

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6162010号
(P6162010)

(45) 発行日 平成29年7月12日(2017.7.12)

(24) 登録日 平成29年6月23日(2017.6.23)

(51) Int.Cl.		F I	
CO1G	41/02	(2006.01)	CO1G 41/02
BO1J	23/30	(2006.01)	BO1J 23/30 M
BO1J	29/03	(2006.01)	BO1J 29/03 M
BO1J	37/04	(2006.01)	BO1J 37/04 I O 2
BO1J	37/08	(2006.01)	BO1J 37/08
請求項の数 6 (全 21 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2013-194449 (P2013-194449)	(73) 特許権者	304027279
(22) 出願日	平成25年9月19日(2013.9.19)		国立大学法人 新潟大学
(65) 公開番号	特開2015-59068 (P2015-59068A)		新潟県新潟市西区五十嵐2の町8050番地
(43) 公開日	平成27年3月30日(2015.3.30)	(74) 代理人	100107515
審査請求日	平成28年6月6日(2016.6.6)		弁理士 廣田 浩一
		(74) 代理人	100107733
			弁理士 流 良広
		(74) 代理人	100115347
			弁理士 松田 奈緒子
		(72) 発明者	八木 政行
			新潟県新潟市西区五十嵐2の町8050番地 国立大学法人新潟大学 工学部内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 メソポーラス酸化タングステンの製造方法、光触媒の製造方法、及びメソポーラス酸化タングステン電極の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

過酸化タングステン酸と、ヘキサデシル - 2 - ピリジニルメチルアミンと、酸と、有機溶媒とを混合し、メソポーラス酸化タングステン前駆体を調製する前駆体調製工程と、前記メソポーラス酸化タングステン前駆体を焼成する焼成工程と、を少なくとも含むことを特徴とするメソポーラス酸化タングステンの製造方法。

【請求項2】

焼成工程における焼成温度が、400 ~ 600 である請求項1に記載のメソポーラス酸化タングステンの製造方法。

【請求項3】

焼成工程が、ヘキサデシル - 2 - ピリジニルメチルアミンを炭化する炭化処理と、前記炭化処理で得られた炭化物を燃焼させる燃焼処理とを含む請求項1から2のいずれかに記載のメソポーラス酸化タングステンの製造方法。

【請求項4】

炭化処理が、不活性雰囲気下で行われ、燃焼処理が、O₂含有雰囲気下で行われる請求項3に記載のメソポーラス酸化タングステンの製造方法。

【請求項5】

メソポーラス酸化タングステンを含有し、水の酸化を触媒する光触媒の製造方法であって、

請求項1から4のいずれかに記載のメソポーラス酸化タングステンの製造方法を用いて

、前記メソポーラス酸化タングステンを製造することを含むことを特徴とする光触媒の製造方法。

【請求項 6】

導電性基体上に、メソポーラス酸化タングステンを含有するメソポーラス酸化タングステン層を有するメソポーラス酸化タングステン電極の製造方法であって、

請求項 1 から 4 のいずれかに記載のメソポーラス酸化タングステンの製造方法を用いて、前記メソポーラス酸化タングステンを製造することを含むことを特徴とするメソポーラス酸化タングステン電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、メソポーラス酸化タングステン及びその製造方法、前記メソポーラス酸化タングステンを含有する光触媒、並びに前記メソポーラス酸化タングステンを有するメソポーラス酸化タングステン電極に関する。

【背景技術】

【0002】

エネルギー問題や環境問題を背景として、化石燃料に依存しないクリーンなエネルギー供給システムの開発が望まれている。人工光合成系は、太陽光により高エネルギー物質を生成するクリーンで安全なエネルギー変換システムであるため、将来のエネルギー源として期待されている。前記人工光合成系を構築するためには、高活性かつ安定な水の酸化触媒の開発が重要である。

20

【0003】

しかし、水の酸化触媒能を有する分子触媒は、報告例が少なく、数例しか知られていなかった。その上、これまで報告されている水の酸化触媒能を有する分子触媒は、触媒活性が不十分であった（例えば、非特許文献 1～3 参照）。

【0004】

酸化タングステンは、水の酸化が熱力学的に可能な価電子帯エネルギー準位を有する安定な可視域半導体であるため、可視光分解システムの光アノード材料として期待されている。酸化タングステンに関しては、これまでに、結晶性メソポーラス酸化タングステンが知られている（非特許文献 4 参照）。

30

しかし、この提案の技術では、結晶化が不十分で、かつメソ孔のサイズが大きく、水の酸化触媒活性が十分満足できるものではないという問題があった。

なお、十分に結晶化したメソポーラス酸化タングステンは、これまで報告されていない。

【0005】

したがって、従来の水の酸化触媒よりも触媒活性の高い新たな物質及びその製造方法、光触媒、並びに前記物質を含有する電極の提供が強く求められているのが現状である。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0006】

40

【非特許文献 1】Susan W. et al., J. Am. Chem. Soc., 1982, 104(14), 4029-4030.

【非特許文献 2】Thomas J. et al., ibid., 2000, 122, 8464-8473.

【非特許文献 3】James K. et al., ibid., 2004, 126, 9786-9795.

【非特許文献 4】Brezesinski, D. Fattakhova-Rohlfing, S. Sallard, M. Antonietti, B. M. Smarsly, Small 2006, 2, 1203-1211.

【発明の概要】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、従来における前記諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、水の酸化触媒活性に優れた新たな物質及びその製造方法、光触媒、並びに前記物質を含有する電極を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

前記課題を解決するための手段としては、以下の通りである。

即ち、本発明のメソポーラス酸化タングステンの製造方法は、

過酸化タングステン酸と、ヘキサデシル - 2 - ピリジニルメチルアミンと、酸と、有機溶媒とを混合し、メソポーラス酸化タングステン前駆体を調製する前駆体調製工程と、

前記メソポーラス酸化タングステン前駆体を焼成する焼成工程と、
を少なくとも含むことを特徴とする。

【0009】

本発明のメソポーラス酸化タングステンは、本発明の前記メソポーラス酸化タングステンの製造方法により製造されることを特徴とする。

【0010】

本発明の光触媒は、前記メソポーラス酸化タングステンを含有し、水の酸化を触媒することを特徴とする。

【0011】

本発明のメソポーラス酸化タングステン電極は、導電性基体上に、前記メソポーラス酸化タングステンを含有するメソポーラス酸化タングステン層を有することを特徴とする。

【発明の効果】

【0012】

本発明によると、従来における前記諸問題を解決することができ、水の酸化触媒活性に優れた新たな物質及びその製造方法、光触媒、並びに前記物質を含有する電極を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】図1は、本発明のメソポーラス酸化タングステンの製造方法の一例におけるメソポーラス構造の生成の模式図である。

【図2A】図2Aは、アモルファス WO_3 / PAL2 - 16複合体のTEM像である。

【図2B】図2Bは、450 で焼成した WO_3 - mesoporeのTEM写真である。

【図2C】図2Cは、550 で焼成した WO_3 - mesoporeのTEM写真である。

【図3】図3は、種々の WO_3 のX線小角回折パターンである。

【図4A】図4Aは、550 で結晶化したメソポーラス WO_3 のHRTEM像である。

【図4B】図4Bは、550 で結晶化したメソポーラス WO_3 のSAEDパターンである。

【図5】図5は、種々の WO_3 のX線広角回折パターンである。

【図6A】図6Aは、450 、空気中でのアモルファス WO_3 / PAL2 - 16の直接結晶化により調製した WO_3 サンプルの低倍率TEM像である。

【図6B】図6Bは、450 、空気中でのアモルファス WO_3 / PAL2 - 16の直接結晶化により調製した WO_3 サンプルの高倍率TEM像である。

【図7A】図7Aは、サンプルの N_2 吸着等温線である。

【図7B】図7Bは、サンプルの細孔サイズ分布を示すグラフである。

【図8A】図8Aは、450 でのIn situ界面活性剤熱的炭化法で結晶化した後のメソポーラス WO_3 の上面SEM像である。

【図8B】図8Bは、550 でのIn situ界面活性剤熱的炭化法で結晶化した後

10

20

30

40

50

のメソポーラス WO_3 の上面SEM像である。

【図8C】図8Cは、450でのIn situ界面活性剤熱的炭化法で結晶化した後のメソポーラス WO_3 の60°傾斜SEM像である。

【図8D】図8Dは、550でのIn situ界面活性剤熱的炭化法で結晶化した後のメソポーラス WO_3 の60°傾斜SEM像である。

【図9】図9は、サンプルのラマンスペクトルである。

【図10】図10は、サンプルのTG分析曲線である。

【図11A】図11Aは、サンプルの N_2 吸着等温線である。

【図11B】図11Bは、サンプルの細孔サイズ分布を示すグラフである。

【図12】図12は、550で結晶化した WO_3 電極のサイクリックボルタモグラムである。

10

【図13】図13は、IPCEのアクションスペクトル及び紫外-可視光拡散反射スペクトルである。

【図14A】図14Aは、光電流密度-時間曲線である。

【図14B】図14Bは、 O_2 放出量のプロットである。

【発明を実施するための形態】

【0014】

(メソポーラス酸化タングステンの製造方法)

