

イオン交換法を用いた ヨウ化銀担持による オキシヨウ化ビスマス光触媒の 高活性化に関する研究

平成 27 年度
三重大学大学院 工学研究科
博士前期課程 分子素材工学専攻
生物機能工学講座 414M332
研究領域 F: 先進物質・先進材料
分析環境化学研究室
佐々木 隆浩

目次

| | page |
|-----------------------|------|
| 第 1 章 序論 | 1 |
| 1.1. 光触媒 | 2 |
| 1.2. 光触媒分解 | 3 |
| 1.3. 環境汚染化学物質 | 4 |
| 1.4. 本研究の目的 | 5 |
| 第 2 章 実験 | 6 |
| 2.1. 試薬及び測定機器 | 6 |
| 2.1.1. 試薬 | 7 |
| 2.1.2. 実験装置 | 8 |
| 2.1.3. 分析機器 | 9 |
| 2.2. 光触媒の調製法 | 10 |
| 2.2.1. オキシヨウ化ビスマスの調製法 | 10 |
| 2.2.2. ヨウ化銀の担持 | 12 |
| 2.3. 光触媒分解の実験方法 | 14 |
| 2.3.1. 光触媒活性評価 | 14 |
| 2.3.2. 再利用性 | 16 |
| 2.3.3. 捕捉剤 | 17 |
| 第 3 章 結果と考察 | 18 |
| 3.1. 特徴付け | 19 |
| 3.1.1. X 線回析パターン | 19 |
| 3.1.2. 可視紫外吸収スペクトル | 22 |
| 3.1.3. SEM 画像 | 24 |
| 3.1.4. TEM 画像 | 28 |
| 3.1.5. 比表面積 | 32 |
| 3.1.6. X 線光電子分光分析 | 39 |
| 3.2. 光触媒分解能評価 | 49 |

| | |
|---|----|
| 3.2.1. オキシヨウ化ビスマスのビスフェノール A 分解による光触媒活性評価 | 49 |
| 3.2.2. AgI /Bi ₇ O ₉ I ₃ のビスフェノール A 分解による光触媒活性評価と最適 AgI 比 の決定 | 51 |
| 3.2.3. フォトルミネッセンススペクトル | 53 |
| 3.2.4. 再利用性 | 56 |
| 3.2.4.1. 繰り返し実験 | 56 |
| 3.2.4.2. XRD 回折パターン | 58 |
| 3.2.4.3. X 線光電子分光スペクトル | 60 |
| 3.2.5. 捕捉剤による活性種の推定 | 62 |
| 3.3. 反応メカニズム | 64 |
| 第 4 章 総括 | 66 |
| 参考文献 | 68 |
| 謝辞 | 70 |

第 1 章 序論

1.1. 序論

エネルギー不足と環境汚染は、現代の社会の持続的発展にとっての課題である。近年、環境汚染物質浄化の一つの手段として半導体光触媒を用いた汚染物質の分解についての研究が活発に行われており、有機塩素化合物や色素など多くの有機汚染物質の分解に関する報告がされている。

光触媒とは、太陽光などの光を受けてエネルギーの高い状態になり、それを有機物質などの対象物質に与えて無害化する機能を持つ触媒である。光触媒反応は、まず光がないと働かず、表面付近に対象物が存在しないと分解されない。様々な種類の光触媒があるが、光触媒として現在最も研究されている物質は二酸化チタンである。これは二酸化チタンの価電子帯が十分に貴な側に位置しているため酸化力が高くほとんどの有機物を二酸化炭素まで分解することが可能であること、化学安定性が高いこと、人体や環境に対して無毒であること、コストが低いことが挙げられる。

しかし、有機物の分解等に高い触媒活性を示すアナタース型二酸化チタンが吸収することができる 387 nm 以下の短波長の光は太陽光や蛍光灯にはほとんど含まれていなく、太陽光に関しては全波長の 3%程度でしかない。二酸化チタン光触媒の実用化としてアセトアルデヒドやホルムアルデヒドなどの有害物質の除去や室内の防臭などが考えられているが室内の利用であるために光源として利用することができるのは太陽光や蛍光灯などに限られる¹⁻⁶⁾。このため純粋な二酸化チタンをこれらの用途で用いる場合にはその光触媒活性を十分に示すことができない。

近年、 BiOX ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) は、酸化チタンに代わる新規の有望な光触媒として注目を集めている。これらは特有の層状構造を持ち、光生成電子・ホール対の効果的な分離を促すことにより、優れた光触媒活性を示す。とりわけ BiOI は、狭いバンドギャップを有することから、光触媒に最も好ましい化合物である。また、 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ 、 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 、 $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ などの複雑なオキシヨウ化ビスマスも、可視光照射下で優れた光触媒活性を見せている。⁷⁻⁹⁾

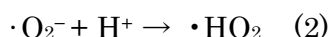
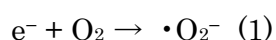
ハロゲン化銀 ($\text{AgX}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) は、写真フィルム原料として使用される、広く知られた感光材料である。ハロゲン化銀の中でも、 AgI は AgCl や AgBr より小さなバンドギャップを有しているため、光触媒として優れたポテンシャルを持つ。しかし、ヨウ化銀は光分解しやすく、低い安定性や再利用性のために実用化することが難しい。

高活性で安定な可視光応答光触媒の開発により、環境負荷の少ない太陽光や室内光を光源に利用できると考えられる。紫外線の少ない屋内や車内などでは、塗料や接着剤、建材から放出される有機溶媒やシックハウス原因物質の分解や悪臭物質の分解、空気清浄機への応用など様々な利用が期待できる。また、農薬のような有機汚染物質をより迅速に分解することができると考えられる。

1.2. 光触媒分解

光触媒の多くは半導体である。物質中の電子は自由な電子と違い、原子によって束縛されている。結晶状態になると各原子の波動関数の混成により形成された電子の存在することのできるバンドと呼ばれる構造をとる。電子がエネルギーバンドの一部を満たしているものが金属であり、バンドに入ることのできる最大数の電子がバンドを満たしているものが半導体や絶縁体である。半導体や絶縁体において最大数の電子を収容しているバンドを価電子帯、エネルギーの高い電子を収容していないバンドを伝導帯と呼ぶ。半導体や絶縁体は価電子帯に電子が満たされ、伝導帯に電子が存在しないため電気伝導性を示さない。しかし、半導体ではバンドギャップエネルギーが小さい場合やバンドギャップ中に不純物準位が形成される場合にバンド以上のエネルギーを与えると電子が伝導帯に励起され、自由電子として振る舞うため電気伝導性を示すことになる。このエネルギーのことをバンドギャップエネルギーという。

光触媒にバンドギャップエネルギー以上の光を照射すると価電子帯の電子が伝導帯に励起されるため、価電子帯と伝導帯にそれぞれホールと励起電子を生じる。励起電子とホールは粒子表面まで移動し、表面に吸着している物質と酸化還元反応を起こす。二酸化チタンの励起電子による還元反応としては以下の反応が考えられる。



反応系内に酸素が存在する場合はほとんどの場合に酸素が電子を受け取ると考えられている。酸素分子はそれほど強い電子受容体ではないが、二酸化チタンを代表とする金属酸化物の半導体光触媒の表面に吸着されやすいため、励起電子と反応しやすいと考えられている。励起電子と反応した酸素はスーパーオキシドアニオンラジカルに還元される。さらに励起電子による還元が進めば、2個の電子と反応して過酸化水素、4個の電子と反応して水が生成する。生じた過酸化水素が周囲にある基質と反応し、物質を酸化する可能性もある。

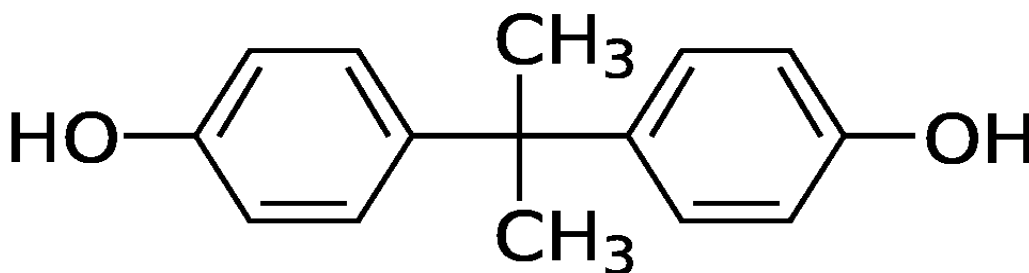
1.3.環境汚染化学物質

現在、環境への配慮意識が高まる中で、国内外における法規制が強化され、工業製品・中間体および原料に含まれる化学物質の管理が厳しくなっている。

有害化学物質による環境汚染は、局所的な問題に留まらず、今や地球環境的規模にまで拡大しつつあり、人間及び生態系に重大な影響を及ぼす可能性のあることが懸念されている。この問題はすでに 1962 年にレイチェル・カーソン女史が著した「*Silent Spring*(沈黙の春)」の中で DDT(ジクロロジフェニルトリクロロエタン)をはじめ農薬等による大規模な汚染が野生生物の生存に重大な関連があることを指摘した。また、1997 年には内分泌攪乱物質(環境ホルモン)の重大性が示された。環境ホルモンは生殖異常、発ガン等の誘因となることが知られている。環境中に放出された化学物質は主に大気圏、水圏、土壌圏に分配され、それぞれの環境圏において分解、移動、変換、濃縮することで、その性状や濃度が変化する。この中で生物によって行われる生分解や生物濃縮がある。環境に分配された有機化学物質はそこで、微生物により最終的に炭酸ガスや水にまで無機化される。しかし、化学物質の環境圏への分配速度が分解速度を超えた場合や分解されにくい物質は生物濃縮により環境濃度が上昇する可能性がある¹⁰⁾。そのため、環境への取り組みや環境への配慮意識を高めることが必要である。そういった中で、環境汚染物質浄化の一つの手段として半導体光触媒が注目されてきた。

本研究では、環境汚染物質の代表例としてビスフェノール A に着目した。ビスフェノールとは、2 個のヒドロキシフェニル基を有する化合物の総称であり、ビスフェノール A は、化学式 $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2$ で表される有機化合物である。主にポリカーボネート樹脂やエポキシ樹脂といった身近なプラスチックの原料として使用されている。その一方で前述の内分泌かく乱物質としても知られており、近年では動物の胎児や産仔に対し、これまでの毒性試験では有害な影響が認められなかった量より、極めて低い用量の曝露により影響が認められたことが報告されている。欧米諸国でも、このような報告を踏まえ、ヒトの健康に影響があるかどうか評価が行われている¹¹⁾。

ビスフェノール A



1.4. 本研究の目的

前述したように、現在最も普及している TiO_2 触媒は波長が 387 nm 以下のいわゆる紫外光しか吸収しないため、太陽光や室内灯の利用に制限がかかるという大きな欠点がある。また、 AgI のようなハロゲン化銀は光触媒として大きなポテンシャルを持つが、光分解性の特徴から安定性や再利用性が乏しい。そこで、本研究では優れた可視光応答光触媒活性の報告されているオキシヨウ化ビスマスに、簡易なイオン交換法によって AgI を担持し、さらなる高活性化を図った。また、光触媒サイクルの中におけるオキシヨウ化ビスマスと AgI 間で行われる電子交換から、 Ag^+ の光還元を抑止し、可視光照射下での AgI の安定化、再利用性の向上を狙った。

第 2 章 実験

2.1. 試薬及び測定機器

2.1.1. 試薬

| | | |
|------------------|--|------------|
| 硝酸ビスマス五水和物 | $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 和光純薬工業(株) |
| エチレングリコール | $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ | 和光純薬工業(株) |
| ヨウ化カリウム | KI | 和光純薬工業(株) |
| 硝酸銀 | AgNO_3 | 和光純薬工業(株) |
| ポリビニルピロリドン | $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$ | 和光純薬工業(株) |
| ビスフェノール A | $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2$ | 和光純薬工業(株) |
| t-ブチルアルコール (TBA) | $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ | ナカライテスク(株) |
| p-ベンゾキノン | $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ | ナカライテスク(株) |
| シュウ酸アンモニウム | $(\text{NH}_4)\text{C}_2\text{O}_4$ | 和光純薬工業(株) |

2.1.2. 実験装置

| | | |
|--------------------------------------|---------------------|--------------|
| パイレックスガラス製反応容器 | 50 mL | (株)井内盛栄堂 |
| マグネティックスターラー | HS-360HS | (株)井内盛栄堂 |
| 回転子 | 20 mm × ϕ 7 mm | (株)井内盛栄堂 |
| 化学天秤 | AEG-120 | (株)島津製作所 |
| 減圧濾過用フィルターホルダー | KG-47 | アドバンテック東洋(株) |
| 減圧容器 | FTR-10A | アドバンテック東洋(株) |
| 吸引ポンプ | VT-500 | 岩城硝子(株) |
| メンブランフィルター (PTFE、孔径 0.20 μ m) | | アドバンテック東洋(株) |
| メノウ乳鉢 | | アズワン(株) |
| キセノンランプ | MAX-303 | 朝日分光(株) |
| シャープカットフィルター | L42 | HOYA |

2.1.3. 分析機器

| | | |
|---------------|--------------------|-------------|
| 高速液体クロマトグラフィー | GL-7450 GL-7410 | GL Sciences |
| 分光蛍光光度計 | RF-5300PC | (株)島津製作所 |
| XRD 測定装置 | Ultima IV | (株)リガク |
| 走査型電子顕微鏡 | S-4000 | HITACHI |
| 超高分解能電子顕微鏡 | H-9000 | HITACHI |
| XPS 測定装置 | PHI Quantera SXM | アルバック・ファイ |
| 比表面積・細孔分布測定装置 | BELSORP-miniII | 日本ベル(株) |
| 紫外可視吸光光度計 | UV-1650PC | (株)島津製作所 |

2.2. 光触媒の調製法

2.2.1. オキシヨウ化ビスマスの調製法

オキシハロゲン化ビスマスの調製法のフローチャートを Fig. に示す。BiOI を調製する際はエタノール、 $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ を調製する際はエチレングリコール、 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ を調製する際はグリセリンを溶媒としたソルボサーマル法を用いた。

まず、溶媒 70 mL に $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を 5 mmol 加え、攪拌し完全に溶解させた。次に、KI を 5 mmol 加え、攪拌した。十分に攪拌した後、オートクレーブで 160 °C、10 時間処理した。吸引ろ過し、ろ物を水とエタノールで数回洗浄した後、80 °C で 24 時間乾燥し触媒を得た。

