



Title	Structure Control and Characterization of Tungsten Oxide Nanoparticles by Aqueous Solution Methods
Author(s)	El-Nouby, Mohamed
Citation	大阪大学, 2014, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/34455">https://doi.org/10.18910/34455</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

## Abstract of Thesis

Name ( MOHAMED SALAHELDIN EL-NOUBY)	
Title	Structure Control and Characterization of Tungsten Oxide Nanoparticles by Aqueous Solution Methods  (水溶液法による酸化タングステンナノ粒子の構造制御とその特性評価に関する研究)
<p>Abstract of Thesis</p> <p>Tungsten oxide (<math>\text{WO}_3</math>) is an interesting transition metal oxide with wide-ranging applications. Recently, structure control of <math>\text{WO}_3</math> nanoparticles has been a focused subject to explore structure-dependent properties. In particular, there are needs for economic and environmentally benign synthetic routes. The present thesis therefore concerned the structural control and characterization of <math>\text{WO}_3</math> nanoparticles by aqueous solution methods. The dissertation was organized as follows:</p> <p>In Chapter 1, important crystal structures of <math>\text{WO}_3</math> were described, and then some properties of nanostructured <math>\text{WO}_3</math> that have been presented in the literature were summarized. Various methods for synthesis of <math>\text{WO}_3</math> nanoparticles, especially aqueous solution routes were reviewed and the challenges that faced these routes were pointed out. The purpose of this study was described together with the research plan.</p> <p>In Chapter 2, a facile synthesis method to obtain monoclinic <math>\text{WO}_3</math> nanoplates was presented. The ion-exchanged precursor was used as impurity-free tungstic acid precursor, and no shape-directing additive was employed. It was demonstrated that the crystal growth of <math>\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}</math> with platelet morphology was promoted under a relatively low temperature (50 °C). After the aging for 24h, the nanoplates consisted of a few or several stacked thin layers (thickness, 10 nm/layer), and their lateral dimension reached several hundreds of nanometers. The monoclinic <math>\text{WO}_3</math> nanoplates were obtained when firing the <math>\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}</math> nanoplates at temperatures higher than 300 °C in air.</p> <p>In Chapter 3, a facile synthesis method to obtain hexagonal <math>\text{WO}_3</math> nanoneedles was presented. The additive-free ion-exchanged precursor was used. It was demonstrated that the crystal growth of <math>\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}</math> with nanoneedle morphology was promoted under the hydrothermal treatment at 120 °C. The hexagonal <math>\text{WO}_3</math> nanoneedles were then obtained when firing the <math>\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}</math> nanoneedles at temperatures of 350 – 400 °C in air. In addition, the isoelectric point (IEP) of the <math>\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}</math> nanoneedles was determined to be pH 1.5, and the nanoneedles showed a relatively good dispersibility in aqueous media when solution pH was controlled to be 4. The dispersibility was useful for their assembly on a substrate using various wet-coating techniques.</p> <p>In Chapter 4, <math>\text{WO}_3</math> nanoparticle films were fabricated by aqueous sol-gel method using ion-exchanged precursor. The ion-exchanged precursor was spin-coated on ITO glass, and then annealed at 300°C. Stabilizing agents of hydrogen peroxide and oxalic acid have been added to the ion-exchanged precursor to prevent fast gelation of the precursor. The effect of the stabilizing agents and number of spin-coating on the microstructure and electrochromic performance of the obtained thin films was investigated. The highest coloration efficiency of 64.2 <math>\text{cm}^2/\text{C}</math> was obtained for the open porous structure of the two-layer film prepared with <math>\text{W}^+</math> ion concentration of 0.1 M, 1% hydrogen peroxide and 4% oxalic acid.</p> <p>In Chapter 5, <math>\text{WO}_3</math> nanoparticle films were fabricated by galvanostatic electrodeposition. The effects of preparation parameters such as tungsten ion concentration, pH and current density on the electrochromic performance of <math>\text{WO}_3</math> thin films were investigated. Triclinic <math>\text{WO}_3</math> film was prepared at <math>\text{W}^+</math> ion concentration of 0.1 M and current density of 0.5 <math>\text{mA}/\text{cm}^2</math>, while orthorhombic film was obtained at <math>\text{W}^+</math> ion concentration of 0.2 M and current density of 1 <math>\text{mA}/\text{cm}^2</math>. The highest coloration efficiency of 62.6 <math>\text{cm}^2/\text{C}</math> was obtained for the film prepared at solution pH of 2, current density of 1 <math>\text{mA}/\text{cm}^2</math>, and <math>\text{W}^+</math> ion concentration of 0.1 M.</p> <p>In Chapter 6, conclusion of the thesis, highlights, findings and results were summarized.</p>	