本発明のメソポーラス酸化タングステンの製造方法は、前駆体調製工程と、焼成工程とを少なくとも含み、更に必要に応じて、その他の工程を含む。

20

【0015】

<前駆体調製工程>

前記前駆体調製工程は、過酸化タングステン酸と、ヘキサデシル-2-ピリジニルメチルアミンと、酸と、有機溶媒とを混合し、メソポーラス酸化タングステン前駆体を調製する工程であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

【0016】

- 過酸化タングステン酸 -

前記過酸化タングステン酸は、例えば、 $[WO_2(O_2)H_2O]_nH_2O$ で表される。ここで、 n は、1以上の整数である。

前記過酸化タングステン酸は、例えば、過酸化水素と、タングステンとを混合することにより得ることができる。

30

【0017】

- ヘキサデシル-2-ピリジニルメチルアミン -

本発明においては、前記ヘキサデシル-2-ピリジニルメチルアミンをPAL2-16と称することがある。

【0018】

- 酸 -

前記酸としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、塩酸、硫酸、硝酸などが挙げられる。

【0019】

- 有機溶媒 -

前記有機溶媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、アルコールなどが挙げられる。前記アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノールなどが挙げられる。

40

前記有機溶媒は、ヘキサデシル-2-ピリジニルメチルアミンを溶解する有機溶媒であることが好ましい。

【0020】

前記前駆体調製工程における前記混合は、例えば、攪拌により行うことができる。攪拌方法としては、特に制限はなく、公知の方法の中から目的に応じて適宜選択することができ、例えば、マグネチックスターラーを用いる方法、攪拌機を用いる方法、手動で攪拌す

50

る方法などが挙げられる。

【0021】

前記攪拌の際には、前駆体の分散性をより高める点から、超音波処理を併用することが好ましい。

【0022】

前記混合における過酸化タングステン酸と、ヘキサデシル - 2 - ピリジニルメチルアミンとの割合としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、モル比（過酸化タングステン酸（タングステン換算）：ヘキサデシル - 2 - ピリジニルメチルアミン）で、1：1～4：1が好ましい。

【0023】

前記混合の方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、過酸化タングステン酸の水溶液と、ヘキサデシル - 2 - ピリジニルメチルアミン及び酸を含有するアルコール溶液とを混合する方法などが挙げられ、更に具体的には、ヘキサデシル - 2 - ピリジニルメチルアミン及び酸を含有するアルコール溶液に、過酸化タングステン酸の水溶液を滴下する方法などが挙げられる。

【0024】

前記攪拌の際の温度としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、0～50が好ましく、20～40がより好ましく、20～25が特に好ましい。

【0025】

前記攪拌の時間としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、10分間～3時間が好ましく、15分間～2時間がより好ましい。

【0026】

前記混合を行った後には、溶媒を除去する除去処理を行うことが、好ましい。

前記除去処理の温度としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、30～70が好ましく、40～60がより好ましい。

前記除去処理の時間としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、12時間～7日間が好ましく、1日間～3日間がより好ましい。

【0027】

<焼成工程>

前記焼成工程としては、前記メソポーラス酸化タングステン前駆体を焼成する工程であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

前記焼成工程を行うことにより、安定にメソポーラス構造を形成することができる。

【0028】

前記焼成工程における焼成温度としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、400～600が好ましく、500～600がより好ましく、530～570が特に好ましい。前記焼成温度が、400未満であると、酸化タングステンが十分に結晶化しないことがあり、600を超えると、メソポーラス構造が破壊されることがある。前記焼成温度が、前記特に好ましい範囲内であると、結晶性の高いメソポーラス酸化タングステンを形成できる点で有利である。

【0029】

前記焼成工程は、炭化処理と、燃焼処理とを含むことが好ましい。

前記炭化処理としては、ヘキサデシル - 2 - ピリジニルメチルアミンを炭化する処理であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、不活性雰囲気下で行われることが好ましい。前記不活性雰囲気としては、例えば、N₂雰囲気、Ar雰囲気などが挙げられる。

前記燃焼処理としては、前記炭化処理で得られた炭化物を燃焼させる処理であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、O₂含有雰囲気下で行われることが好ましい。前記O₂含有雰囲気としては、例えば、空気雰囲気、O₂雰囲気などが挙げられる。

10

20

30

40

50

【0030】

前記炭化処理の加熱温度としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、400 ~ 600 が好ましく、500 ~ 600 がより好ましく、520 ~ 570 が特に好ましい。前記加熱温度が、400 未満であると、酸化タングステンが十分に結晶化しないことがあり、600 を超えると、メソポーラス構造が破壊されることがある。前記加熱温度が、前記特に好ましい範囲内であると、結晶化メソポーラス酸化タングステンの構造を保持してヘキサデシル-2-ピリジニルメチルアミンを炭化できる点で有利である。

【0031】

前記燃焼処理の加熱温度としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、400 ~ 600 が好ましく、500 ~ 600 がより好ましく、520 ~ 570 が特に好ましい。前記加熱温度が、400 未満であると、酸化タングステンが十分に結晶化しないことがあり、600 を超えると、メソポーラス構造が破壊されることがある。前記加熱温度が、前記特に好ましい範囲内であると、結晶化メソポーラス酸化タングステンの構造を保持して炭化物を除去できる点で有利である。

10

【0032】

本発明の前記メソポーラス酸化タングステンの製造方法によれば、前記前駆体調製工程により、細孔を有し、自己集合したPAL2-16を前記細孔内に有するメソポーラス酸化タングステン前駆体(アモルファス酸化タングステンメソ複合体)を得る(図1中の左図)。続いて、焼成工程を行うことにより、酸化タングステンを結晶化するとともに、細孔の鑄型となったPAL2-16を除去する。なお、焼成工程においては、始めに、不活性雰囲気下(例えば、N₂雰囲気下)で加熱してPAL2-16を炭化する(図1中の中央図)ことで、得られる炭化物がメソポーラス構造の支柱となり、メソポーラス構造が維持されると考えられる。その結果、更にO₂含有雰囲気下(例えば、O₂雰囲気下)で前記炭化物の燃焼を行い前記炭化物を除去する(図1中の右図)ことで、炭化物が除去されたメソポーラス酸化タングステンが得られる。

20

【0033】

(メソポーラス酸化タングステン)

本発明のメソポーラス酸化タングステンは、本発明の前記メソポーラス酸化タングステンの製造方法により製造されるメソポーラス酸化タングステンである。

30

前記メソポーラス酸化タングステンは、その電気化学的特性及び構造上の特徴によって、既知の化合物と明確に区別される新規物質である。

【0034】

本発明において、メソポーラス構造とは、2nm~50nm程度の細孔が規則的に配列した構造を意味する。

前記メソポーラス酸化タングステンの細孔サイズとしては、2nm~10nmが好ましく、2nm~5nmがより好ましい。細孔サイズが大きくなると、水の酸化触媒活性が低くなる可能性がある。

前記細孔サイズは、例えば、Barrett-Joyner-Halenda(BJH)法により確認することができる。

40

【0035】

前記メソポーラス酸化タングステンのBET比表面積としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、100m²g⁻¹以上が好ましく、100m²g⁻¹~250m²g⁻¹がより好ましく、130m²g⁻¹~220m²g⁻¹が更に好ましく、150m²g⁻¹~200m²g⁻¹が特に好ましい。

【0036】

<用途>

前記メソポーラス酸化タングステンは、水の可視光分解を行う際の光アノード電極の材料などとして好適に使用することができる。

【0037】

50

(光触媒)

本発明の光触媒は、本発明の前記メソポーラス酸化タングステンを少なくとも含有し、必要に応じて、更にその他の成分を含有する。前記光触媒は、水から光化学的に酸素を生成できる触媒である。

【0038】

前記光触媒における前記メソポーラス酸化タングステンの含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。これらの中でも、前記光触媒は、前記メソポーラス酸化タングステンのみを含有するものであることが好ましい。

【0039】

前記メソポーラス酸化タングステンの水の酸化に対する光触媒活性を有するか否かは、例えば、サイクリックボルタンメトリー(CV)測定などにより確認することができる。

【0040】

<用途>

前記光触媒は、エネルギー変換、水素生成などの分野において光アノード触媒などとして、好適に使用することができる。

【0041】

(メソポーラス酸化タングステン電極)

