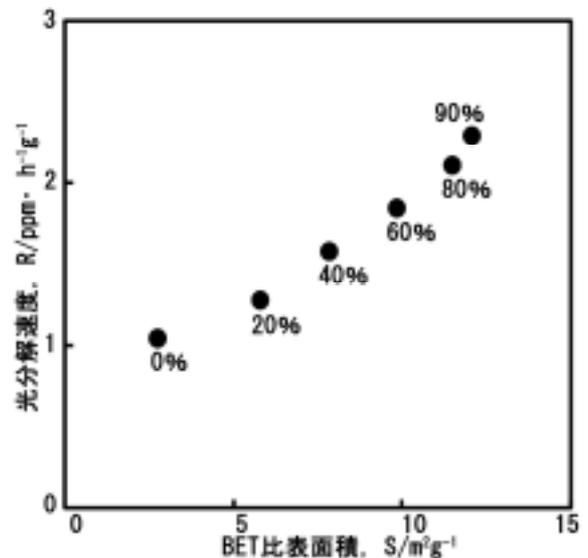


図3 加熱温度 700°C、各 PSL 添加率 (vol. %) での BET 比表面積と光分解速度

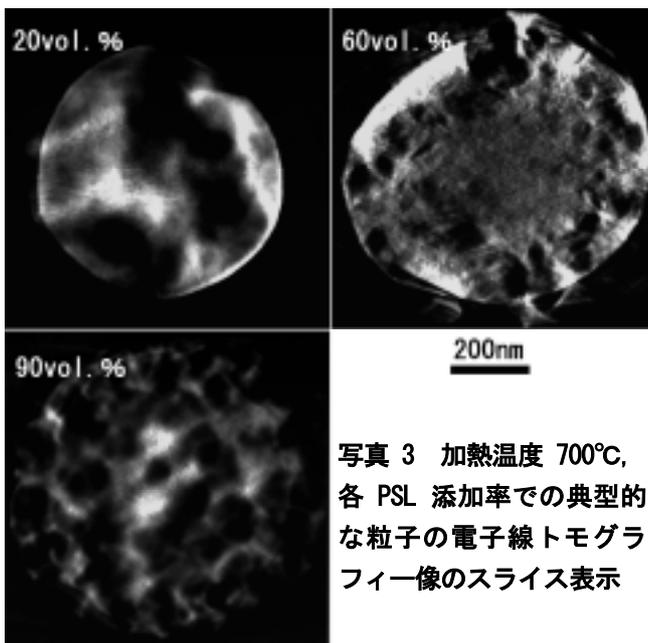


写真 3 加熱温度 700°C、各 PSL 添加率での典型的な粒子の電子線トモグラフィ像のスライス表示

4 結 言

可視応答型光触媒 WO₃ を噴霧熱分解法で作製する際、加熱温度で結晶粒子径及び積層不整の生成を、PSL 添加率で比表面積を制御できることが分かった。光分解速度は比表面積に比例することは判明したが、ナノ粒子化による光分解速度の向上の原因は解明できなかった。

文 献

- 1) Hendri Widiyandari, et al, : Chemical Engineering Journal 180 (2011) 323
- 2) 兼田: Private Communication