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (MOHAMED SALAHELDIN EL-NOUBY)			
論文審査担当者	(職)	氏 名	
	主 査	教授	内藤 牧男
	副 査	教授	田中 敏宏
	副 査	教授	藤原 康文
	副 査	准教授	阿部 浩也
<p><b>論文審査の結果の要旨</b></p> <p>酸化タングステンはエレクトロクロミック効果などを発現する機能性酸化物材料の一つである。近年、材料のナノ構造制御の観点から、酸化タングステンナノ粒子（以下、<math>WO_3</math>ナノ粒子と呼ぶ）の結晶構造や形状の制御を可能とする材料プロセスに関心が寄せられている。本研究では低環境負荷型の<math>WO_3</math>ナノ粒子製造プロセスの開発を目的として、水溶液を用いた<math>WO_3</math>ナノ粒子の特性に及ぼす諸因子の検討と得られた粒子の特性評価を行っている。本研究により得られた主な成果は、次の通りである。</p> <p>1) 不純物イオン濃度の極めて低いタングステン酸水溶液（不純物イオン濃度&lt;5ppm）をイオン交換反応によって調製し、それを用いた水熱合成を行っている。比較的温和な熟成温度下（&lt;100℃）で生成する粒子の結晶構造と粒子形状との関係を明らかにし、テンプレート剤等の添加を行わなくても、50℃の熟成によって斜方晶の<math>WO_3 \cdot H_2O</math>ナノプレートが得られることを見出している。また、この水和物に300℃以上の熱処理を施すと、単斜晶の<math>WO_3</math>ナノプレートが得られることを示している。</p> <p>2) タングステン酸水溶液の水熱反応を80℃以上の温度域で行った場合、120℃の熟成によって斜方晶の<math>WO_3 \cdot 0.33H_2O</math>ナノニードルが得られることを明らかにしている。また、この水和物に350～400℃の熱処理を施すと、六方晶の<math>WO_3</math>ナノニードルが得られることを示している。さらに、<math>WO_3 \cdot 0.33H_2O</math>ナノニードルの水中でのゼータ電位を変えることにより、粒子アセンブリに必要なナノニードルの良好な分散を実現している。</p> <p>3) 従来法である電気化学的析出法を用いて、<math>WO_3</math>ナノ粒子膜の作製を行っている。タングステンイオン濃度、溶液pH、電流密度、ポスト熱処理などの諸条件が、得られる<math>WO_3</math>ナノ粒子膜の構造とエレクトロクロミック特性に及ぼす影響を調査している。その結果、三斜晶の<math>WO_3</math>ナノ粒子膜（20～50nm）が得られ、最大で62.6cm<sup>2</sup>/Cの着色効率が得られることを示している。</p> <p>4) タングステン酸水溶液に安定化剤としてシュウ酸と過酸化水素を加えた前駆体を用いて、本研究で新たに提案した水系ゾルゲル法による<math>WO_3</math>ナノ粒子膜の作製を行っている。この前駆体を錫ドーパ酸化インジウム（ITO）基板上にスピンコートし、300℃の熱処理を施したときに、単斜晶の<math>WO_3</math>ナノ粒子膜が得られることを示している。また、コーティング膜の積層回数がエレクトロクロミック特性に及ぼす影響を検討し、2回の積層において着色効率が最大の64.2cm<sup>2</sup>/Cになることを示している。以上より、3)で述べた電気化学的析出法により得られた膜と比べて、本法により得られた膜の方が、より高い着色効率であることを実証している。一方、膜の積層回数が4回以上になると、光学密度変化の減少が大きくなるため、着色効率が低下すると考察している。</p> <p>以上のように、本論文は三つの水溶液法により、<math>WO_3</math>ナノ粒子の特性に及ぼす諸条件の影響を明らかにするとともに、これらの手法が異方性形状を持つ<math>WO_3</math>ナノ粒子の合成や、<math>WO_3</math>膜のナノ構造制御に有望であることを示しており、材料工学の発展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。</p>			