本発明のメソポーラス酸化タングステン電極は、導電性基体上に、本発明の前記メソポーラス酸化タングステンを含有するメソポーラス酸化タングステン層を少なくとも有し、必要に応じて、更にその他の層を有する。

【0042】

<メソポーラス酸化タングステン層>

前記メソポーラス酸化タングステン層は、少なくとも前記メソポーラス酸化タングステンを含有してなる層であり、更にその他の成分を含んでなるものであってもよい。

【0043】

前記メソポーラス酸化タングステン層における前記メソポーラス酸化タングステンの含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。また、前記メソポーラス酸化タングステン層は、前記メソポーラス酸化タングステンのみからなるものであってもよい。

【0044】

前記メソポーラス酸化タングステン層の厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

前記メソポーラス酸化タングステン層の厚みは、例えば、光学的手法(エリプソメトリー、光の干渉を利用した分光膜厚計など)、機械的手法(例えば、触診計、AFMなど)を用いることにより測定することができる。

【0045】

<導電性基体>

前記導電性基体の材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、アルミニウム(Al)、銀(Ag)、金(Au)、白金(Pt)、モリブデン(Mo)、錫(Sn)等の金属材料;ITO($In_2O_3-SnO_2$)、酸化錫(SnO_2)、フッ素ドープ酸化錫(FTO)、酸化亜鉛(ZnO)にアルミニウム(Al)を添加したZnO:Al等の透明材料などが挙げられる。

また、前記導電性基体は、その表面に、フッ素などがドープされたものであってもよい。

【0046】

<<メソポーラス酸化タングステン電極の製造方法>>

前記メソポーラス酸化タングステン電極の製造方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、前記導電性基体に、前記メソポーラス酸化タングステン層を形成する材料を成膜する方法などが挙げられる。

【0047】

10

20

30

40

50

前記メソポーラス酸化タングステン層の成膜には、前記メソポーラス酸化タングステン前駆体を用いることが好ましい。即ち、前記メソポーラス酸化タングステン層を形成する材料には、前記メソポーラス酸化タングステン前駆体が含有されていることが好ましい。

【0048】

前記成膜の方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、スキージ法、スピコート法、キャスト法、ディッピング法、インクジェット法などが挙げられる。

【0049】

前記成膜後、これを焼成することにより、前記導電性基体上に前記メソポーラス酸化タングステンが析出され、これにより、前記メソポーラス酸化タングステン電極が好適に製造される。

10

【0050】

前記メソポーラス酸化タングステン電極は、表面に、前記メソポーラス酸化タングステンを有するため、水の酸化に対する光触媒活性に優れる点で有利である。

【0051】

<用途>

前記メソポーラス酸化タングステン電極は、光酸素発生用電極として好適に使用することができる。具体的には、所望の水溶液を電解して、陽極で酸素を光化学的に発生させる反応に好適に用いられる。

【実施例】

20

【0052】

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明は、これらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0053】

<原料>

- ・タングステン粉末(99%) (和光純薬工業株式会社製)
- ・過酸化水素(33%、 H_2O_2) (和光純薬工業株式会社製)
- ・塩酸(35.5%、 HCl) (和光純薬工業株式会社製)
- ・ヘキサデシル-2-ピリジニルメチルアミン(PAL2-16) (D. Chandra, A. Bhaumik, Microporous Mesoporous Mater. 2008, 112, 533-541に従って合成)
- ・フッ素ドープ酸化錫(FTO)ガラス基板(旭硝子株式会社製)

その他の物質については、分析用の物質を用いた。全ての溶液は、Millipore waterで調製した。

30

【0054】

<構造のキャラクタリゼーション>

メソポーラス構造と結晶相を特定するための分析は、透過型電子顕微鏡(TEM、JEOL社製、JEOL2010、200kV)及び粉末X線回折(XRD、リガク社製、MiniFlexII、モノクロ化 $CuK(\lambda = 1.54)$)により行った。

粒子の形態は、走査型電子顕微鏡(SEM、JEOL社製、JSM-6500F)観察により決定した。

40

窒素吸着脱着等温線は、BELSORP-miniII(BEL社製)を用いて77Kで測定した。ガス吸着より前に、サンプルを150で4時間、真空中で脱ガスした。表面積の計算には、Brunauer-Emmett-Teller(BET)法を用いた。孔のサイズ分布は、Barrett-Joyner-Halenda(BJH)法を用いて、等温線の吸着の枝の分析により得た。

紫外-可視光拡散反射スペクトル(DRS)は、V-670 spectrophotometer(JASCO社製)を用いて測定した。

ラマンスペクトルは、Horiba-Jobin-Yvon LabRAM HR(HORIBA社製)を用いて測定した。

50

熱重量 (T G) 分析は、 R i g a k u T G 8 1 2 0 a n a l y z e r (リガク社製) を用い、 5 / 分間の昇温速度で 2 5 から 8 0 0 まで行った。

【 0 0 5 5 】

< 光電気化学的測定 >

光電気化学的測定は、ポテンシオスタット (p o t e n t i o s t a t 、 北 斗 電 工 株 式 会 社 製) と 二 室 型 電 気 化 学 セ ル を 用 い て 、 2 5 で 行 っ た 。 パ イ レ ッ ク ス ガ ラ ス 製 の セ ル を 用 い 、 二 室 は ナ フ ィ オ ン 膜 で 分 離 さ れ て い る 。 3 電 極 型 シ ス テ ム は 、 1 室 内 に 作 用 電 極 及 び 参 照 電 極 と し て 、 そ れ ぞ れ F T O / W O ₃ 及 び A g / A g C l 電 極 を 用 い 、 他 の 1 室 内 に 対 電 極 と し て P t ワ イ ヤー を 用 い た 。 リ ン 酸 緩 衝 液 (P B S , p H = 6) 0 . 1 M を 電 気 化 学 セ ル の 両 方 の 区 画 に 電 解 液 と し て 用 い た 。 電 気 化 学 セ ル は 、 電 気 化 学 測 定 の 前 に 密 封 し A r で 飽 和 さ せ た 。

10

C o ²⁺ イオンの光電気化学的特性の検討においては、C o (N O ₃) ₂ · 6 H ₂ O 凝集体 0 . 1 m M を 作 用 電 極 の 電 解 液 中 に 保 持 し た 。

可視光 (> 4 2 0 n m) の 照 射 は 、 作 用 電 極 の 背 面 か ら 行 っ た 。 光 源 と し て 、 U V カ ッ ト フ ィ ル ター (L 4 2) と 液 体 フ ィ ル ター (L i q u i d F i l t e r , 0 . 2 M C u S O ₄) を 備 え た 5 0 0 W キ セ ノ ン ラ ンプ (O p t i c a l M o d u l e X 、 ウ シ オ 電 機 株 式 会 社 製) を 用 い た 。 光 強 度 の ア ウ ト プ ッ ト は 、 ス ペ ク ト ロ 放 射 メー ター (U S R - 4 0 、 ウ シ オ 電 機 株 式 会 社 製) を 用 い て 1 0 0 m W / c m で 較 正 し た 。

サイクリックボルタモグラム (c y c l i c v o l t a m m o g r a m , C V) は 、 0 . 2 V - 1 . 5 V の 範 囲 で 5 0 m V / s の ス キ ャ ン 速 度 で 記 録 し た 。

20

光子 - 対 - 電 流 変 換 効 率 (i n c i d e n t p h o t o n c o n v e r s i o n e f f i c i e n c i e s , I P C E s) は 、 次 式 よ り 計 算 し た 。

$$I P C E (\%) = 1 2 4 1 \cdot I p / (\quad) \times 1 0 0 \quad (1)$$

こ こ で 、 I p は 、 光 電 流 を 示 し 、 λ は 、 フ ォ ト ン の 波 長 を 示 し 、 I は 、 フ ォ ト ン の 強 度 を 示 す 。 単 色 照 射 は 、 モ ノ ク ロ メー ター (M 1 0 、 J a s c o 社 製) と キ セ ノ ン ラ ンプ と を 組 み 合 わ せ て 行 っ た 。