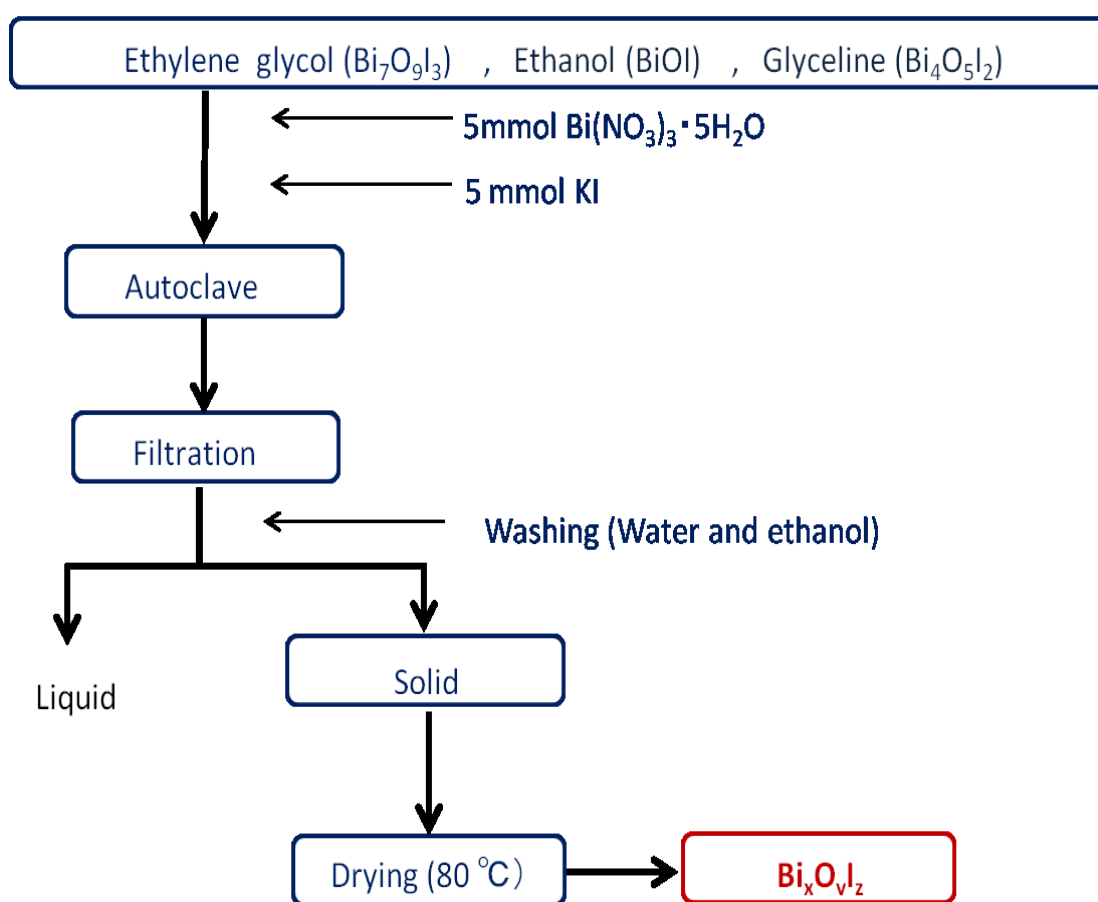


Fig.2.1 Preparation method of bismuth oxy iodide.

2.2.2. ヨウ化銀の担持法

ヨウ化銀の担持法のフローチャートを Fig. に示す。本研究では、 $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ にイオン交換によって AgI を担持させることで活性向上を図った。 $\text{AgI}/\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ は AgI の重量比が 10 wt%、25 wt%、33 wt%、50 wt% となるものを調製した。

100 mL のエチレングリコールに 200 mg のポリビニルピロリドン(PVP)を加え溶解させた後、10wt%、25wt%、33wt%、50wt% でそれぞれ 40 mg、61 mg、83mg、125 mg の硝酸銀を加え攪拌した。硝酸銀が溶解した後、 $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ 662mg を加え、超音波で処理し、触媒を分散させた。懸濁液を 4 時間攪拌し、吸引ろ過後、ろ物を水とエタノールで数回洗浄し、80 °C で 24 時間乾燥し $\text{AgI}/\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ を得た。

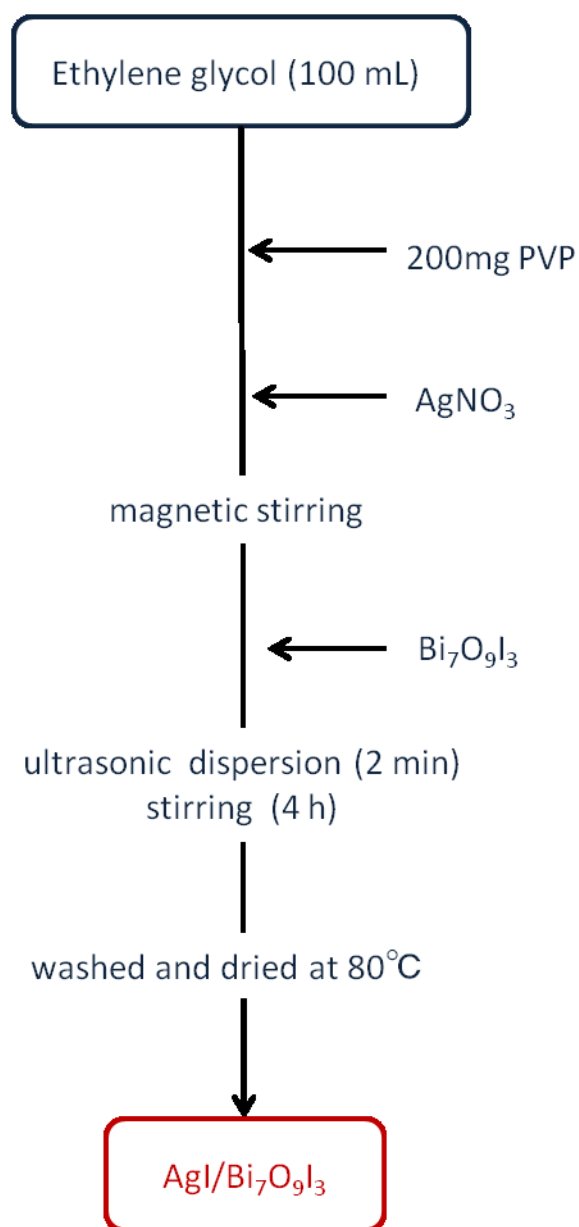


Fig.2.2 Preparation method of AgI/Bi₇O₉I₃.

2.3. 光触媒分解の実験方法

2.3.1. 光触媒活性評価

光触媒の分解能は、ビスフェノール A(BPA)溶液の分解実験により評価した。実験装置図を Fig. に示す。触媒の粉末 30 mg を 10 mg/L の BPA 溶液 30 mL の入ったパイレットガラス試験管に入れた。次に暗所で 30 分攪拌し、BPA を吸着させた後キセノンランプを光源として 0-90 分間の光照射を行った。照射波長は紫外カットフィルターにより制御し、420 nm 以上とした。照射光の強度は $560 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ に調節した。所定の照射時間ごとに反応溶液を 3mL 分取した。高速液体クロマトグラフィーによりピーク面積を測定し、標準 10 mg/L BPA 溶液で検量線を作成し、分解率を算出した。実験条件を Table.2.1 に示す。

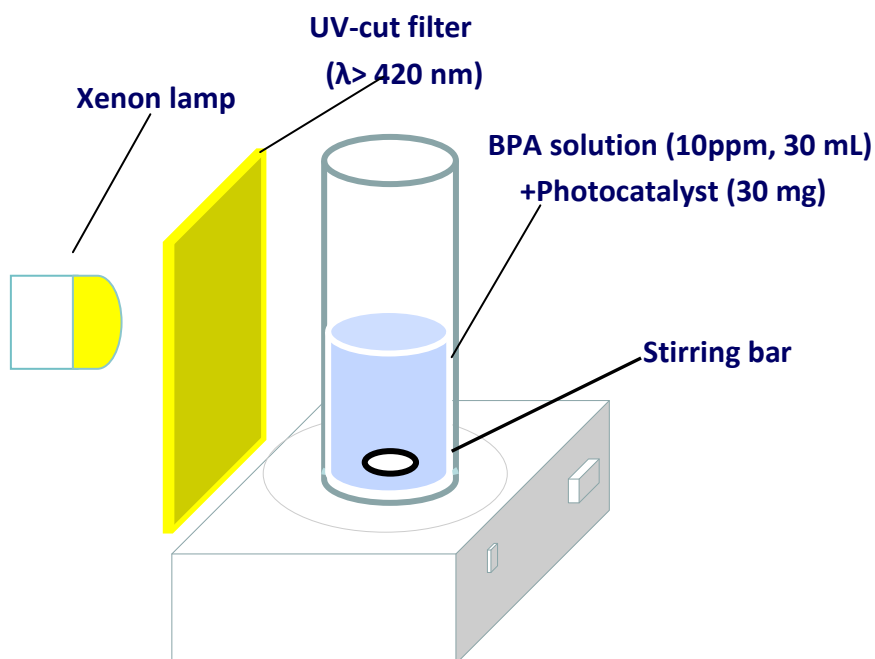


Fig.2.3 Photoreactor in photocatalytic degradation.

Table.2.1 Experimental condition of photo degradation

| Degradation | |
|--|--|
| Sample | BPA (10 mg/L, 30 mL) |
| Catalyst | 30 mg |
| Light source | Xenon lamp (λ>420 nm) |
| Reaction time | 30 min(dark) 10~90min(vis. light irradiation) |
| Analysis | |
| High Performance Liquid Chromatography (282 nm) | |

2.3.2. 再利用性

本実験では、高い活性を示した 33wt% AgI/Bi₇O₉I₃ の繰り返し実験により、触媒の再利用性を評価した。同じ 33wt% AgI/Bi₇O₉I₃ 光触媒を使用して、分解実験を 5 回繰り返した。実験条件は Table に示す。触媒は使用することに遠心分離によって回収され、洗浄、乾燥して再利用した。

Table2.2 Experimental condition of cyclic runs

| Degradation | |
|----------------------|----------------------------------|
| Sample | BPA (10 mg/L, 30 mL) |
| Catalyst | 30 mg |
| Light source | Xenon lamp ($\lambda > 420$ nm) |
| Reaction time | 30 min(dark) |
| | 60 min(vis. light irradiation) |

2.3.3. 捕捉剤

光触媒分解に関与している活性種を推定するため、BPA サンプルに捕捉剤を加えた分解実験を行った。*tert*-ブチルアルコール (TBA)、シュウ酸アンモニウム (AO)、ベンゾキノン (BQ) は、それぞれヒドロキシルラジカル($\cdot\text{OH}$)、ホール(h^+)、スーパーオキシドアニオンラジカル($\cdot\text{O}_2^-$)を捕捉するために用いられ、TBA は 1mM、AO と BQ は 0.1 mM を BPA サンプルに加えた。

第 3 章 結果と考察

3.1. 特徴付け

3.1.1. X 線回折パターン

溶媒を変えて調製した 3 種類のオキシヨウ化ビスマススの XRD パターンを Fig.3.1-1 に示す。BiOI では、標準データ(JCPDS 01-073-2062)における(0 1 2)、(1 1 0)、(0 2 0)面に一致するピークが見られた。Bi₇O₉I₃に関して、BiOI の特徴的なピークが微妙に低角度側へとシフトすることが報告されている。¹²⁾本研究において調製した Bi₇O₉I₃にも、同様のピークシフトが見られた。Bi₅O₄I₂については、標準データ(JCPDS 01-071-3448)に基づくピークが見られたものの、他の不純物と考えられるピークも多数見られ、純度の低さが示される結果となった。

Fig.3.1-2 に、Bi₇O₉I₃に AgI を担持した触媒の XRD パターンを示す。Bi₇O₉I₃単体の時には見られなかった、AgI(1 1 1)、(2 2 0)面におけるピーク(JCPDS 00-009-0399)が現れた。AgI の含有量が増加するにつれて、ピーク強度も大きくなった。

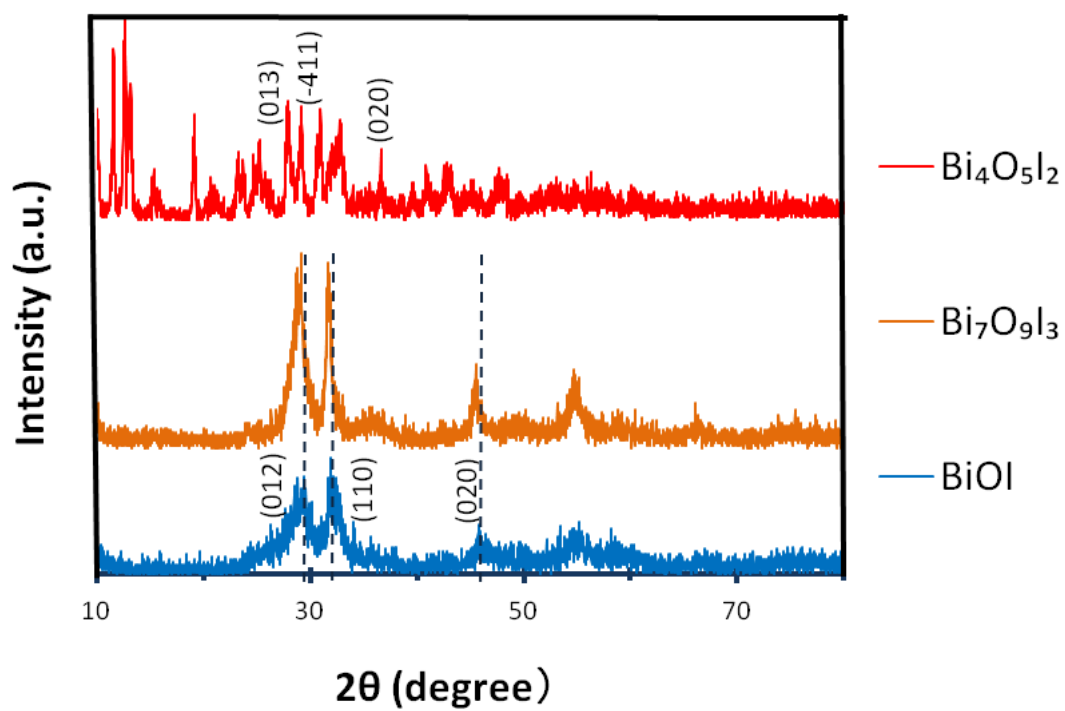


Fig.3.1-1. XRD patterns of bismuth oxy iodides.

