

分散剤を用いた CdS 光触媒粒子の水熱合成

日大生産工(院) ○真鍋 佑將

日大生産工 佐藤 敏幸, 岡田 昌樹, 日秋 俊彦

【緒論】

近年, 様々な環境問題およびエネルギー問題を解決に向けて, 光エネルギーを化学エネルギーに変換し, 水を分解することで水素を生成させることができる光触媒材料が注目されている。しかし, 現在までに, 可視光照射下で高い活性を示す光触媒は報告されていない。この解決策として, 水素発生型および酸素発生型光触媒粒子を接合させた異方性相分離構造粒子の合成が挙げられる。異方性相分離構造粒子を合成するためには, 良分散の微粒子を合成し, その微粒子上にもう一方の成分の微粒子を接合させる必要がある。ここで, 良分散の微粒子の合成は重要な位置を占める。しかし, 良分散性微粒子の合成において, 従来の合成法では, 高価で環境負荷が大きい有機溶媒や原料などの使用が課題となっている¹⁾。そのため, 持続可能な次世代型社会システムの構築に向けて, 用途に応じた特性を有する環境調和型の微粒子合成プロセスの開発が求められている。

Taniguchi らにより, 良分散性微粒子の合成法として, 分散剤に Sodium Oleate(SO)を用いた, 水熱合成法が報告されている²⁾。水熱合成法は, 溶媒に環境流体である水を用いることから, 安価で環境にやさしい合成法であるといえる。また, 分散剤として用いられた Oleate は, 水中で金属源と反応し, 金属錯体を形成する。そして, Oleate は水熱反応後も微粒子表面に吸着していることがわかっている。微粒子表面への Oleate が吸着により, 微粒子の表面自由エネルギーを低下させることで粒子の凝集を防ぎ, 良分散性微粒子を合成することができる。

本研究では, 可視光照射下で水素を発生させることに適した光触媒材料として CdS を対象

物質とし, 低コストかつ環境調和型の合成法である水熱合成法による良分散性 CdS 微粒子の合成を目的として研究を行った。そして, Sodium Oleate(SO)を分散剤として用いて, 分散剤の濃度および反応温度を操作因子とし, 生成粒子の分散性に及ぼす影響について検討を行った。

【実験】

実験には, テフロン内筒型回分式反応容器(内容積: 50 cm³)を用いた。CdS 粒子の合成は, まず純水 40 ml に SO を溶解させ, 20 min 攪拌した。次に, Cd 源として, 4.00 mmol 3CdCl₂ を SO 水溶液に加え, 30 min 攪拌した。得られた溶液に, 硫黄源として 4.00 mmol Na₂S・9H₂O を加え, さらに 2 h 攪拌した。調整した混合溶液を反応容器に移し, 約 1 h かけて 200°C まで昇温し, 3 h 保持した後, 空気中で室温まで冷却した。得られた生成物を純水および ethanol で洗浄し, 60°C に設定した乾燥器により 20 h 以上で乾燥した。

回収した生成物の分析では, 粒子の構造評価を粉末 X 線回折分析(XRD) で, 形態の観察を透過型電子顕微鏡(TEM)で行った。また, XRD により得られた X 線回折ピークの半値幅から scherrer 式を用いて結晶子径を算出した。生成した粒子の表面の状態をフーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)により観察した。

【結果および考察】

得られた生成物の XRD 分析結果より, すべての SO 濃度および反応温度において cubic 型 CdS 粒子の生成を確認した。次に, 各 SO 濃度において得られた生成物の XRD の結果, および SO 濃度が 1.0 mmol と 4.0 mmol の時に得られた生成物の TEM 像を Fig. 1 および Fig. 2 に