H ₂ ガス と O ₂ ガス の 発 生 を 検 出 す る た め に 、 光 電 気 触 媒 作 用 の 前 に 、 A r ガ ス を 1 時 間 パージ し て 残 っ て い る 空 気 を 取 り 除 き 、 反 応 系 を 完 全 に 脱 ガ ス し た 。 作 用 区 画 の 電 解 質 は 5 m L と し 、 ヘ ッ ド ス ペース の 体 積 は 8 7 . 3 m L と し た 。 光 電 気 触 媒 作 用 は 、 0 . 5 V の バ イ ア ス 電 圧 で 行 っ た 。 最 初 の 3 分 間 を 暗 条 件 で 行 い 、 そ の 後 1 時 間 、 可 視 光 (> 4 2 0 n m) を 照 射 し た 。 定 電 圧 の 条 件 で の 電 気 分 解 の 間 、 光 電 流 を 記 録 し た 。 H ₂ と O ₂ の 発 生 量 は 、 ガ ス ク ロ マ ト グ ラ フ ィ ー (株 式 会 社 島 津 製 作 所 製 、 T C D 検 出 器 と 、 モ ル キ ュ ラー シ ー ブ 5 A と 、 A r キ ャ リ ア ガ ス と を 備 え た G C - 8 A) を 用 い て 、 対 電 極 と 作 用 電 極 の 区 画 の ガ ス 相 (ヘ ッ ド ス ペース 領 域) の 分 析 か ら 決 定 し た 。

30

【 0 0 5 6 】

(調 製 例)

メソポーラス W O ₃ は 、 タ ン グ ス テ ン 前 駆 体 と し て の 過 酸 化 タ ン グ ス テ ン 酸 (P A) と 、 P A L 2 - 1 6 の エ タ ノール 性 の 自 己 集 合 体 と か ら 調 製 し た 。

タ ン グ ス テ ン 粉 末 1 . 4 6 g (8 m m o l) に H ₂ O ₂ 1 5 m L を ゆ っ く り 加 え 、 氷 冷 浴 中 で 攪 拌 し な が ら 注 意 深 く 溶 解 し た 。 得 ら れ た 透 明 の 溶 液 を ホ ッ ト ス ター ラー 上 で 素 早 く 蒸 発 さ せ て 過 剰 の H ₂ O ₂ を 分 解 し 、 結 晶 性 の P A [W O ₂ (O ₂) H ₂ O] _n H ₂ O を 得 た 。 熱 水 1 0 m L 中 で P A 粉 末 を 再 溶 解 し 、 7 0 で 約 5 m L ま で 体 積 を 減 ら し た 後 、 P A L 2 - 1 6 (1 . 3 3 g , 4 m m o l) 及 び H C l (0 . 5 m L) を 含 ん だ エ タ ノール (3 0 m L) に 、 攪 拌 及 び 超 音 波 処 理 下 で 、 得 ら れ た 溶 液 を 滴 下 し た 。 P A 溶 液 約 2 m L を 加 え た 後 、 沈 殿 物 が 現 れ 始 め た 。 超 音 波 処 理 及 び 攪 拌 を 更 に 1 時 間 行 っ た 後 、 得 ら れ た 混 合 物 を シャーレ に 注 ぎ 、 完 全 な 凝 集 及 び P A の 分 解 に よ る ア モ ル フ ァ ス W O ₃ メ ソ 複 合 体 の 生 成 の た め に 、 5 0 で 2 日 間 で 溶 媒 を 蒸 発 さ せ た 。

40

【 0 0 5 7 】

I n s i t u 界 面 活 性 剤 熱 的 炭 化 法 (i n s i t u s u r f a c t a n t - t h e r m a l - c a r b o n i z a t i o n m e t h o d) を 採 用 し 、 N ₂ フ ロー 中 で 結

50

晶化温度 (4 5 0 °C 及び 5 5 0 °C , 昇温速度 1 °C / 分間) を 2 時間を維持し、 P A L 2 - 1 6 の同時炭化を行った。 O ₂ フロー下でさらにその温度で 4 時間焼成し、炭素を燃焼した。 In s i t u 界面活性剤熱的炭化法により調製した W O ₃ サンプル (表 1 における W O ₃ - m e s o p o r e) は、メソポーラス W O ₃ を示した。

【 0 0 5 8 】

また、 P A L 2 - 1 6 を炭化しないサンプルを調製した。具体的には、結晶化温度 (4 5 0 °C 及び 5 5 0 °C , 1 °C / 分間) で空气中で直接焼成し、 6 時間その温度を維持し、粒子間 (i n t e r p a r t i c l e) W O ₃ (表 1 における W O ₃ - i n t e r p a r t i c l e) を得た。

また、リファレンスのサンプルを、 P A L 2 - 1 6 を加えない同一の合成手順で調製し、それをバルク W O ₃ (表 1 における W O ₃ - b u l k) と名付けた。

【 0 0 5 9 】

(物理化学特性)

異なる結晶化条件で調製した W O ₃ サンプルの物理化学特性を表 1 に示した。

【 0 0 6 0 】

【 表 1 】

Sample name	Crystallization condition	Crystallization temperature	<i>d</i> -spacing ^a [nm]	Surface area [m ² g ⁻¹]	Pore volume [cm ³ g ⁻¹]	Small mesopore size [nm]	Interparticle pore size [nm]
1 W O ₃ -mesopore	-	-	4.53	-	-	-	-
2 W O ₃ -mesopore ^b	N ₂ /O ₂	450 °C	3.98	197	0.22	2.5	16.2
3 W O ₃ -mesopore ^b	N ₂ /O ₂	550 °C	3.81	158	0.16	2.4	24.3
4 W O ₃ -interparticle ^c	Air	450 °C	-	31	0.15	-	25.5
5 W O ₃ -interparticle ^c	Air	550 °C	-	26	0.13	-	33.2
6 W O ₃ -bulk ^d	N ₂ /O ₂	450 °C	-	9	0.06	-	51.5
7 W O ₃ -bulk ^d	N ₂ /O ₂	550 °C	-	9	0.06	-	53.8

a) *d* - 間隔 (*d* - s p a c i n g) は、小角 X R D パターンの最大値から計算した。

b) W O ₃ / P A L 2 - 1 6 複合体は、 N ₂ 雰囲気下での In s i t u 界面活性剤熱的炭化法、及び、続く O ₂ 雰囲気下での焼成によって、結晶化した。

c) W O ₃ / P A L 2 - 1 6 複合体は、空気雰囲気下で直接結晶化した。

d) W O ₃ - バルク (b u l k) サンプルは、 P A L 2 - 1 6 を用いず調製し、 In s i t u 界面活性剤熱的炭化法と同様の条件で結晶化した。

【 0 0 6 1 】

< T E M 像、及び X 線回折 >

メソポーラス酸化タングステンサンプルの T E M 像を示した。

図 2 A は、アモルファス W O ₃ / P A L 2 - 1 6 複合体 (表 1 中サンプル N o . 1) の T E M 像である。

図 2 B は、 4 5 0 °C で焼成した W O ₃ - m e s o p o r e (表 1 中サンプル N o . 2) の T E M 写真である。

図 2 C は、 5 5 0 °C で焼成した W O ₃ - m e s o p o r e (表 1 中サンプル N o . 3) の T E M 写真である。

【 0 0 6 2 】

アモルファス W O ₃ / P A L 2 - 1 6 複合体の T E M は、約 3 n m でよく整列された 2 D 六方晶系のメソ構造 (空間群 P 6 m m) を示した (図 2 A) 。細孔は、低電子密度点に配列した。

In s i t u 界面活性剤熱的炭化法による 4 5 0 °C での結晶化は、短距離秩序をもった 2 D 六方晶系のメソ構造の変形をもたらした (図 2 B) 。

5 5 0 °C で結晶化している間、整列したメソ構造から無秩序な相への完全な変形が見られた (図 2 C) 。この変形は、ナノ結晶のサイズ増加のためと考えられる。

X線小角回折パターンもまた、2D六方晶系 $WO_3/PAL2-16$ メソ複合体の4つ
のよく分解された反射が、結晶化後に無秩序なメソ相のシングルピークへと変化している
ことを示した(図3)。それはTEM観察と同様であった。

なお、図3中、a)は、アモルファス $WO_3/PAL2-16$ 複合体のX線小角回折パ
ターンである。b)は、450でのIn situ界面活性剤熱的炭化法による結晶化
後のサンプルのX線小角回折パターンである。c)は、550でのIn situ界面
活性剤熱的炭化法による結晶化後のサンプルのX線小角回折パターンである。d)は、空
気雰囲気下450で直接結晶化後のサンプルのX線小角回折パターンである。e)は、
450でのIn situ界面活性剤熱的炭化法と同条件で結晶化したバルク WO_3 の
X線小角回折パターンである。

10

【0063】

メソポーラス WO_3 の代表的な高解像度のTEM(HRTEM)像は、薄い細孔壁が推
定された4nm~6nmのサイズのランダムに配向した小さな粒子から構成されているこ
とを示した(図4A)。同一のメソ構造の制限視野電子回折(Selected-area
electron diffraction, SAED)パターンは、ナノ結晶の性
質がある多結晶を示唆する、いくつかのよく分解された回折リングと多くの回折スポット
を示した(図4B)。