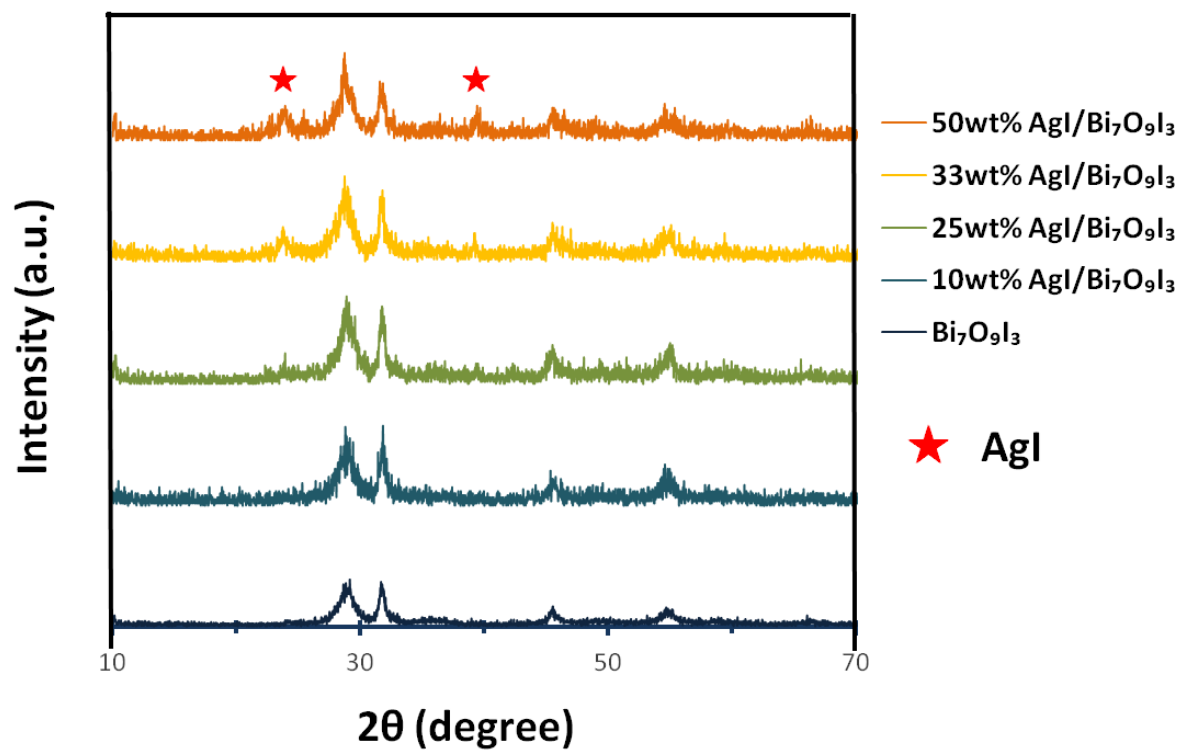


Fig.3.1-2. XRD patterns of AgI/Bi₇O₉I₃.

3.1.2. 可視紫外吸収スペクトル

Fig. 3.2 に Ag_3PO_4 薄膜の拡散反射スペクトルをクベルカ-ムンク変換した可視紫外吸収スペクトルを示す。拡散反射スペクトルからのバンドギャップエネルギーの算出は以下の式にしたがって行った。

$$\alpha h\nu = (h\nu - E_g)^n \quad (3.1)$$

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = h\nu - E_g \quad (3.2)$$

ここで α は吸光係数、 h はプランク定数、 ν は振動数、 E_g はバンドギャップエネルギーを示している。 n は電子のバンド間励起により定まる値であり直接遷移の場合 $n=1/2$ 、間接遷移の場合 $n=2$ である。 $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ 、 AgI の場合、バンド間励起は間接遷移であるので $n=2$ とした。式(3.2)より縦軸に $(\alpha h\nu)^{1/n}$ 、横軸に $h\nu$ をとりプロットし、直線を外挿することでバンドギャップエネルギーを求めることが出来る。Fig. 3.2 の挿入図に縦軸を $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 、横軸を $h\nu$ として $\text{AgI}/\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ のバンドギャップエネルギーをプロットした図を示す。

図より、 AgI の吸収端は 450 nm 付近に見られ、残りの触媒の吸収端は 550 nm 付近に見られた。また、 AgI の吸収強度は $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ と比較して非常に低く、 $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ に AgI を担持した複合触媒では、その吸収強度は純物質の間に位置した。

挿入図より、触媒のバンドギャップエネルギーを推定した。純粋 AgI 、 $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ 、10wt%、25wt%、33wt%、50wt%触媒でそれぞれ約 2.8 eV、2.3 eV、1.6 eV、1.4 eV、1.7 eV、1.5 eV であった。担持量による規則性は見られなかったものの、 $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ に AgI を担持することによってバンドギャップエネルギーが減少した。

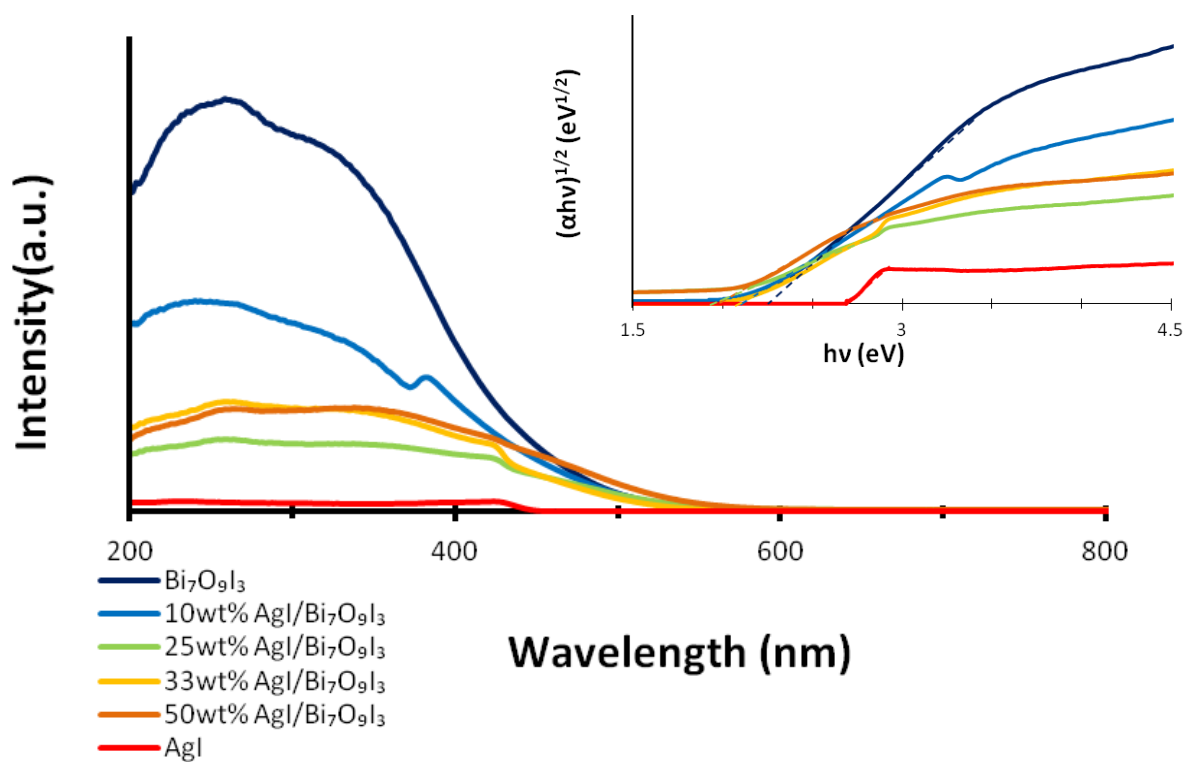


Fig.3.2. DRS spectra of AgI, Bi₇O₉I₃ and AgI/Bi₇O₉I₃ ; insert shows the plot of $(\alpha h\nu)^{1/2}$ versus energy ($h\nu$) for the band gap energy.

3.1.3. SEM 画像

触媒の SEM 画像を Fig.3.3 に示す。Fig.3.3(a)より、純粋 $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ はナノシートがいくつも折り重なって出来た花びら状の直径 $1.5 \mu\text{M}$ ほどの微小球であった。

Fig.3.3(b)~Fig.3.3(e)から、 AgI を担持することにより、 $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ 表面が AgI で覆われ、担持量が増えるにつれて AgI 粒子の粒形が大きく変化し、凝集していく様子が確認できた。

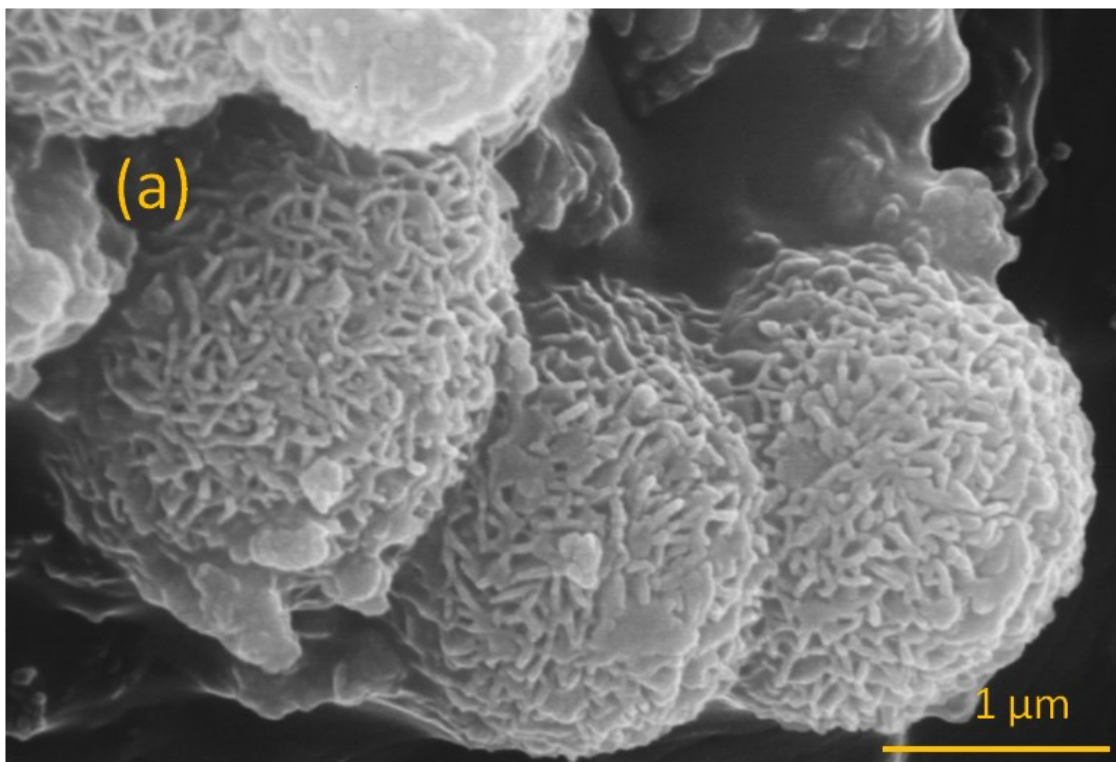


Fig.3.3(a) SEM image of Bi₇O₉I₃.

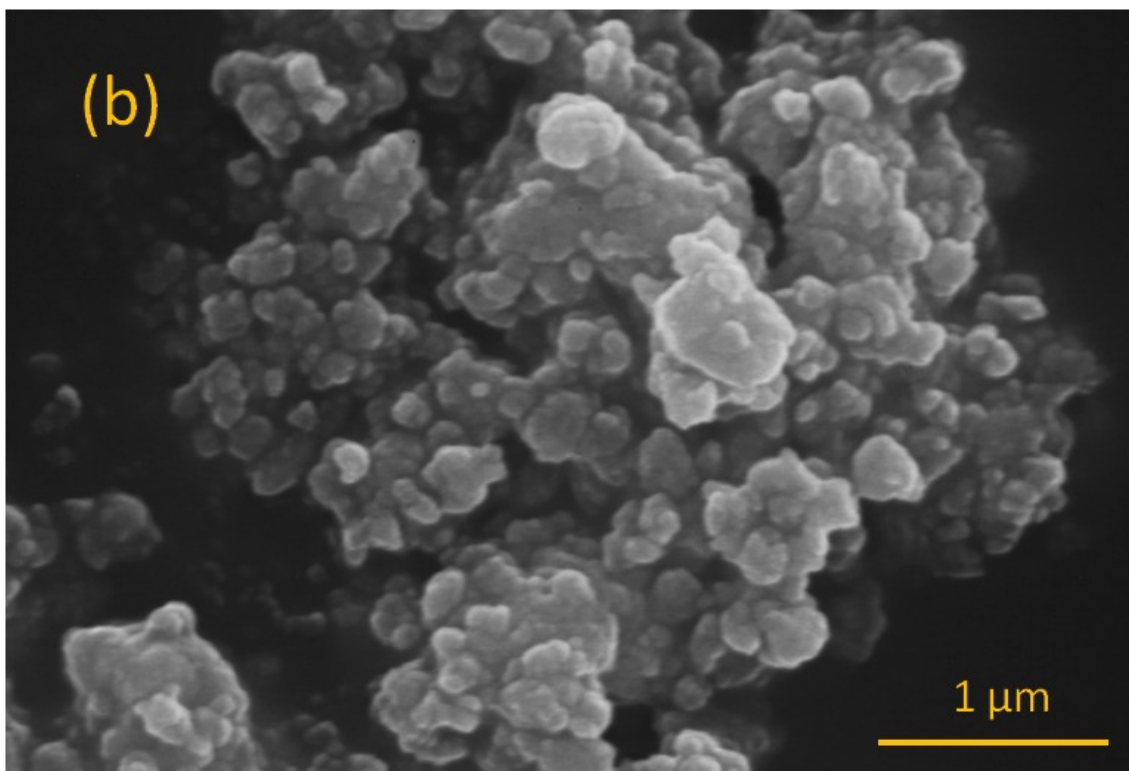


Fig.3.3(b) SEM image of 10wt% AgI/Bi₇O₉I₃.

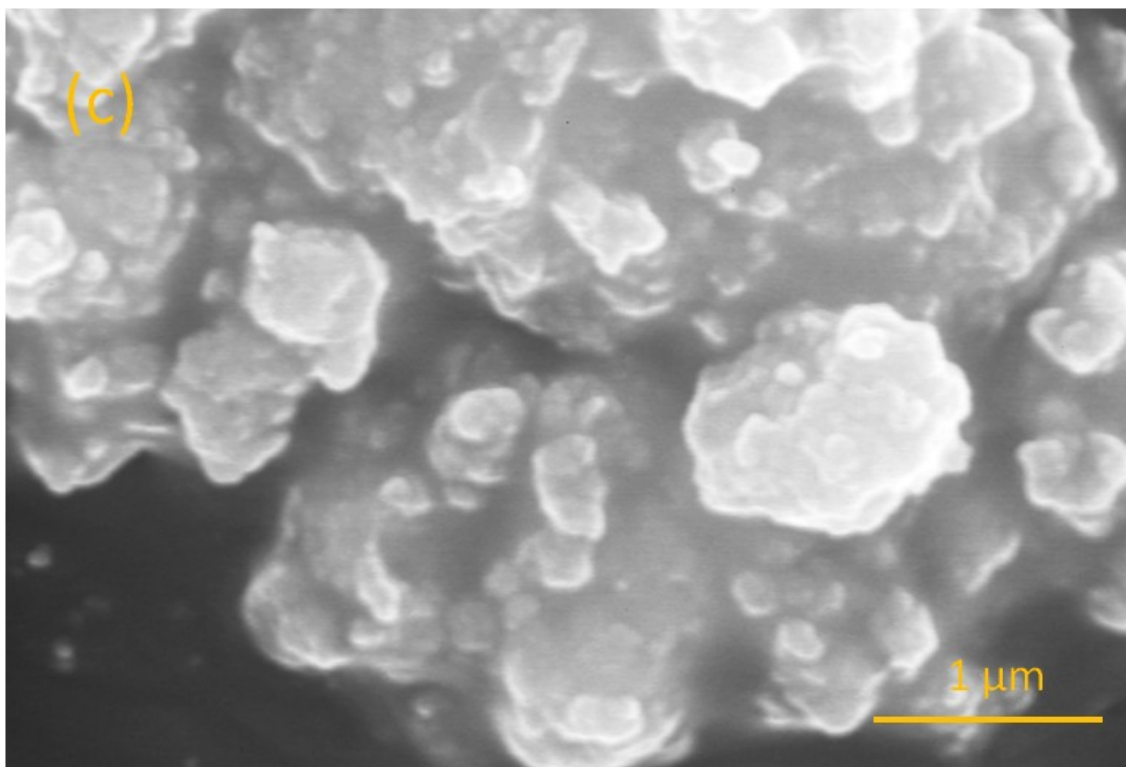


Fig.3.3(c) SEM image of 25wt% AgI/Bi₇O₉I₃.

