

Oleate 修飾による水分散性 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していく上で, 光エネルギー変換技術の 1 つである光触媒材料を利用した水の分解による水素生成が注目されている。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, 良分散の種結晶を合成し, その種結晶上にもう一方の成分の種結晶を接合させる必要がある。ここで重要になるのは良分散の微粒子の合成である。しかし, 安定化した良分散性微粒子の合成において, 従来の合成法では, 環境負荷が大きく, 高価な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。

環境調和型の微粒子合成法として環境流体である水を反応溶媒として用いる水熱合成法が注目されている²⁾。水熱合成法は, 溶媒に水を用いることや, 低温常圧で反応が進行することから, 安価で環境にやさしい合成法であるといえる。しかし, 現在までに水溶媒系での安定化した良分散性微粒子の合成は達成されていない。粒子の表面自由エネルギーを低下させ, 粒子の凝集を防ぐためには, 粒子の表面に有機物質などを吸着させる必要がある。これらの課題解決に向けて, 現在, 界面活性剤を用いた水

溶媒系での粒子の合成に関する研究が積極的に進められている³⁾。

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安定した良分散性 CdS 水素発生型光触媒微粒子の合成を目的として研究を行った。そして, Sodium Oleate(SO)を安定剤として用いて, 安定剤の濃度を操作因子とし, 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 撹拌した。次に, Cd 源として, 3CdSO₄・8H₂O を SO 水溶液に加え, 30 min 撹拌した。得られた溶液に, 硫黄源として Na₂S・9H₂O を加え, さらに 2 h 撹拌した。調整した混合溶液を反応容器に移し, 約 1 h かけて 150℃まで昇温し, 3 h 保持した後, 空气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℃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。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

Hydrothermal Synthesis of Water-Dispersible CdS Photocatalyst Particles Modified by Oleate

Yusuke MANABE, Toshiyuki SATO, Masaki OKADA and Toshihiko HIAKI

ての SO 濃度において cubic 型 CdS 粒子の生成を確認した。次に、得られたコロイド溶液の観察結果および TEM 像を Fig. 1 および Fig. 2 にそれぞれ示す。SO を 1.0 mmol 以上の加えた場合には、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。また、TEM 像より、SO の添加量が 3.0 mmol 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 粒子表面の安定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、極性の強い結晶面に沿って結晶成長したことによりナノロッドが生成したことが示唆された。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】

界面活性剤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 は CdS 粒子の分散性を向上させることがわかった。また、SO を 1.0 mmol 添加することで、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示唆された。

【参考文献】

- 1) T. Teranishi, M. Saruyama, M. Nakaya, M. Kanehara, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2007**, 46, 1713
- 2) G. Q. Xu, B. Lin, S. J. Xu, C. H. Chew, S. J. Chua, L. M. Gana, *J. Phys. Chem. Solids*, **2000**, 61, 829
- 3) B. Nikoobakht, M. A. El-Sayed, *Langmuir*, **2001**, 17, 6368

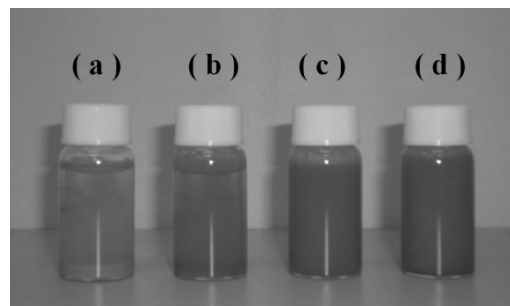


Fig. 1 Photo of CdS nanoparticles prepared by SO of varied concentrations. (a) 0 mmol, (b) 0.2 mmol, (c) 1.0 mmol, (d) 4.0 mmol.

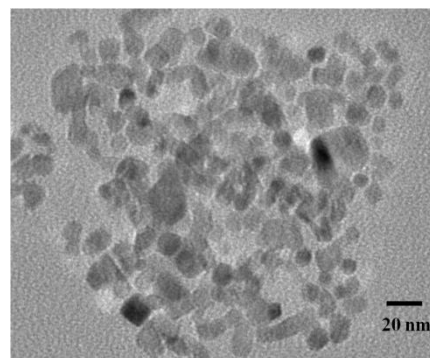


Fig. 2 TEM image of CdS nanoparticles prepared by 1.0 mmol SO.

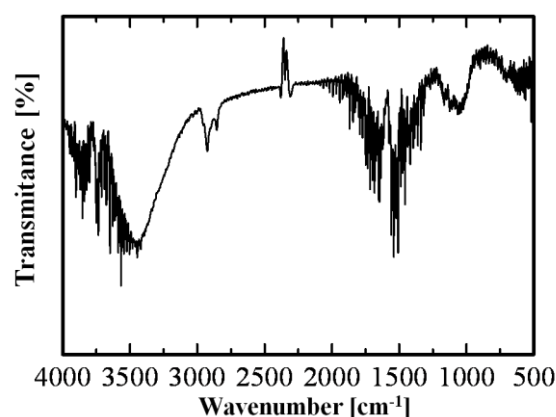


Fig. 3 IR spectra of the nanocrystal prepared by 1.0 mmol SO.