SAEDパターンから計算したd-間隔(d-spacing)は、相が純粋な単斜晶
の WO_3 (JCPDS: 43-1305)とよく一致していた。

【0064】

20

X線広角回折パターンは、高温で単斜晶 WO_3 の結晶化度の増加を示唆している(図5
)。

なお、図5中、a)は、アモルファス $WO_3/PAL2-16$ 複合体のX線広角回折パ
ターンである。b)は、450でのIn situ界面活性剤熱的炭化法による結晶化
後のサンプルのX線広角回折パターンである。c)は、550でのIn situ界面
活性剤熱的炭化法による結晶化後のサンプルのX線広角回折パターンである。d)は、空
気雰囲気下450で直接結晶化後のサンプルのX線広角回折パターンである。e)は、
450でのIn situ界面活性剤熱的炭化法と同条件で結晶化したバルク WO_3 の
X線広角回折パターンである。

【0065】

30

高い結晶化温度(550)でのメソ構造の保持は、In situ界面活性剤熱的炭
化法に起因する。なぜなら、450、空気中での直接結晶化後の $WO_3/PAL2-16$
のTEM像(図6A及び図6B)は、小さなメソ孔の完全な崩壊と、固定された結晶 WO_3
粒子間の大きな粒子間メソ孔のみの存在を示しているためである(X線小角回折ピー
クではまったく検出されなかった)。

【0066】

<表面積、及び細孔分布>

In situ界面活性剤熱的炭化法により調製した WO_3 サンプルの N_2 吸着等温線
(図7Aにおける「a)」及び「b)」)は、均一な細孔の構造を持ったメソポーラス物
質の特徴的なタイプIVを示した(相対圧力、最大 $P/P_0 = 0.75$ まで)。メソ孔に
対する N_2 の吸収量は、毛管凝縮ステップを通じて明らかにし、 $P/P_0 = 約0.2$ から
始めた。 $P/P_0 > 0.75$ にある、もう一つの鋭い N_2 の吸収量は、2番目の粒子間の
孔を示した。H2型ヒステリシスループは、細孔及び粒子表面の粗さに関係していると考えられる。
Barrett-Joyner-Halenda(BJH)法により測定した細孔サイズの分布は、テンプレートに起因する小さいメソ孔と、粒子間メソ孔との2峰の
多孔性を示した(表1)。

40

なお、図7A及び図7Bにおいて、a)は、450でのIn situ界面活性剤熱
的炭化法により調製した WO_3 サンプルを示す。b)は、550でのIn situ界
面活性剤熱的炭化法により調製した WO_3 サンプルを示す。c)は、空気中450で結
晶化した粒子間 WO_3 サンプルを示す。d)は、450で、前記a)と同条件で結晶化

50

したバルク WO_3 サンプルを示す。

【0067】

図8A～図8DのSEM像は、粒子間メソ孔が WO_3 粒子間の隙間の空間から生じることを示唆している。 WO_3 の小さなメソ孔システムのBET比表面積は、450 で焼成した場合には $197\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ であり、550 で焼成した場合には $158\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ であり、非常に高いものであった。450 、空気中でのアモルファス WO_3 /PAL2-16の直接結晶化(図7A及び図7Bにおける「c」)は、粒子間メソ孔のみ(約25 nm)を示し、少ない N_2 吸収量(最大 $P/P_0 = 0.75$ まで)を示して、その結果BET比表面積が劇的に減少し($31\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$)した。バルク WO_3 サンプル(図7A及び図7Bにおける「d」)は、とても小さいBET比表面積($9\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$)を示し、大きな粒子間細孔(約50 nm)を示した。結晶 WO_3 の大きな密度(7.16 g cm^{-3})を考慮すると、本発明者らの小さなメソ孔 WO_3 のBET比表面積は、配列したメソポーラスシリカと比較でき、すでに報告されている他のどんなメソポーラス WO_3 よりも少なくとも2倍以上高く、本発明者らの知る限りでは最大である。

10

【0068】

N_2 下、550 で結晶化した代表的なメソポーラス WO_3 のラマンスペクトルは、 O_2 下での焼成後に完全に消失する 1365 cm^{-1} と 1590 cm^{-1} のアモルファス炭素の2つのブロードな帯を示した(図9)。

なお、図9中、a)は、アモルファス前駆体サンプルを示す。b)は、 N_2 雰囲気下550 、2時間炭化後のサンプルを示す。c)は、 N_2 雰囲気下550 、2時間炭化後、更に O_2 雰囲気下4時間焼成したサンプルを示す。

20

【0069】

アモルファス WO_3 /PAL2-16複合体を用いて行ったTG分析は、550 で N_2 及び空気下でそれぞれ、約16%と約32%の重量ロスを示した(図10)。これらの結果は、 N_2 下での高温下での結晶化の間、細孔の内側に大量の炭素が含まれていることを示している。

なお、図10中、a)は、 N_2 雰囲気下、b)は、空気雰囲気下、5 /分間の昇温速度でアモルファス WO_3 /PAL2-16複合体を測定した結果である。

【0070】

さらに、炭素除去前、 N_2 雰囲気下550 で2時間結晶化されたメソポーラス WO_3 の N_2 吸着等温線(図11A及び図11B)は、最終的なメソポーラス WO_3 に比べて、かなり低いBET比表面積($64\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$)及び小さな細孔サイズ(2.2 nm)を示している。それは、炭素質種が、管状の層を形成するメソポーラスチャネルのまわりに存在することを示している(図1の中央図)。内側の炭素質層は、メソポーラス構造の保護支柱として作用し、骨格の結晶化の間の引張応力のオフセットによる望んでない WO_3 の結晶成長を妨げる。最も高い結晶性の WO_3 骨格が形成されると、メソ構造は、熱的に安定で、 O_2 下で炭素支柱を燃やした後もよく保持される。

30

なお、図11Aにおいて、 は吸着を示し、 は脱離を示す。

【0071】

(光電気触媒作用)

550 で結晶化した様々な WO_3 光アノードを用いた光電気触媒作用(0.1 mM リン酸緩衝液中)を表2にまとめた。

40

【0072】

【表 2】

Sample name	Crystallization condition	[Co ²⁺]/mM	Charge / C	n _{O2} / μmol	FE _{O2} ^a (%)	n _{H2} ^b / μmol	FE _{H2} ^c (%)
WO ₃ -mesopore	N ₂ /O ₂	0.1	2.788	5.84	80.85	14.19	98.22
WO ₃ -mesopore	N ₂ /O ₂	0	2.052	4.21	79.24	10.46	98.39
WO ₃ -interparticle	Air	0	0.584	0.93	61.46	2.76	91.23
WO ₃ -bulk	N ₂ /O ₂	0	0.310	0.35	43.95	1.44	89.48

a) O₂ 生成のファラデー効率

b) H₂ は、Pt 対電極区画で発生した。

c) H₂ 生成のファラデー効率

10

【0073】

<電極の作製>

WO₃ 電極は、ドクターブレードコーティング法を用いて調製した。

コーティング前に、すべての基材をUVオゾン処理（卓上型光表面処理装置 PL16-110（セン特殊光源株式会社製）を使用）により15分間洗浄した。

WO₃ 粉末（結晶化前）200mg、ポリエチレングリコール（PEG、Mw = 2,000、バインダー）100mg、及びマーポローズ（merpolose、増粘剤）20mgの混合物に、水600μLを加えた。30分間攪拌した後、得られた混合物を1時間超音波処理した後、すべての泡が消え、なめらかなペーストができるまで、6時間～10時間攪拌した。得られたペーストをドクターブレードコーターでFTO基材上に押し広げ、80℃で15分間乾燥した。2回手順を繰り返した後、電極を表1及び表2に示す結晶化条件で焼成した。コーティングした面積は0.8cm×1.25cmであった。得られたフィルムの厚みは約7μmであった（図8C及び図8D）。

20

【0074】

メソポーラスWO₃ 電極のサイクリックボルタモグラム（cyclic voltammogram、CV）（図12）において、可視光の照射（>420nm）は、2.8と4.7のファクターによる1.5V vs. Ag/AgClで、粒子間WO₃ 電極及びバルクWO₃ 電極を用いた場合と比較して、より高い2.8mA cm⁻²のアノード光電流を誘発した。