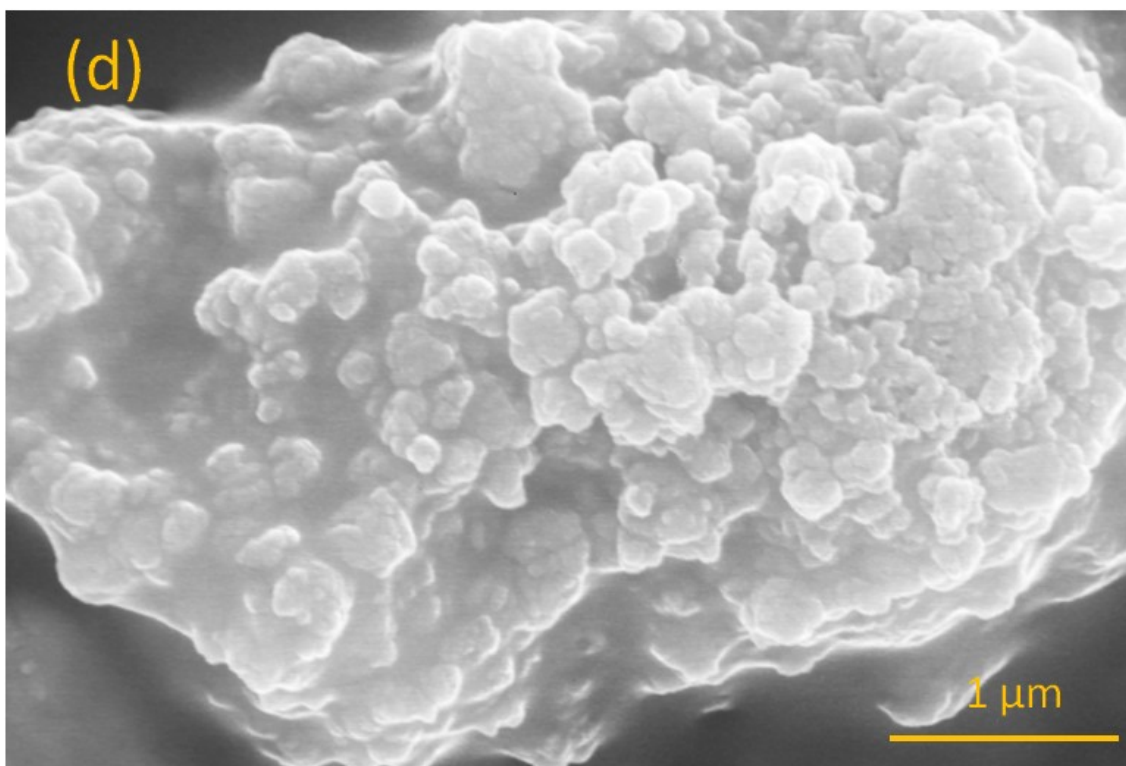


Fig.3.3(d) SEM image of 33wt% AgI/Bi₇O₉I₃.

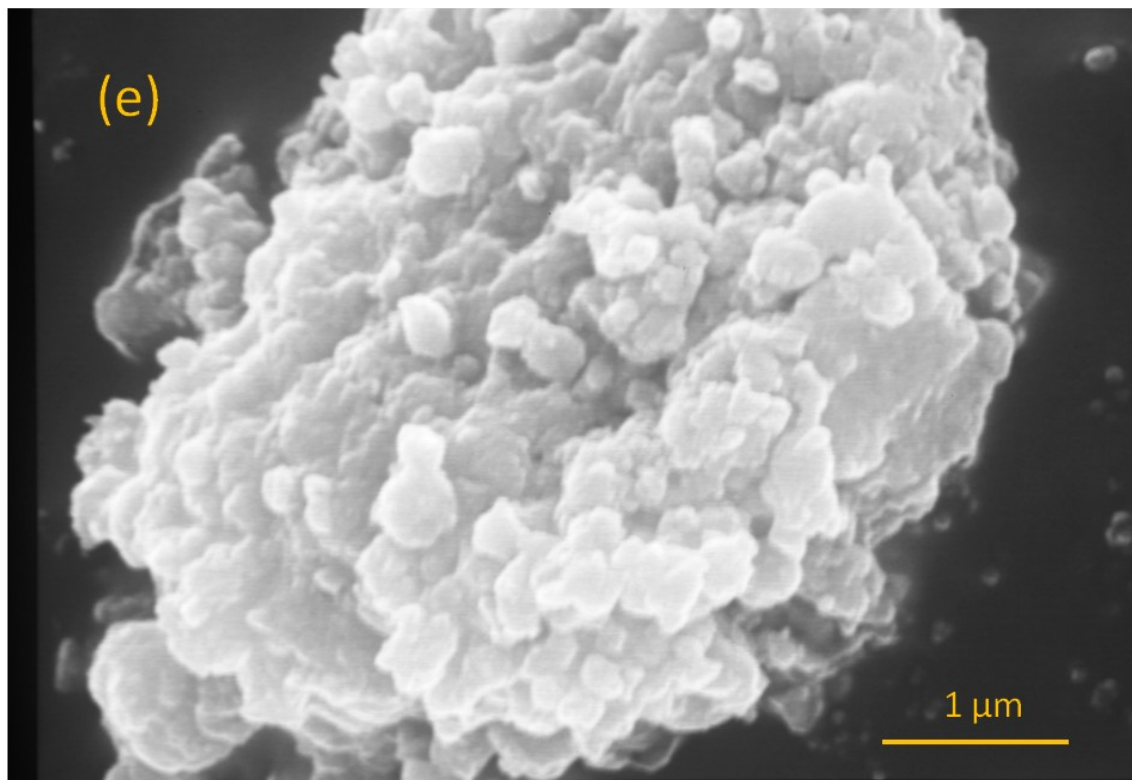


Fig.3.3(e) SEM image of 50wt% AgI/Bi₇O₉I₃.

3.1.4. TEM 画像

Fig.3.4-1 に純粋 $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ と 33wt% $\text{AgI}/\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ の透過型電子顕微鏡画像を示す。 $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ の画像(Fig.3.4-1(a), (c))からは、薄い板が縦横に折り重なって凝集している様子が確認できた。また、33wt% $\text{AgI}/\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ (Fig.3.4-1(b), (d))においては、板状のものは見られず、鋭さを失った丸い粒子が集合していることが確認できた。

Fig.3.4-2 に純粋 $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ と 33wt% $\text{AgI}/\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ の超高分解能透過型電子顕微鏡画像を示す。Fig.3.5(a)から、純粋 $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ における(0 1 2)面に由来する格子縞が見られた。また、Fig.3.5(b)では、純粋 $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ では見られなかった 0.31 nm より少し広い間隔の格子縞が見られ、これは AgI の(1 1 1)面に由来する格子縞であると考えられる。

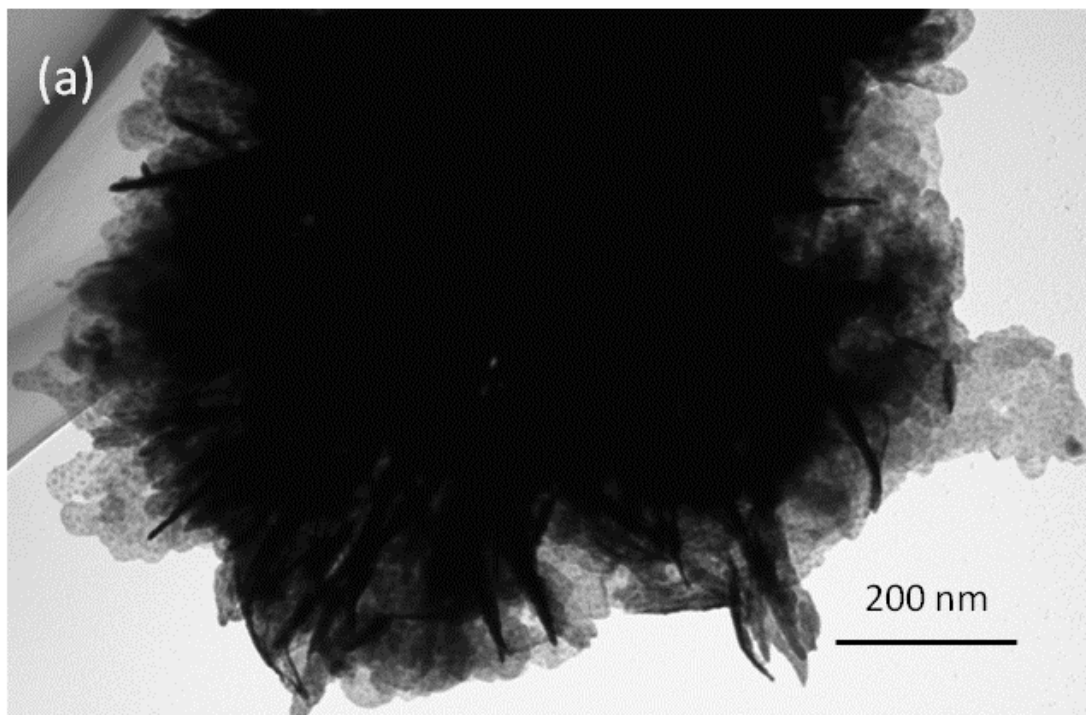


Fig.3.4-1(a) TEM image of $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$.

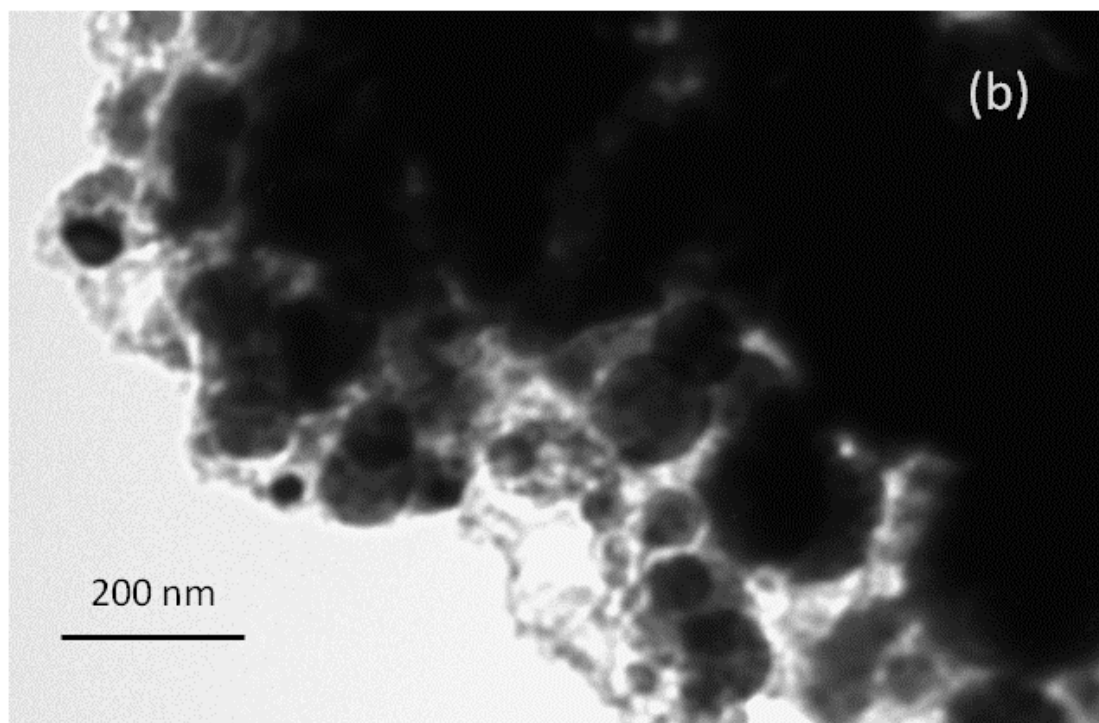


Fig.3.4-1(b) TEM image of 33wt% $\text{AgI}/\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$.

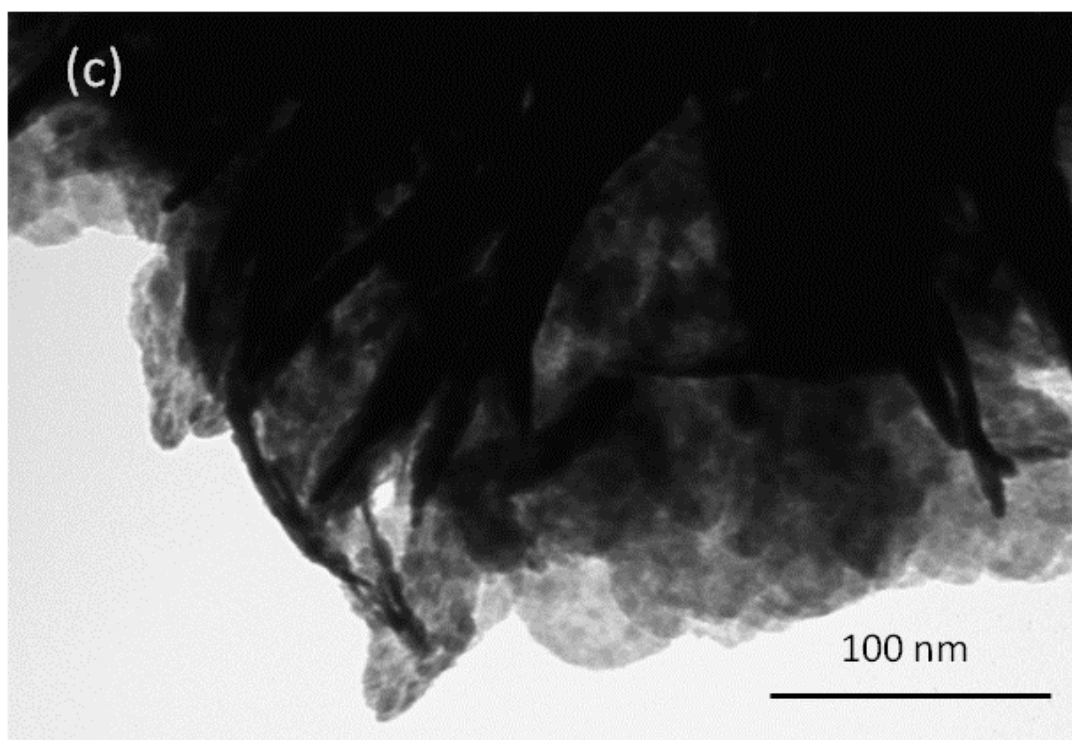


Fig.3.4-1(c) High magnification TEM image of $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$.