Hydrothermal Synthesis of CdS Photocatalyst Particles by use of Dispersants

Yusuke MANABE, Toshiyuki SATO, Masaki OKADA and Toshihiko HIAKI

それぞれ示す。生成物の XRD の結果から、SO 濃度の増加にともない、生成物の結晶性が低下し、結晶子径が小さくなることがわかった。生成物の TEM 像の結果から、SO を 1.0-2.0 mmol の加えた場合には、良分散性の CdS ナノ粒子が生成することがわかった。また、生成物の TEM 像から、SO を 1.0 mmol 添加した場合、得られた CdS 粒子の形状に均一性がみられることから、分散性が良いことがわかった。そして、SO の添加量が 3.0 mmol 以上の場合、生成した CdS 粒子の形状にロッド状のものがあること、SO 添加量の増加に従い CdS 粒子が凝集することが明らかになった。これは、SO を 3.0 mmol 以上添加したとき、CdS 粒子表面の分散剤の濃度の増加にともない、CdS 粒子が自己組織化することで凝集し、ナノロッドが生成したと考えられる。したがって、良分散性でかつ均質な CdS ナノ粒子の合成の最適条件は、SO 添加量が 1.0 mmol であることが分かった。

次に、SO を 1.0 mmol 加えた時に得られた粒子の FT-IR の測定結果を Fig.3 に示す。結果より、 1125 cm^{-1} に CdS のピーク、 1450 cm^{-1} および 1550 cm^{-1} 付近に対称性および非対称性の COO^- のピーク、 1700 cm^{-1} 付近に C=O 伸縮振動のピーク、および $2800\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ に $\text{C-H}(\text{sp}^2)$ および $\text{C-H}(\text{sp}^3)$ 伸縮振動のピークが検出された。このことから、CdS 粒子表面には Oleate が付着していることを確認し、SO 添加による生成粒子の分散性向上が示唆された。

【結論】

Oleate を用いた水熱合成法による CdS 水素発生型光触媒粒子の分散性について検討した。その結果、SO を 1.0 mmol 添加したとき、CdS ナノ粒子の凝集を抑制し、より分散性の高い均質な微粒子の合成が可能であることがわかった。

【参考文献】

- 1) T. Teranishi, M. Saruyama, M. Nakaya, M. Kanehara, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2007**, 46, 1713
- 2) T. Taniguchi, K. Nakagawa, T. Watanabe, N. Matsushita, M. Yoshimura, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 839

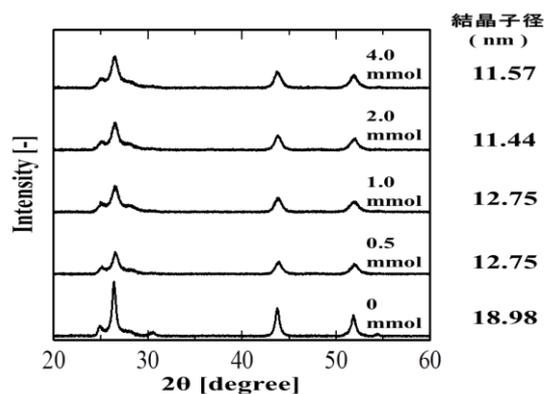


Fig. 1 XRD patterns of as-prepared products

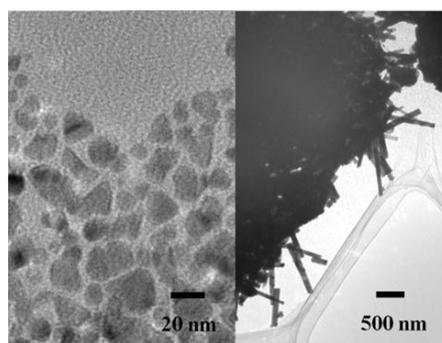


Fig. 2 TEM image of CdS nanoparticles prepared by 1.0 mmol SO.

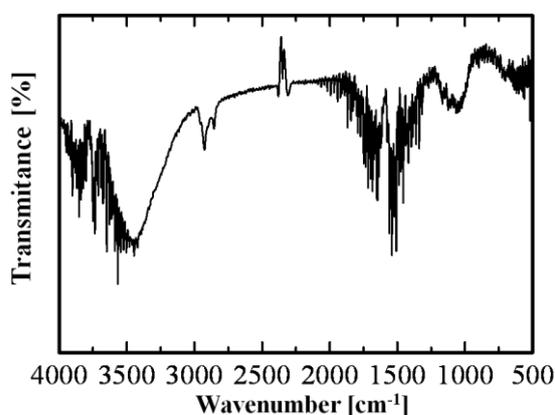


Fig. 3 IR spectra of the nanocrystal prepared by 1.0 mmol SO.