30

なお、図12において、a)は、メソポーラスWO₃ を示す。b)は、粒子間WO₃ を示す。c)は、バルクWO₃ を示す。明条件を実線で示し、暗条件を破線で示す。

【0075】

図13は、異なるFTO/WO₃ 電極を用いた0.5V vs. Ag/AgClでのIPCEのアクションスペクトルを示す。光電流は、用いたすべての電極に対し480nm以下で発生し、2.59eV（478nm）のバンドエネルギーギャップに一致した。それは、メソポーラスWO₃ フィルムのバンドギャップの拡散反射スペクトルから推定した（図13）。このことは、光電流がWO₃ フィルムのバンドギャップ励起に基づき起こることを示している。550℃の結晶化温度では、メソポーラスWO₃ の420nmのIPCE（35%）（図13中の「a」）は、粒子間WO₃ のそれ（13%）（図13中の「c」）よりも約3倍高く、バルクWO₃ のそれ（5%）（図13中の「d」）よりも約7倍高い。450℃で結晶化されたメソポーラスWO₃ は、N₂ 吸着分析から観察される最も高い表面積（197m² g⁻¹）とは対照的に、420nmで低いIPCE（21%）（図13中の「b」）を示している。その結果は、550℃でのメソポーラスWO₃ 中での高い結晶性の重要性を示している。

40

なお、図13中、a)は、550℃で結晶化したメソポーラスWO₃ を示す。b)は、450℃で結晶化したメソポーラスWO₃ を示す。c)は、550℃で結晶化した粒子間WO₃ を示す。d)は、550℃で結晶化したバルクWO₃ を示す。黒い実線は、550℃で結晶化したメソポーラスWO₃ の紫外-可視光拡散反射スペクトルを示す。

【0076】

50

異なるFTO/WO₃電極における光電気触媒作用は、0.5V vs. Ag/AgCl、1時間、定電位条件下、0.1Mリン酸緩衝液(pH=6.0)中で行った。メソポーラスWO₃の光電流密度-時間特性(図14A中の「b」)は、1分間で光電流0.66mAcm⁻²を与え、1時間後0.50mAcm⁻²まで減少した(24%減少)。1分間での比較的低い初期光電流が、粒子間WO₃(0.42mAcm⁻¹)(図14A中の「c」)及びバルクWO₃(0.19mAcm⁻¹)(図14Aの「d」)で観察され、CVのデータと一致していた。さらに、光電流は、1時間照射後、粒子間WO₃(78%)とバルクWO₃(70%)ではかなり早く減少した。メソポーラスWO₃に1時間通した電荷量(2.05C)は、粒子間WO₃のそれ(0.58C)よりも3.5倍高く、バルクWO₃のそれ(0.31C)よりも6.6倍高かった(表2)。高い電流量の結果、メソポーラスWO₃は、粒子間WO₃(0.93μmol)(図14B中の「c」)、バルクWO₃(0.35μmol)(図14B中の「d」)のO₂の量より明らかに多量(4.21μmol)(図14B中の「b」)のO₂を放出した。メソポーラスWO₃のO₂放出のファラデー効果(FE_{O₂})(79%)も、粒子間WO₃(61%)及びバルクWO₃(44%)におけるものよりもずっと高かった。

なお、図14A及び図14B中、a)及びb)は、550で結晶化したメソポーラスWO₃電極を示す。c)は、550で結晶化した粒子間WO₃電極を示す。d)は、550で焼成したバルクWO₃を示す。a)の測定においては、電解質溶液にCo²⁺が存在している。b)、c)、及びd)の測定においては、電解質溶液にCo²⁺が存在していない。

【0077】

小さなメソ孔構造(550)でのWO₃光アノードの高い光電気化学(PEC)水酸化特性は、高表面積(159m²g⁻¹)及びナノサイズの結晶性細孔壁(約4nm~約6nm)に起因している。これは、N₂吸着とHRTEMの結果より証明される。電解質溶液とWO₃表面との間にある接触面での大量の水の酸化サイトは、高表面積により提供され、ナノサイズ細孔壁における短いキャリア拡散の長さは、再結合より先に水の酸化に関与する光生成正孔の確率を上げる。メソポーラスWO₃のより高い光安定性とFE_{O₂}とは、光電気触媒作用の間、WO₃表面の不活性化をほとんど生じさせない。水酸化のゆっくりとした反応速度は、表面の正孔の蓄積をもたらし、不活性な過酸化タングステン化合物の形成をもたらす。しかし、メソポーラスWO₃の高い表面对体積の比は、表面での蓄積された正孔の濃度を効果的に減少させ、望ましくない過酸化化合物の形成を抑圧する。この提案される機構は、電解質緩衝液中のCo²⁺イオンの付加により、メソポーラスWO₃の光安定性と触媒活性の改善によって、支持される(図14Aの「a」)(最近の研究では、電解質溶液中のCo²⁺イオンがヘマタイト(赤鉱石)光アノードでの水の酸化に対する光電気触媒作用を強めることを示している。)。0.1mM Co²⁺イオンの存在下で、0.80mAcm⁻¹(1分間)の高い初期光電流が観察され、光電流の95%は、1時間の光電気触媒作用後も維持されている。光電気触媒作用の間、O₂放出量(5.84μmol, FE_{O₂} 81%, 2.79C)(図14Bの「a」)は、メソポーラスWO₃システム中にCo²⁺イオンを加えない場合(図14Bの「b」)より、1.4倍高かった。このことは、電解質溶液中のCo²⁺イオン(過酸化物の化合物の形成を抑制するCo²⁺イオン)によってWO₃表面での水の酸化反応が促進されていることに起因している。

【0078】

(まとめ)

以上のことをまとめると、酸化半導体の小さなメソ孔における第1の高い温度(550)の結晶化は、かなり高い表面積及びWO₃光アノード中の短い固相キャリア拡散経路を達成することを実証した。高い結晶性を持つメソポーラスWO₃は、In situ界面活性剤熱炭化法の1段階のプロセスを用いることにより得られ、得られたWO₃光アノード電極は、可視光による水の光電気化学的酸化特性を劇的に改善させた。本発明者の製造手法のエッセンスは、その簡易性を含み、高い太陽エネルギー変換特性のような、

他の多様なアプリケーションに対し、他に得られていない結晶性の小さなメソ孔構造物の発展に広く応用されることが期待される。

【 0 0 7 9 】

本発明の態様としては、例えば、以下のものなどが挙げられる。

< 1 > 過酸化タングステン酸と、ヘキサデシル - 2 - ピリジニルメチルアミンと、酸と、有機溶媒とを混合し、メソポーラス酸化タングステン前駆体を調製する前駆体調製工程と、

前記メソポーラス酸化タングステン前駆体を焼成する焼成工程と、
を少なくとも含むことを特徴とするメソポーラス酸化タングステンの製造方法である。

< 2 > 焼成工程における焼成温度が、400 ~ 600 である前記< 1 >に記載のメソポーラス酸化タングステンの製造方法である。

< 3 > 焼成工程が、ヘキサデシル - 2 - ピリジニルメチルアミンを炭化する炭化処理と、前記炭化処理で得られた炭化物を燃焼させる燃焼処理とを含む前記< 1 >から< 2 >のいずれかに記載のメソポーラス酸化タングステンの製造方法である。

< 4 > 炭化処理が、N₂雰囲気下で行われ、燃焼処理が、O₂雰囲気下で行われる前記< 3 >に記載のメソポーラス酸化タングステンの製造方法である。

< 5 > 前記< 1 >から< 4 >のいずれかに記載のメソポーラス酸化タングステンの製造方法により製造されることを特徴とするメソポーラス酸化タングステンである。

< 6 > 前記< 5 >に記載のメソポーラス酸化タングステンを含有し、水の酸化を触媒することを特徴とする光触媒である。

< 7 > 導電性基体上に、前記< 5 >に記載のメソポーラス酸化タングステンを含有するメソポーラス酸化タングステン層を有することを特徴とするメソポーラス酸化タングステン電極である。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 8 0 】

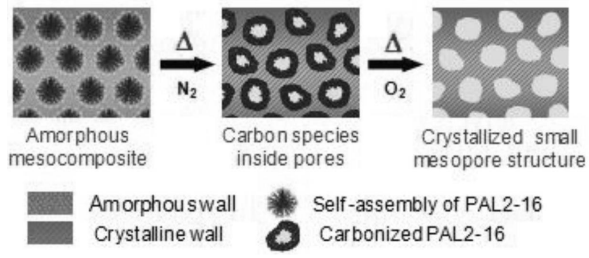
本発明のメソポーラス酸化タングステンは、水の酸化触媒活性に優れるため、水の可視光分解を行う際の光アノード電極の材料などとして好適に使用することができる。また、前記メソポーラス酸化タングステンを含有する本発明の光触媒は、エネルギー変換、水素生成などの分野において光アノード触媒などとして、好適に使用することができる。また、本発明のメソポーラス酸化タングステン電極は、光酸素発生用電極として好適に使用することができる。