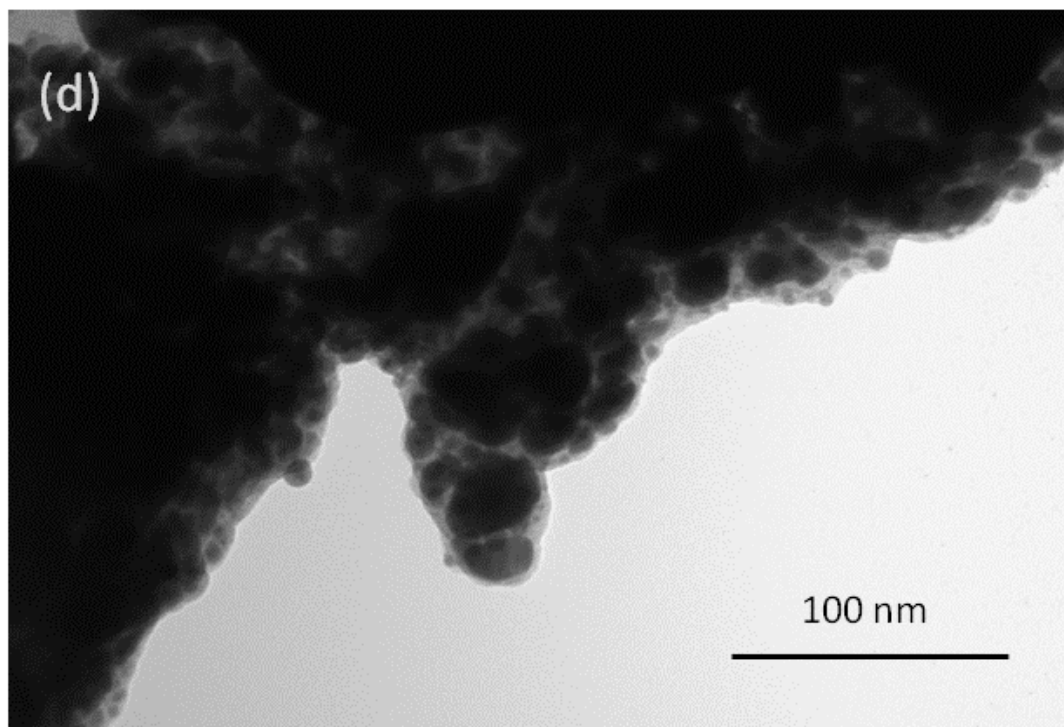


Fig.3.4-1(d) High magnification TEM image of 33wt% $\text{AgI}/\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$.

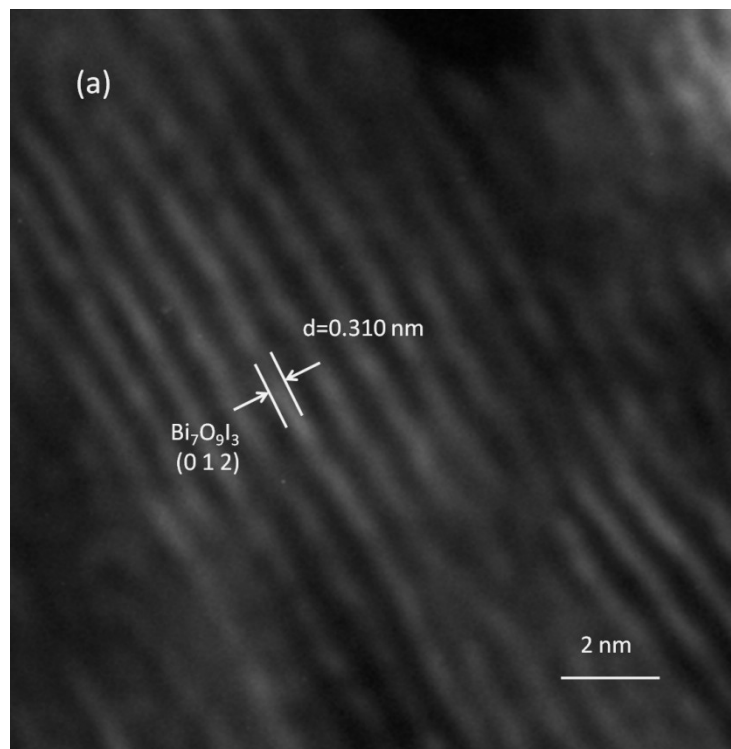


Fig.3.4-2(a) HRTEM image of $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$.

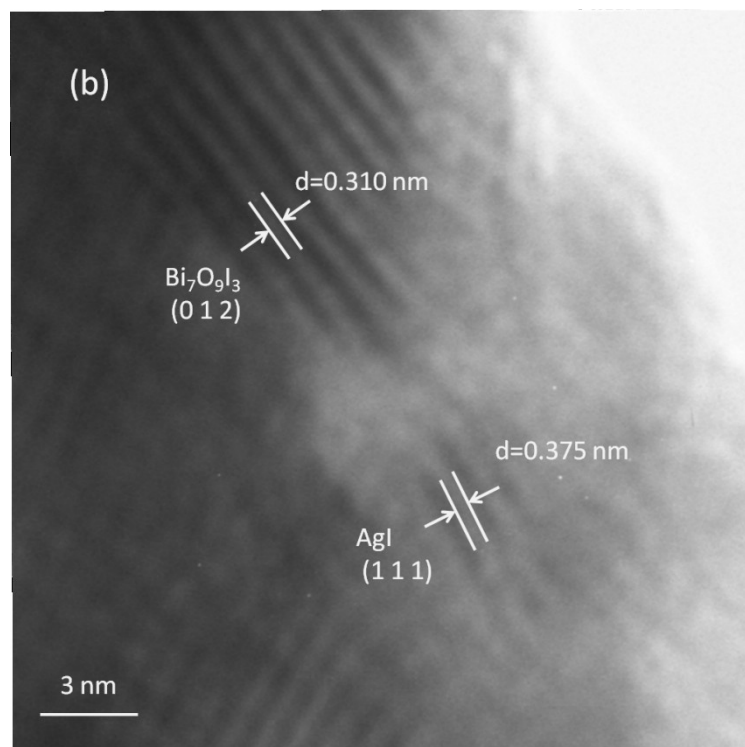


Fig.3.4-2(b) HETEM image of 33wt% AgI/ $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$.

3.1.5. 比表面積

Fig.3.5(a)~(e)に $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ 及び $\text{AgI}/\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ 触媒の窒素吸脱着等温線、挿入図に細孔分布図を示す。全ての触媒はIV型のヒステリシスループを示し、多孔質であることがわかった。また、挿入図の細孔分布から、全ての触媒は主に直径約 10 nm 前後の孔を有しており、 AgI の担持量が増えるにつれて、孔の大きさは変わらず、数のみ減少していった。これは、 AgI が $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ 表面上を徐々に覆っていったことが原因だと考えられる。

Table.3 に触媒の比表面積を示す。表面積はヨウ化銀の担持量が増えるにつれて小さくなっていった。この結果は、細孔を持つ $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ の表面を AgI が覆っていくという SEM 画像や TEM 画像、細孔分布からの推測を裏付けるものと言える。

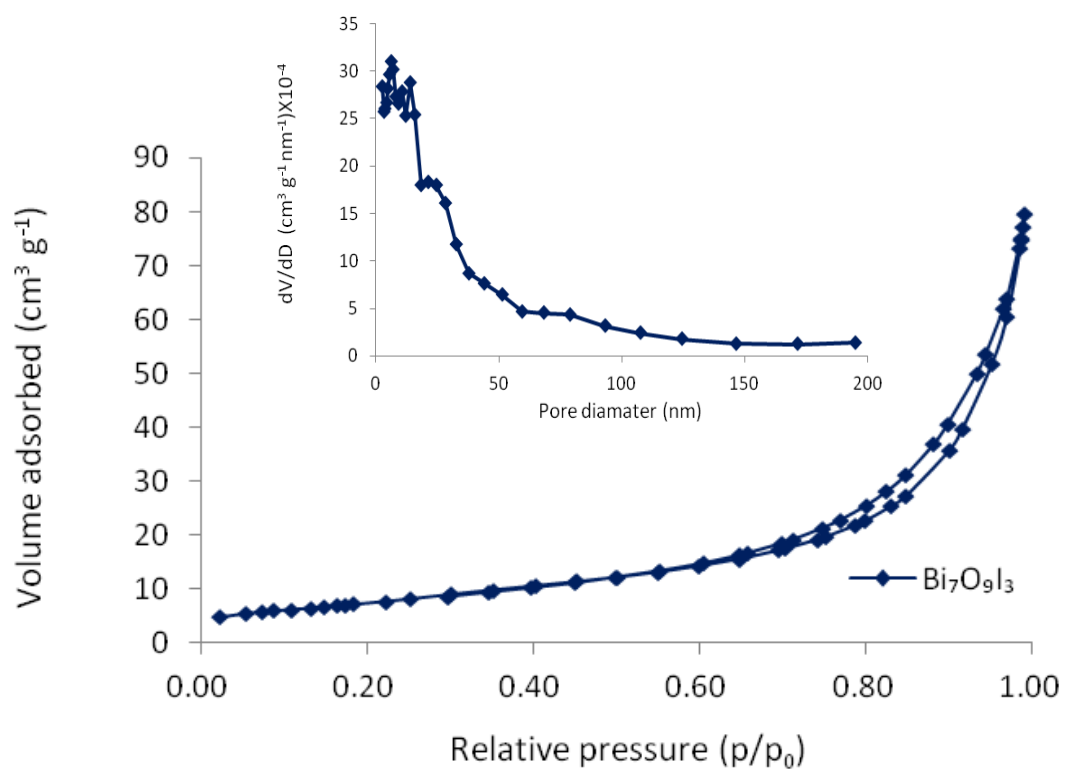


Fig. 3.5(a) Nitrogen adsorption–desorption isotherms of $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$; the insert shows micro pore distribution.

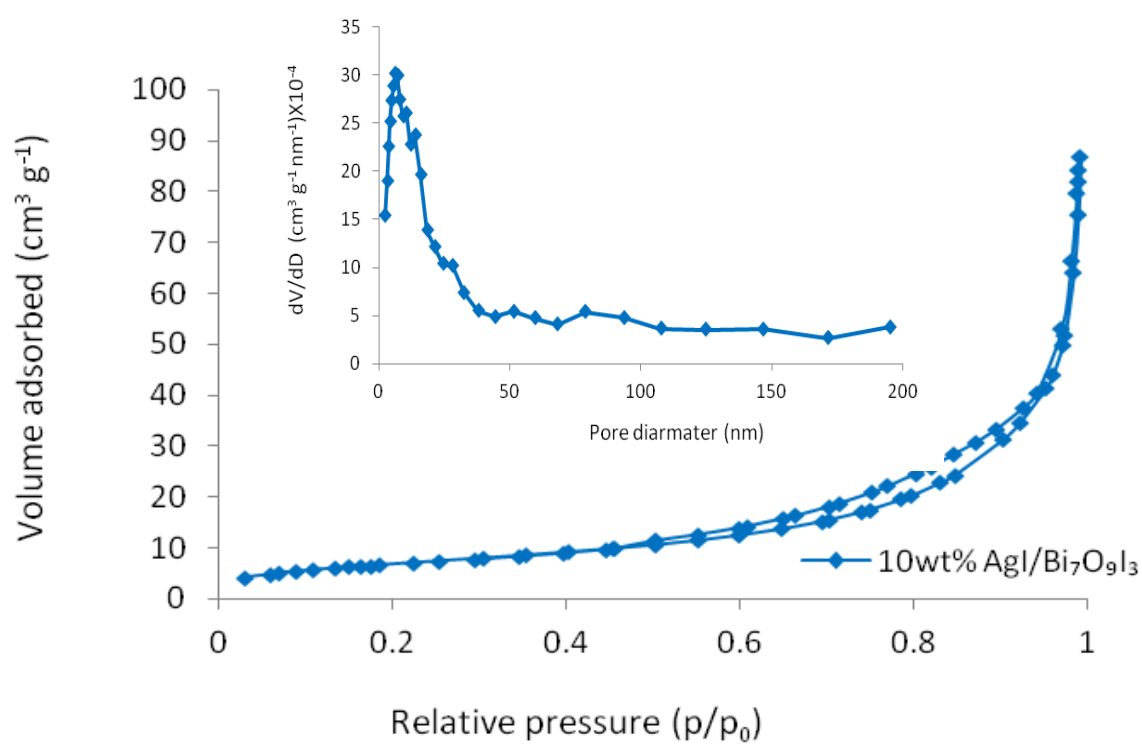


Fig. 3.5(b) Nitrogen adsorption–desorption isotherms of 10wt% AgI/Bi₇O₉I₃; the insert shows micro pore distribution.

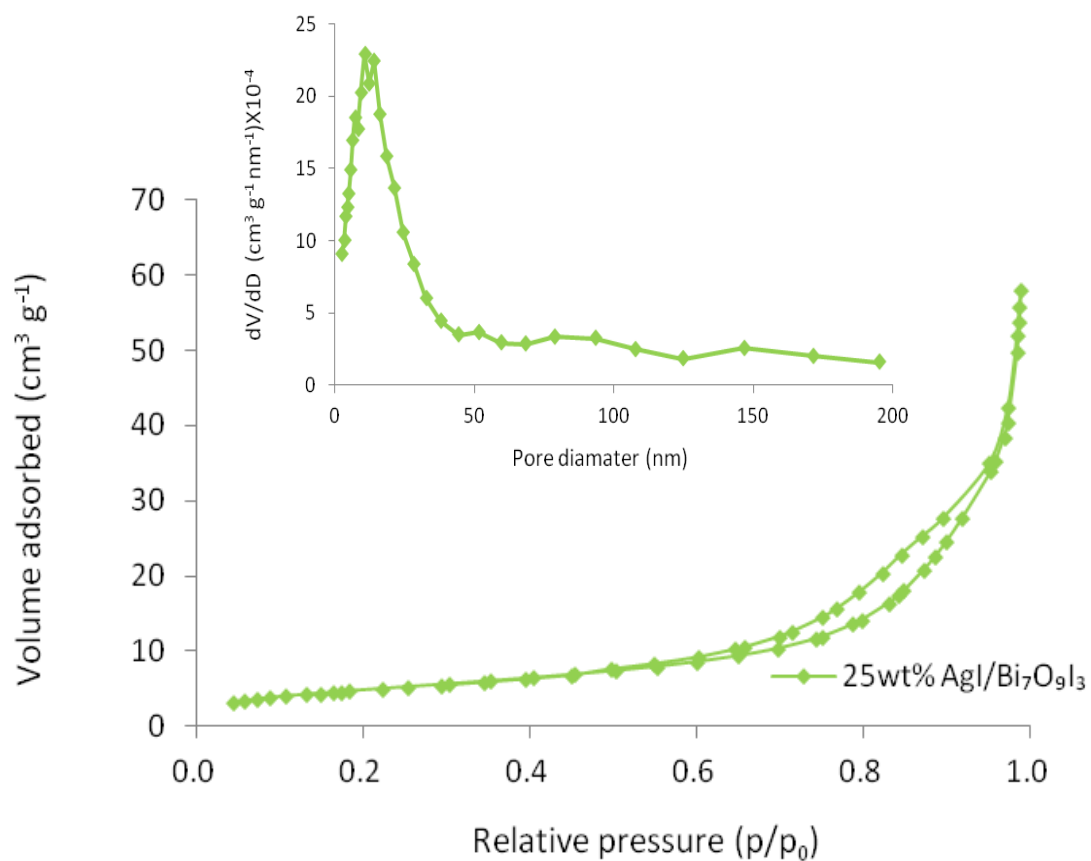


Fig. 3.5(c) Nitrogen adsorption–desorption isotherms of 25wt% AgI/Bi₇O₉I₃; the insert shows micro pore distribution.

