

## ノート

# スーパーマイクロポーラスシリカの細孔径制御とその細孔を利用した酸化タングステンサブナノ量子ドットの開発

渡辺 洋人\*<sup>1)</sup> 緒明 佑哉\*<sup>2)</sup> 今井 宏明\*<sup>2)</sup>

## Synthesis of sub-nano tungsten oxide quantum dots by using supermicroporous silica

Hiroto Watanabe\*<sup>1)</sup>, Yuya Oaki\*<sup>2)</sup>, Hiroaki Imai\*<sup>2)</sup>

キーワード: 量子ドット, 多孔質体, 光触媒, ナノ粒子, サブナノ粒子

Keywords: Quantum dot, Porous material, Photocatalyst, Nano particle, Subnano particle

### 1. はじめに

近年, ナノテクノロジー分野において, ”量子ドット” と呼ばれる物質群が, 蛍光体, 光触媒などへの用途において高い機能性を発現することから注目されている。量子ドットとは, 半導体のバンドギャップが粒径減少に伴い増大する性質(量子サイズ効果)を示す粒子を指し, 粒子直径を数 nm 以下までサイズダウンすることにより, この性質を発現させることができる。CdS, CdTe などの量子ドットは, 容易に合成可能な 10 nm 程度のサイズから顕著な量子サイズ効果が発現するため, 現在までに多くの研究例が存在する。一方で, TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub> などの遷移金属酸化物は, 1 nm 前後のサイズにならないと顕著な量子サイズ効果が発現しない。現在までに, このサイズ領域の粒子の効果的な合成法は確立されていないため, 研究例が非常に乏しいのが現状であった。我々は, 多孔質シリカの細孔を鋳型とした粒子合成法に着目し, この手法を 1 nm 以下の領域の粒子合成に応用することを試みた。細孔を鋳型とする合成法は, 細孔径による粒径制御が可能なことや, 合成可能な化合物が多岐にわたることから, 他の合成法にはない利点がある。また, 遷移金属酸化物は大気中や光照射下の安定性と高い光触媒能を有する機能性材料であるため, これらの化合物を量子ドット化することに成功すれば, バンドギャップエネルギーの増大に伴い, 価電子帯と伝導帯準位のコントロールが可能になり, 酸化・還元力の増加による光触媒能の制御や効率の上昇につながると期待できる。

### 2. 研究の目的

本研究では, 水中で形成する界面活性剤ミセルを鋳型とした, メソポーラスシリカ(MPS)の合成法を出発点とし

て, これまでに制御不能であった 0.6~1.5 nm のサイズ領域における, 詳細な細孔径制御法の確立を目指し, 合成した SMPS の細孔を鋳型として, WO<sub>3</sub> 量子ドットのサイズ選択的に合成を目指した。また, 光触媒能の変化を中心に, 特にサブナノ領域で発現する新機能性を追究した。

### 3. 研究成果

#### 3.1 0.6~1.5 nm の細孔径を有するスーパーマイクロポーラスシリカ(SMPS)の合成<sup>1)</sup>

MPS の細孔径は, 鋳型となる界面活性剤のミセル径に依存し, 界面活性剤の疎水基の炭素鎖数で細孔径をコントロールすることができる。しかし, 従来の MPS 合成法, たとえば, 代表的な MPS である MCM-41 では 1.5 nm 以下の細孔を形成・制御することは, 炭素鎖 C8 未満の界面活性剤のミセル形成能の低さから不可能であった。そのため, 典型的なゼオライトの細孔孔径(~0.6 nm)との間に, 制御困難な空白領域が残されていた。本研究では, シリケートイオンと界面活性剤の協奏的自己集合を系内で増強するために種々の合成法の改良を行った。我々は, 通常溶媒として使用される水を極力系から排除し, 濃厚なシリケートイオンと界面活性剤の混合系を形成することで, 炭素鎖 C8 未満のカチオン性界面活性剤を用いた場合にもミセル形成が可能であることを見出した。具体的には, 溶媒を用いずに, シリカ源のテトラエトキシシラン(TEOS)の加水分解に必要最低限の水(4 eq. vs TEOS)のみを系に添加する, 無溶媒合成法を用いた。これにより, 炭素鎖 C6, C4 の界面活性剤を用いた SMPS の合成が達成され, それぞれ 1.1, 0.9 nm の平均細孔径を有することが明らかになった。更に, 有機シランを合成系に添加することにより, 細孔径を更に減少させることに成功した。図 1 に示すようにこれまで合成不能であった 0.6~1.5 nm のサイズ領域において, 詳細な細孔径の制御が可能になった。

事業名 平成 18 年度, 19 年度, 20 年度, 21 年度, 22 年度, 23 年度  
東京都地域結集型研究開発プログラム  
平成 23 年度, 24 年度, 25 年度科研費基盤 B