10

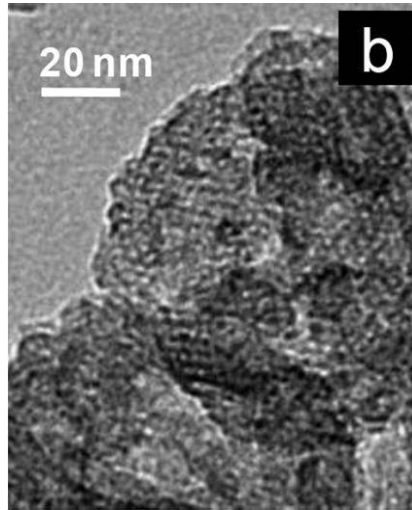
20

30

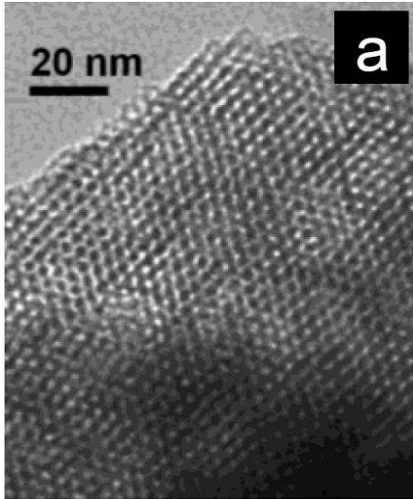
【 図 1 】



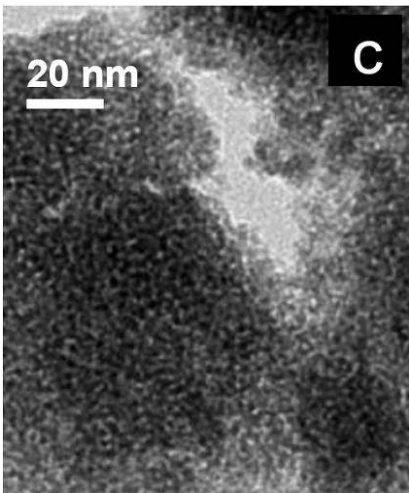
【 図 2 B 】



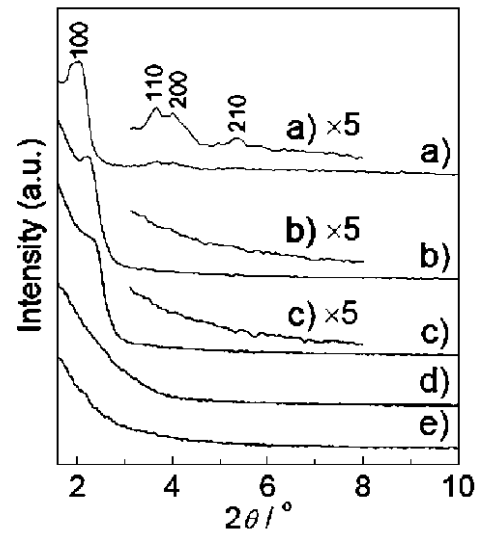
【 図 2 A 】



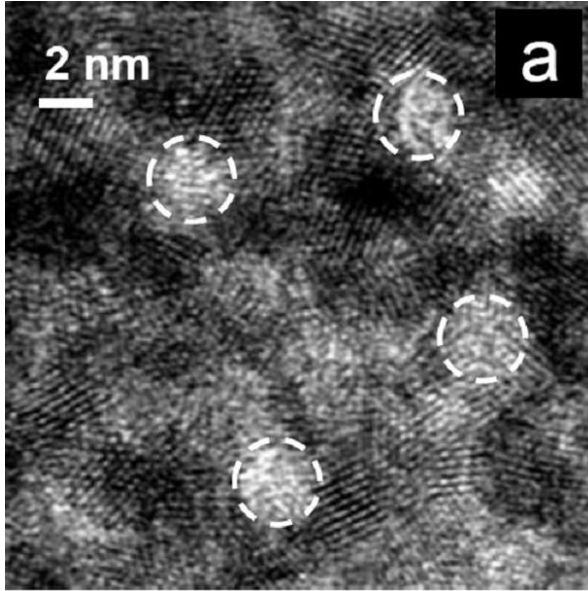
【 図 2 C 】



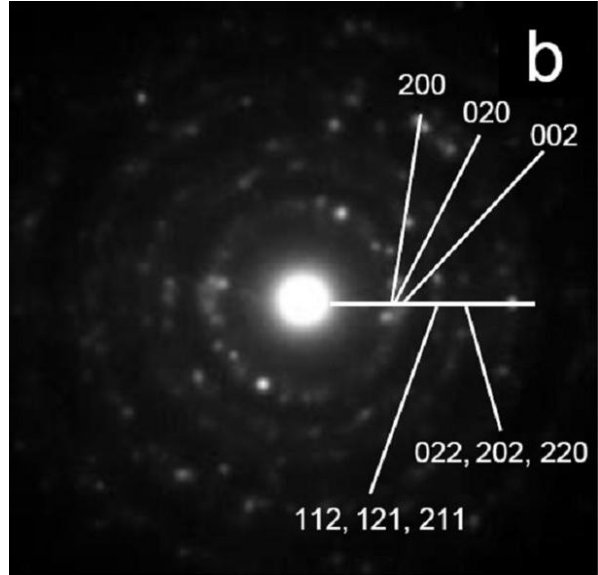
【 図 3 】



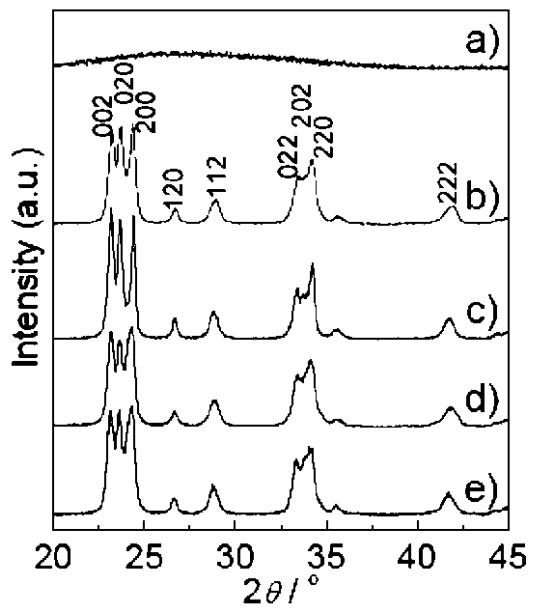
【 図 4 A 】



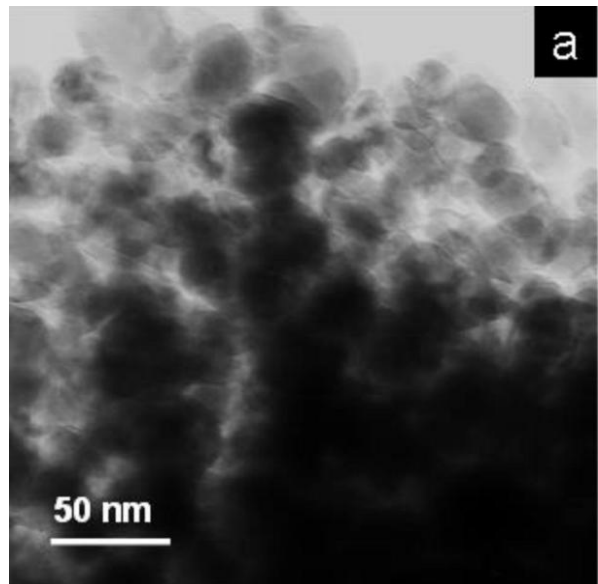
【 図 4 B 】



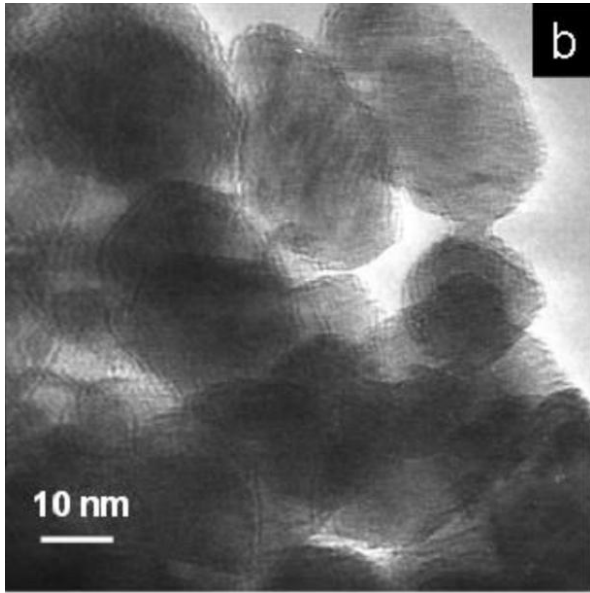
【 図 5 】



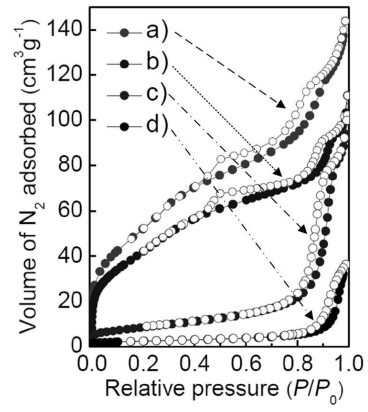
【 図 6 A 】



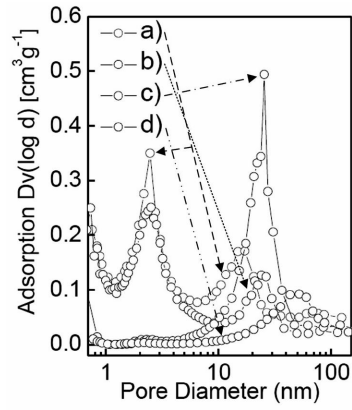
【 図 6 B 】



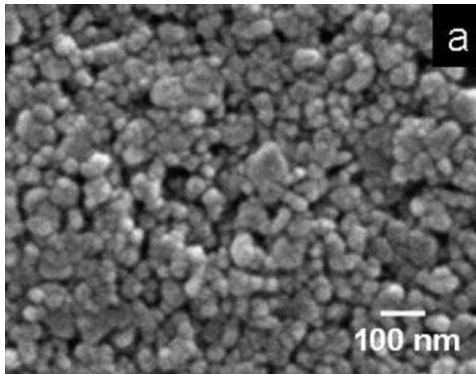
【 図 7 A 】



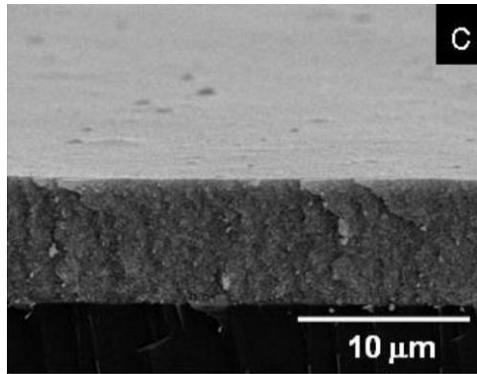
【 図 7 B 】



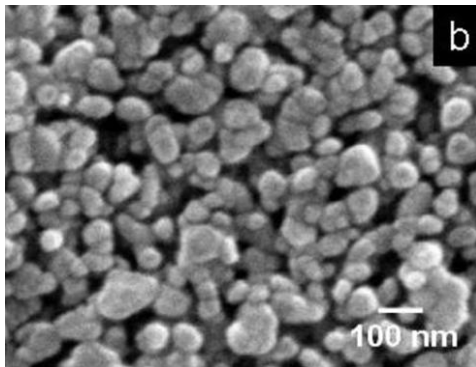
【 図 8 A 】



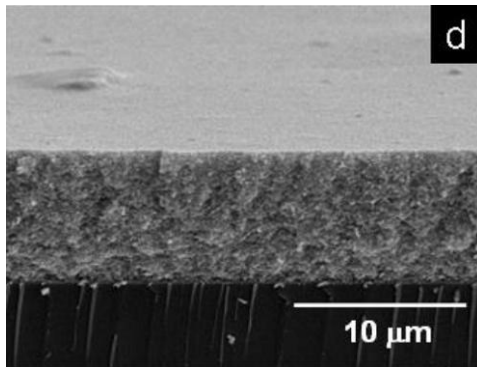
【 図 8 C 】



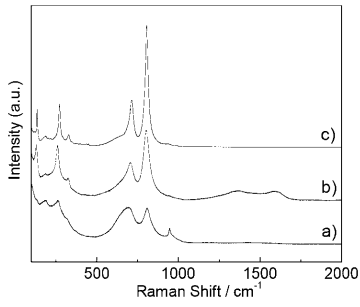
【 図 8 B 】



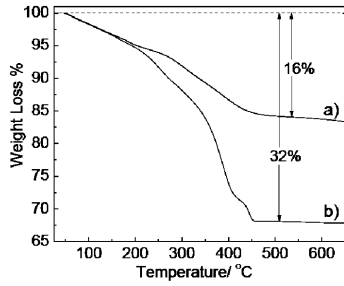
【 図 8 D 】