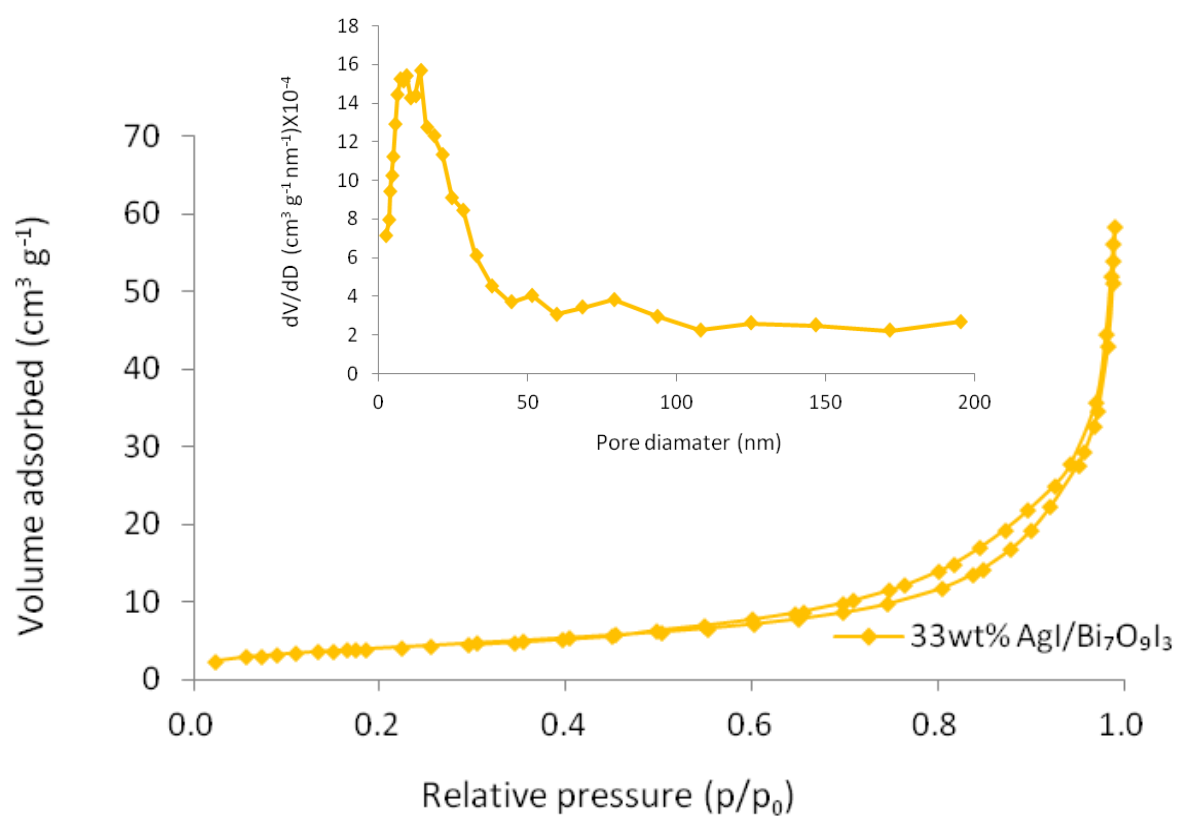


Fig. 3.5(d) Nitrogen adsorption–desorption isotherms of 33wt% AgI/Bi₇O₉I₃; the insert shows micro pore distribution.

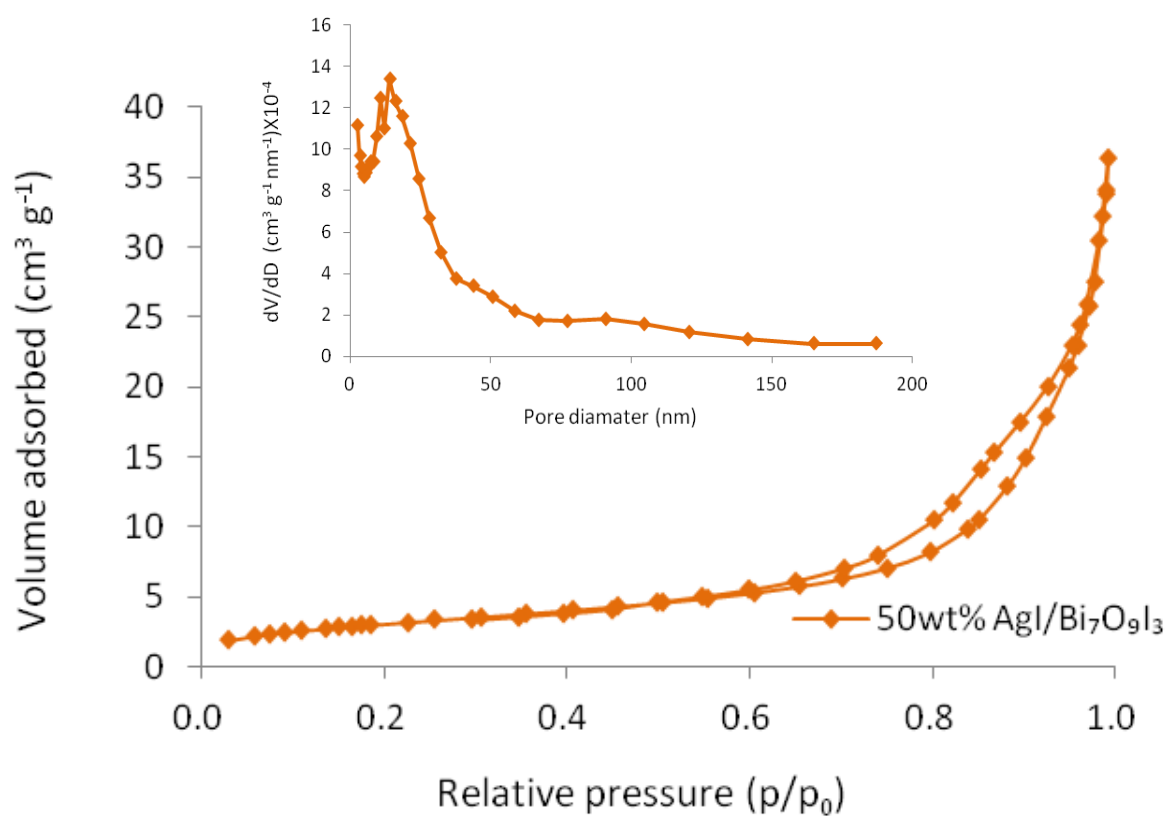


Fig. 3.5(e) Nitrogen adsorption–desorption isotherms of 33wt% AgI/Bi₇O₉I₃; the insert shows micro pore distribution.

Table.3. BET surface area, total volume and average pore diameter

| | $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ | 10 wt% $\text{AgI}/\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ | 25 wt% $\text{AgI}/\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ | 33 wt% $\text{AgI}/\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ | 50 wt% $\text{AgI}/\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ |
|--|-----------------------------------|--|--|--|--|
| BET surface area(m^2g^{-1}) | 29.7 | 25.1 | 17.7 | 14.6 | 11.0 |
| V_p (cm^3g^{-1}) | 0.120 | 0.122 | 0.0889 | 0.0847 | 0.0538 |
| d_{pave} (nm) | 32.5 | 18.3 | 18.9 | 22.0 | 16.8 |

3.1.6. X 線光電子分光スペクトル

Fig.3.6 に純粋 $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ 、 $\text{AgI}/\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ の X 線光電子分光スペクトルを示す。

Fig.3.6-1(a)~(e)に示された触媒のサーベイススペクトルは、構成元素特有のピークのみで構成されていた。

Fig.3.6-2 には、純粋 $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ と 33wt% $\text{AgI}/\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ 触媒の $\text{Bi}4f$ 、 $\text{O}1s$ 、 $\text{I}5d$ 、 $\text{Ag}3d$ のナロースペクトルを示す。2 触媒の $\text{Bi}4f$ を比べると、純粋 $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ では 2 つのピークが合成されていたが、33wt% $\text{AgI}/\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ 触媒では、単一のピークしか検出されなかった。これは、 $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ 上に不純物として Bi^{2+} が存在している可能性が考えられる。¹³⁾ また、 $\text{I}5d$ スペクトルでは 33wt% $\text{AgI}/\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ 触媒のピークにおいて、低エネルギー側へのシフトが見られた。これは、 $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ と、新たに加わった AgI の相互作用によるものと考えられる。 $\text{Ag}3d$ では 33wt% $\text{AgI}/\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ 触媒にのみピークが見られ、金属銀のピークがなく、 Ag^+ のピークのみ検出された。

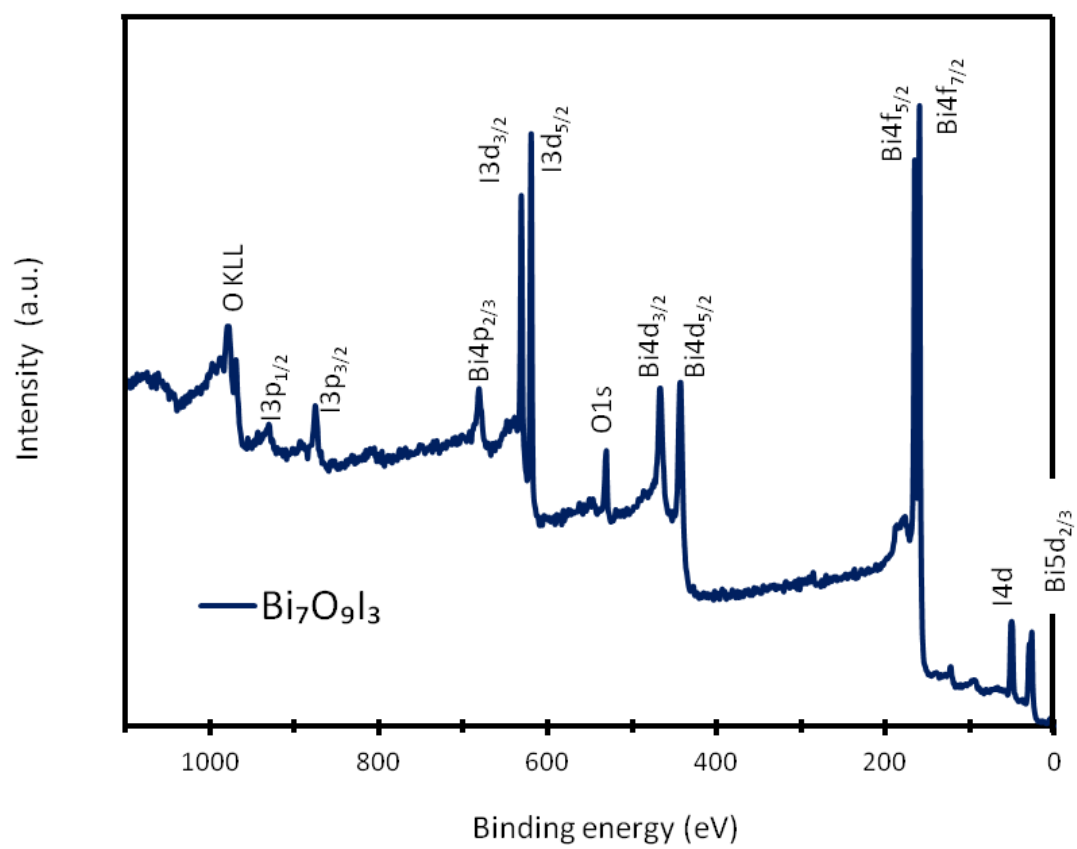


Fig.3.6-1(a) XPS spectra of $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$.

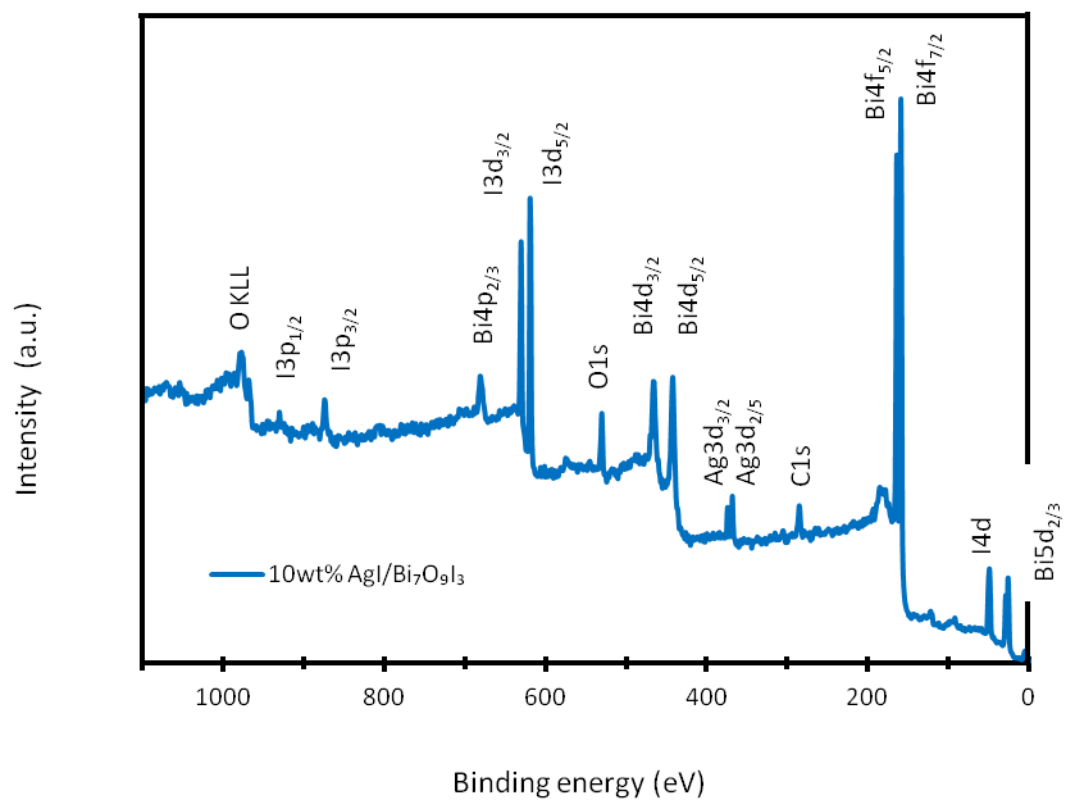


Fig.3.6-1(b) XPS spectra of 10wt% AgI/Bi₇O₉I₃.