\*<sup>1)</sup> 材料技術グループ

\*<sup>2)</sup> 慶應義塾大学理工学部

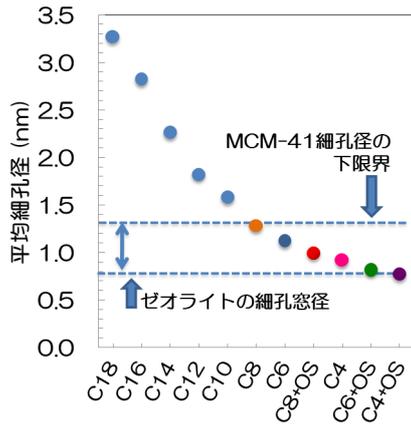


図1. 界面活性剤炭素数 Cn と生成した多孔質シリカの平均細孔直径 +OS: 有機シラン添加

3.2 SMPS細孔を合成場としたWO<sub>3</sub>量子ドットの合成と光触媒能の制御・向上<sup>(2)</sup> SMPSの制御されたシングル～サブナノメートルサイズの細孔を合成場としてWO<sub>3</sub>量子ドットのサイズ選択的合成に成功した。過酸化タングステン酸の水溶液中にSMPSを浸漬し、洗浄、焼成することで、簡便にWO<sub>3</sub>量子ドットを合成することができる。図2に示すように、シリカ細孔中に高分散のサブナノWO<sub>3</sub>量子ドットが生成している様子が観測できる。また、図3に示すようにWO<sub>3</sub>量子ドットのバンドギャップは特に1 nm以下の領域で大幅に増大し、バルクの2.6 eVから最大で3.7 eV(直径0.7 nmドット)まで段階的に増大することを実証した。

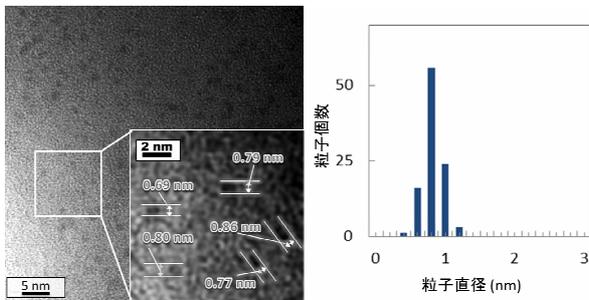


図2. WO<sub>3</sub>量子ドットのTEM像(左)とTEM像より求めた粒度分布

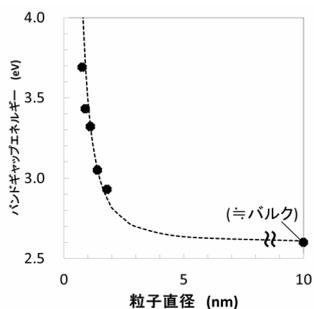


図3. 粒径とバンドギャップの関係

点線は理論式によるフィッティング<sup>(2)</sup>, プロットは実験値

バルクのWO<sub>3</sub>の場合、伝導帯下端は+0.5 V vs SHE(水素標準電極電位)、価電子帯上端は+3.1 V vs SHEに位置する。そのため、光触媒として作用させる場合、酸素の一電子還元反応(-0.05 V vs SHE)を起こすことができない。光照射により生成した電子・正孔対の電子を効率的に消費できないため、再結合確率が増加し高い光触媒活性を得ることができないという問題点がある。WO<sub>3</sub>の場合は量子サイズ効果の影響は伝導帯下端に選択的に働くため、直径約1.2 nm以下の粒子において、酸素の一電子還元準位を超える伝導帯下端のシフトが起こると予測できる(図4左)。

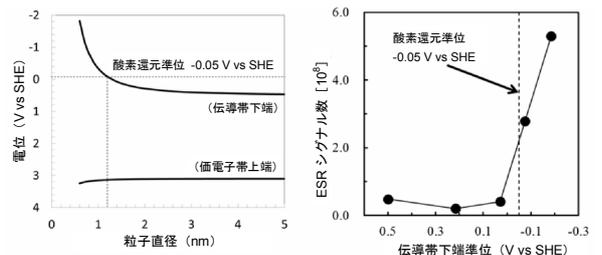


図4. WO<sub>3</sub>量子ドットの価電子帯・伝導帯シフトの理論予測<sup>(2)</sup>(左)と価電子帯下端電位と酸素一電子還元活性の関係性(縦軸 生成した酸素ラジカル量に対応)(右)

本研究では、異なるサイズのWO<sub>3</sub>量子ドットについて、酸素一電子還元反応の進行を電子スピン共鳴法のスピントラップ法を用いて実証した。理論予測通り、約1.2 nmを境に酸素の単電子還元が進行することを実証(図4)し、更に粒径減少に伴い反応効率が上昇することも明らかにした。

#### 4. まとめ

本研究では、細孔径制御可能なSMPSを開発し、その細孔を合成場としてWO<sub>3</sub>量子ドットのサイズ選択的合成に成功、シングル～サブナノ領域における量子ドットの粒径制御が光触媒能の制御・向上に有効であることを実証した。

本研究の合成法はいずれも特別な合成装置を必要としない簡便なプロセスである。今後は更なるサブナノ物性の探究と共に、これらの技術の実用化に向けて前進していきたい。

#### 謝辞

本研究は、JSPS 科研費 23350102 の助成を受けたものです。  
(平成 26 年 7 月 7 日 受付, 平成 26 年 8 月 19 日 再受付)

#### 文 献

- (1) 渡辺洋人: 「VOC 吸着能に優れたスーパーマイクロポーラスシリカの開発」, 加工技術, Vol.46, No.12, pp.765-767 (2011)
- (2) H. Watanabe, K. Fujikata, Y. Oaki, H. Imai: “Band-Gap Expansion of Tungsten Oxide Quantum Dots Synthesized in Sub-nano Porous Silica”, *Chemical Communication*, 49, No.76, pp.8477-8479 (2013)