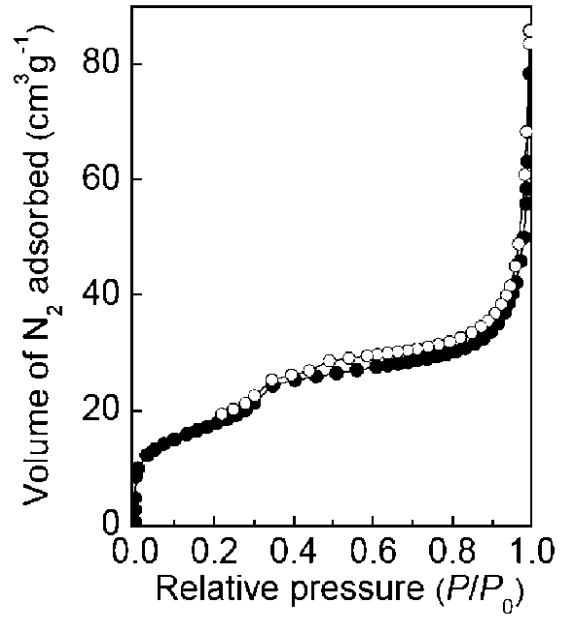
【 9 】



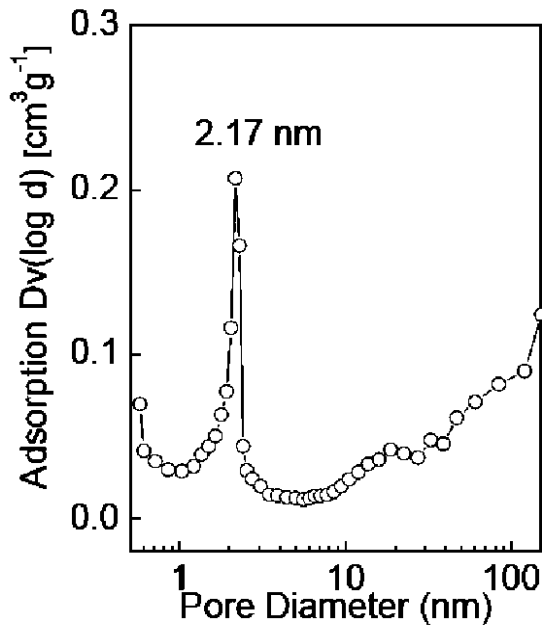
【 1 0 】



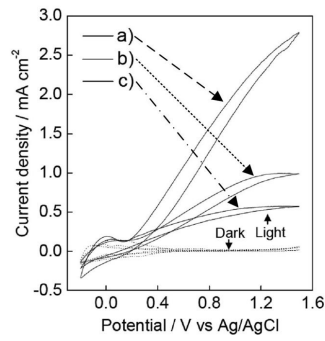
【 1 1 A 】



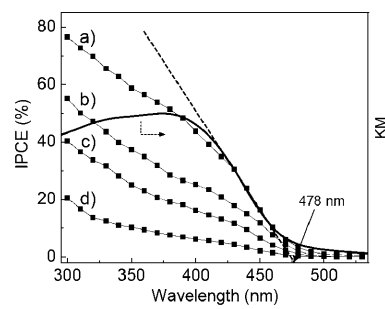
【 1 1 B 】



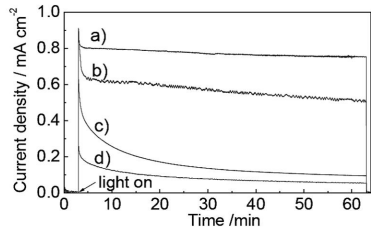
【 1 2 】



【 1 3 】



【 1 4 A 】



【 1 4 B 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 0 1 J 35/02 (2006.01) B 0 1 J 35/02 J
C 0 1 B 3/04 (2006.01) C 0 1 B 3/04 A

(72)発明者 デブラジ チャンドラ
新潟県新潟市西区五十嵐二の町8050番地 国立大学法人新潟大学 工学部内

審査官 壺内 信吾

(56)参考文献 特開2006-098284(JP,A)
特開2008-300099(JP,A)
国際公開第2006/098421(WO,A1)
中国特許出願公開第102500360(CN,A)
特開2009-233575(JP,A)
特開2010-100528(JP,A)
国際公開第2005/047199(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 1 G 2 5 / 0 0 - 4 7 / 0 0 , 4 9 / 1 0 - 9 9 / 0 0
C 0 1 B 3 / 0 0 - 6 / 3 4
B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4
J S T P l u s / J M E D P l u s / J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I)