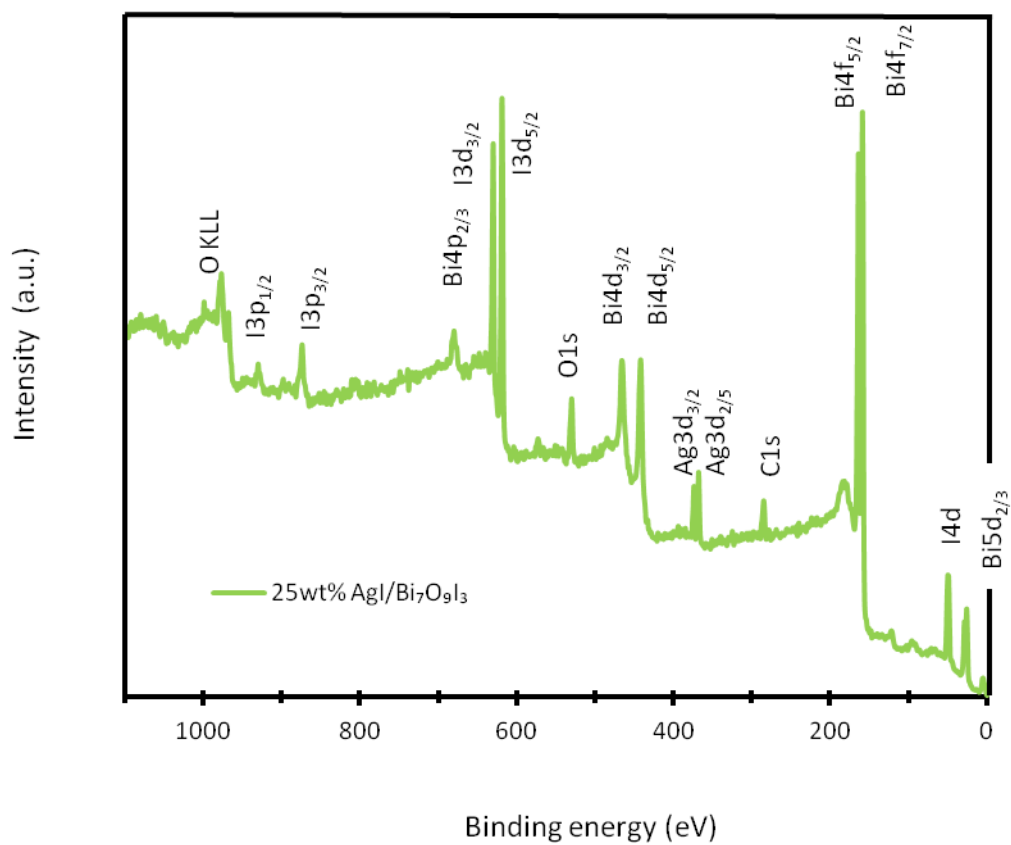


Fig.3.6-1(c) XPS spectra of 25wt% AgI/Bi₇O₉I₃.

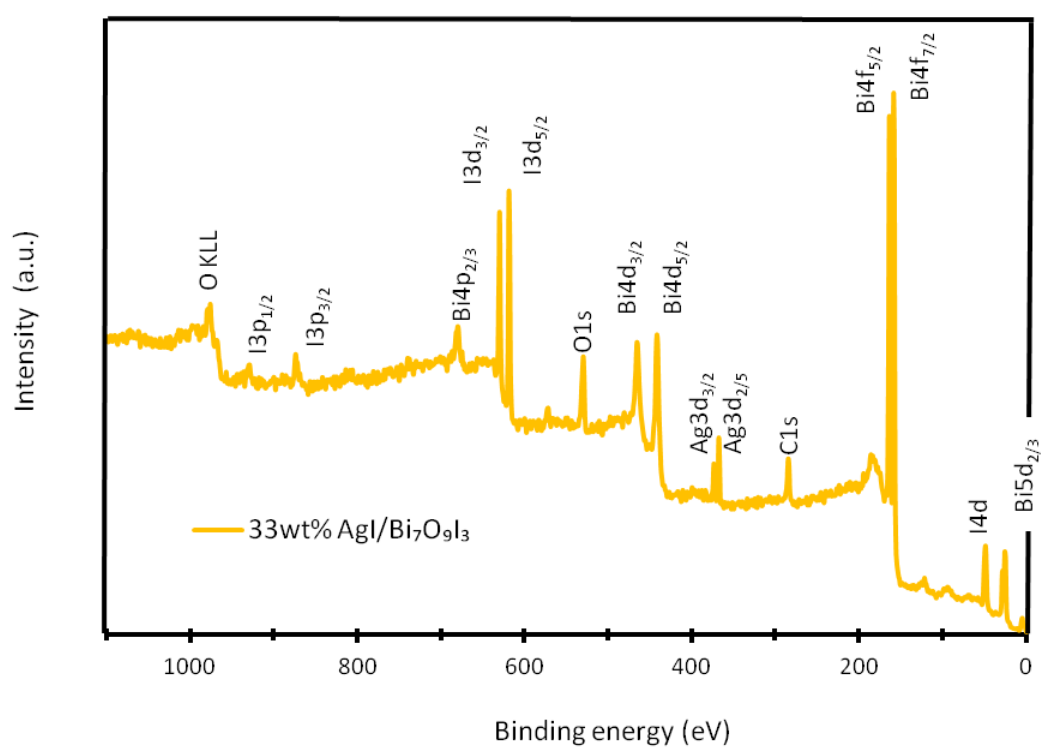


Fig.3.6-1(d) XPS spectra of 33wt% AgI/Bi₇O₉I₃.

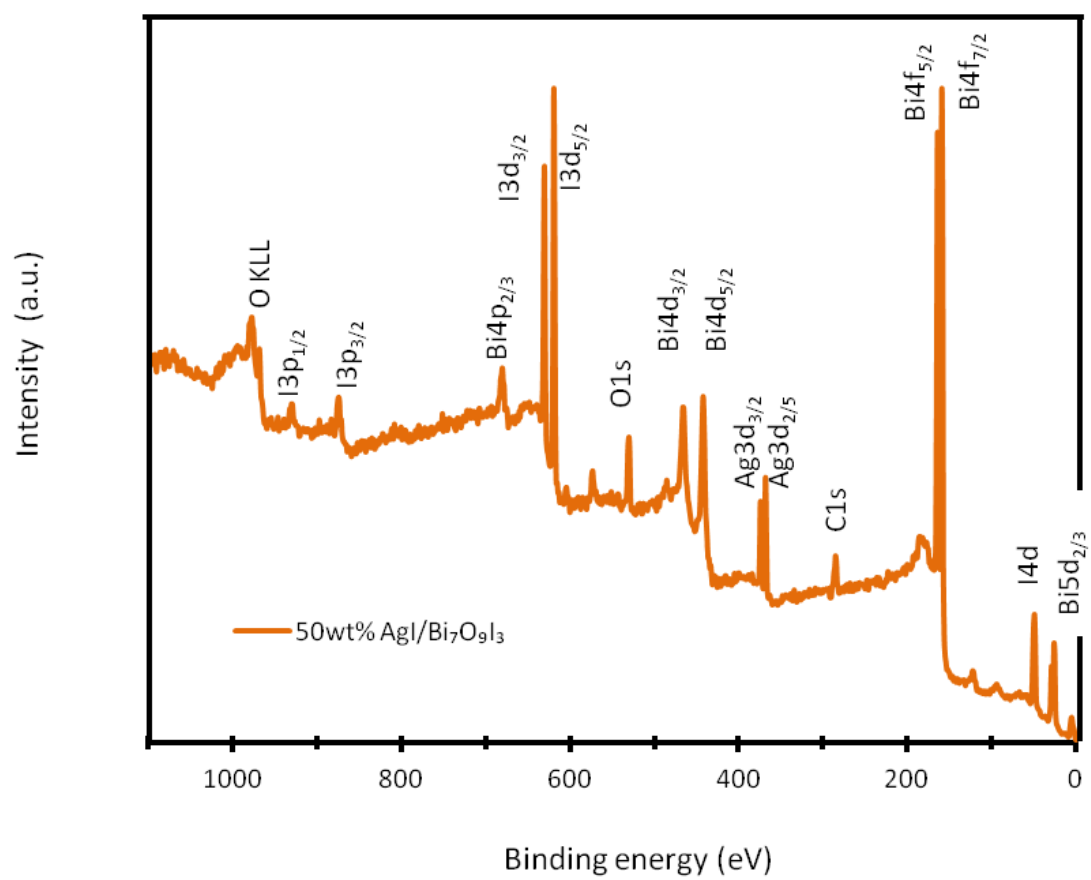


Fig.3.6-1(e) XPS spectra of 50wt% AgI/Bi₇O₉I₃.

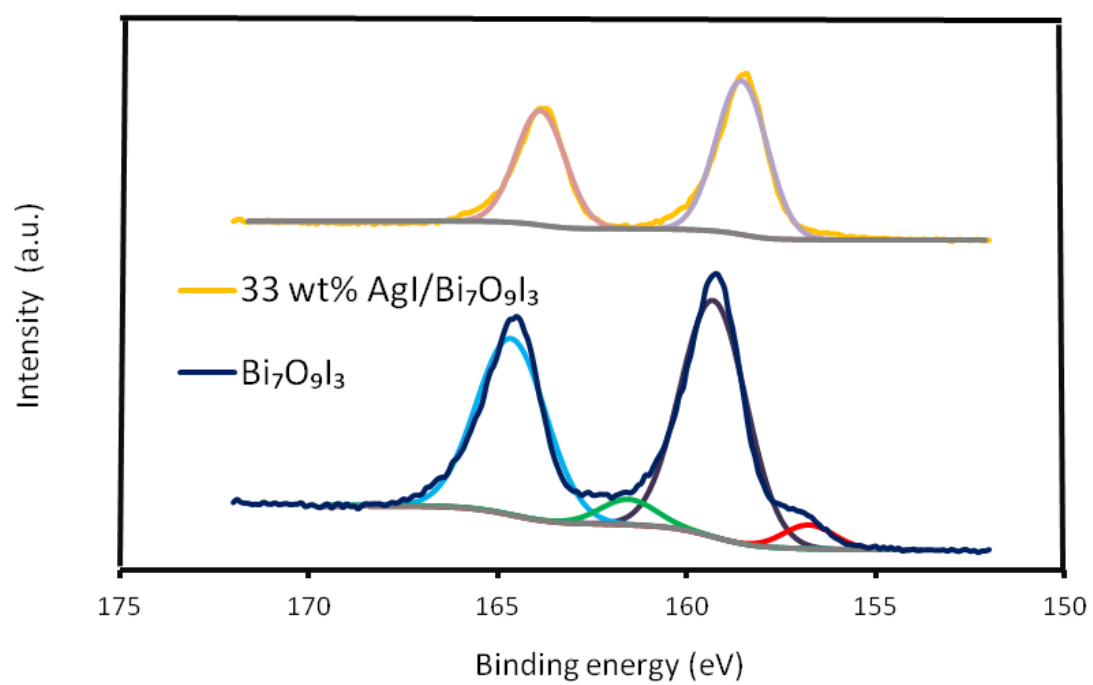


Fig.3.6-2(a) Bi₄f spectra of Bi₇O₉I₃ and 33wt% AgI/Bi₇O₉I₃.

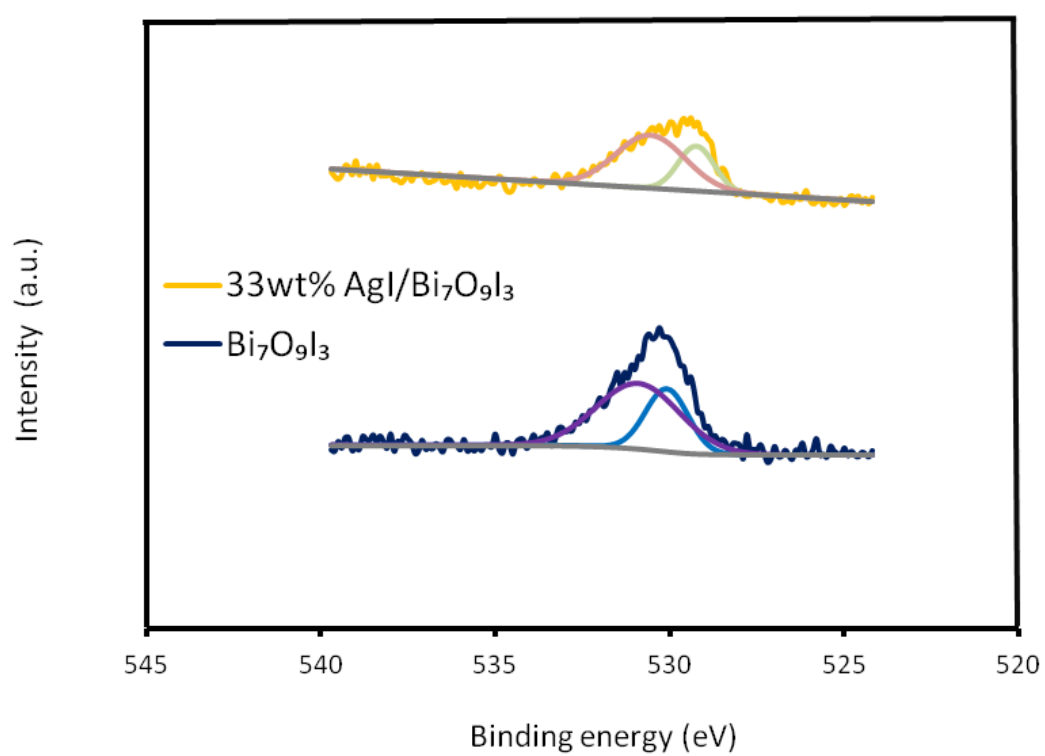


Fig.3.6-2(b) O1s spectra of Bi₇O₉I₃ and 33wt% AgI/Bi₇O₉I₃

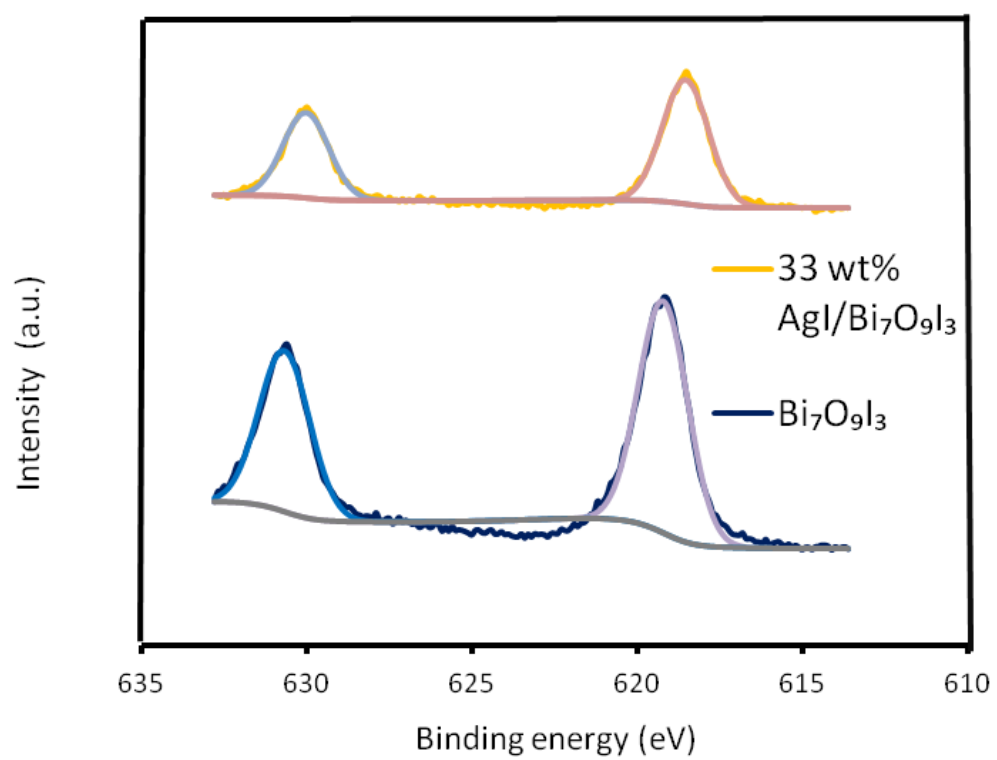


Fig.3.6-2(c) I3d spectra of Bi₇O₉I₃ and 33wt% AgI/Bi₇O₉I₃.

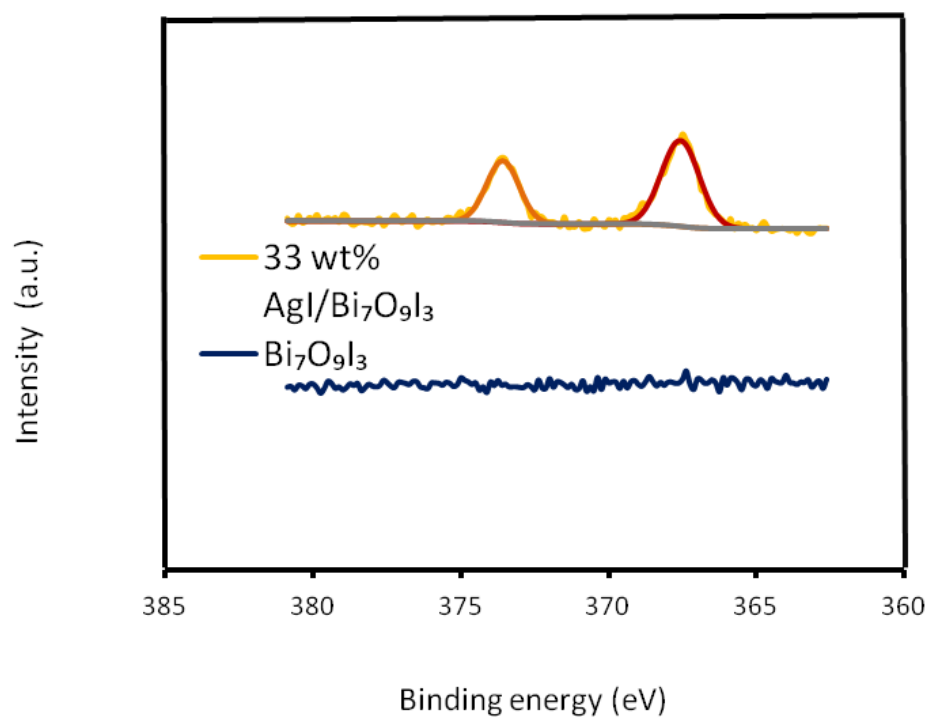


Fig.3.6-2(d) Ag3d spectra of Bi₇O₉I₃ and 33wt% AgI/Bi₇O₉I₃

3.2. 光触媒分解能評価

3.2.1. オキシヨウ化ビスマスのビスフェノール A 分解による光触媒活性評価

溶媒を変えたソルボサーマル法によって調製した三種類のオキシヨウ化ビスマス触媒による BPA の分解率のグラフを Fig.3.7 に示す。三種類とも多くの吸着を見せず、最も BPA を吸着した $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ でも 20%程であった。BiOI は 90 分で 7 割ほどの分解率であった一方、 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ と $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ は 60 分でほぼ 100%分解し、可視光に対し非常に高い光触媒活性を見せた。

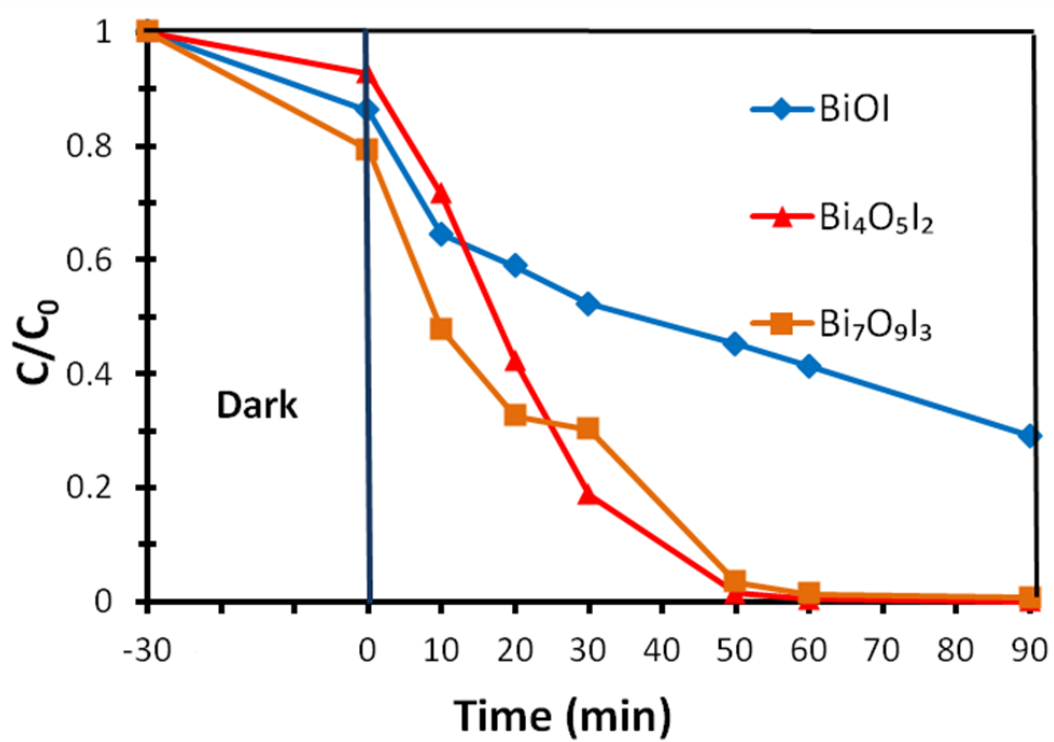


Fig.3.7 Photocatalytic degradation of BPA with bismuth oxy iodides.

3.2.2. AgI/ Bi₇O₉I₃ のビスフェノール A 分解による光触媒活性評価と最適 AgI 比の決定

高い純度と可視光触媒活性を示した Bi₇O₉I₃ のさらなる活性向上を目指し調製した異なる重量比を持った 4 つの触媒でも同様の分解実験を行い、最適な AgI 比を検討した。比較の為、純粋 AgI を用いた分解も行った。Fig.3.8 にその結果を示す。

AgI ではほとんど BPA の分解が見られなかった。全てのヨウ化銀担持 Bi₇O₉I₃ 触媒は 50 分で水溶液中の 95%以上のビスフェノール A を分解し、純粋 Bi₇O₉I₃ からの活性向上を示した。中でも、25 wt%と 33 wt%触媒では 30 分でほぼ 100%分解し、非常に高い触媒活性を示した。

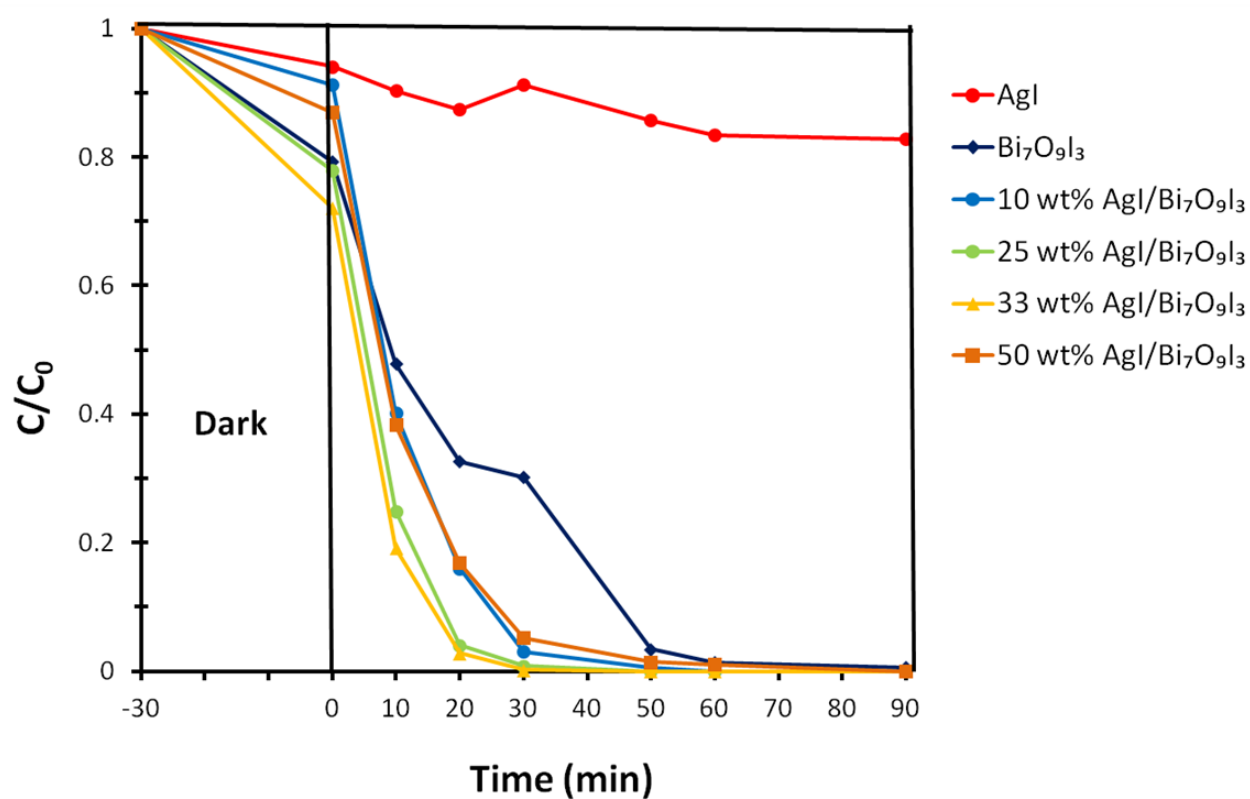


Fig.3.8 Photocatalytic degradation of BPA under visible light.

3.2.3 フォトルミネッセンススペクトル

光触媒反応では、光誘起電子とホールとの再結合で活性に大きな影響が出る。電子ホール対の再結合は蛍光発光という形でエネルギーを放出することが知られている。弱い蛍光発光強度は電子とホールとの再結合率が低く、光触媒活性が高いことを意味する。純粋 AgI 、 $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ と $\text{AgI}/\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ 触媒の蛍光発光スペクトルを示す。励起光源として波長 310 nm の紫外光を使用した。

AgI は他の触媒に比べ、非常に強い蛍光発光強度を示した。残りの触媒で比較を行うと、純粋 $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ に比べ、 $\text{AgI}/\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ 触媒の方がわずかに発光強度が強いことが分かった。これは、XPS スペクトルにみられた、触媒表面に存在する不純物の Bi^{2+} が、電子かホールの捕捉サイトとなっているためだと考えられる。より弱い発光強度を示した 25wt% $\text{AgI}/\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ 触媒の原因については不明である。

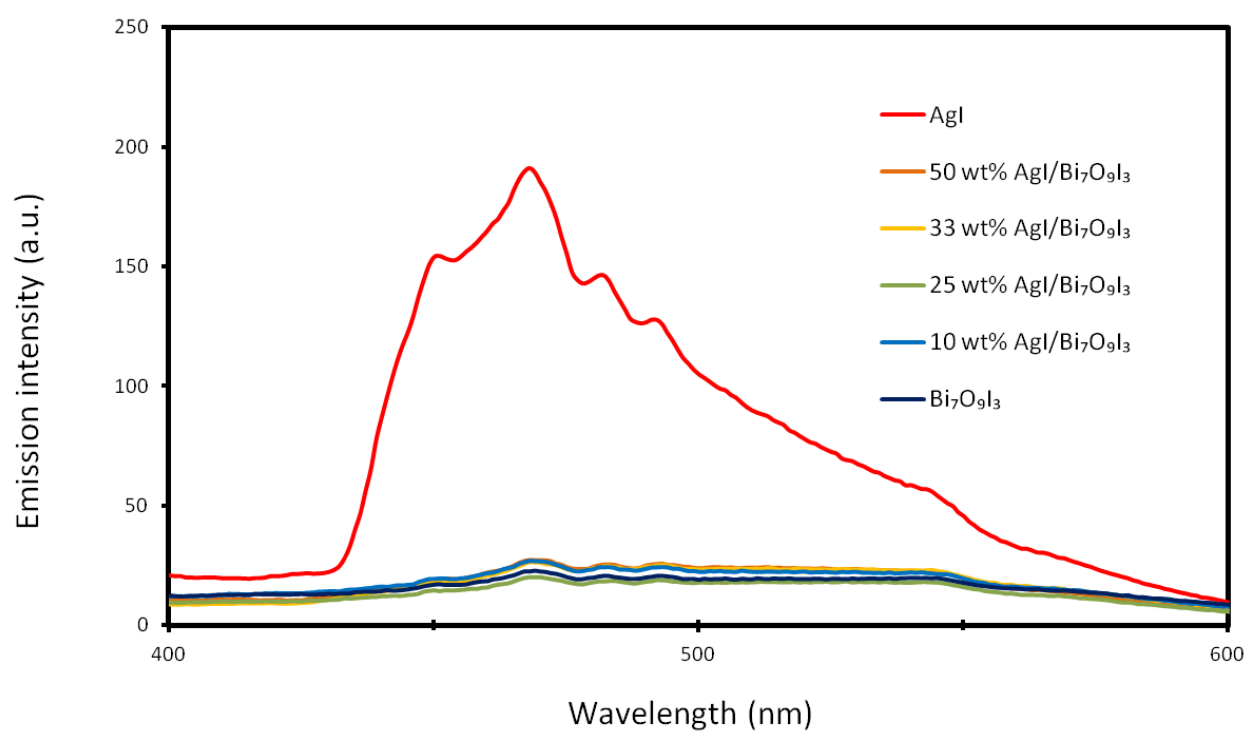


Fig.3.9-1 PL Spectra of AgI, Bi₇O₉I₃ and AgI/Bi₇O₉I₃.

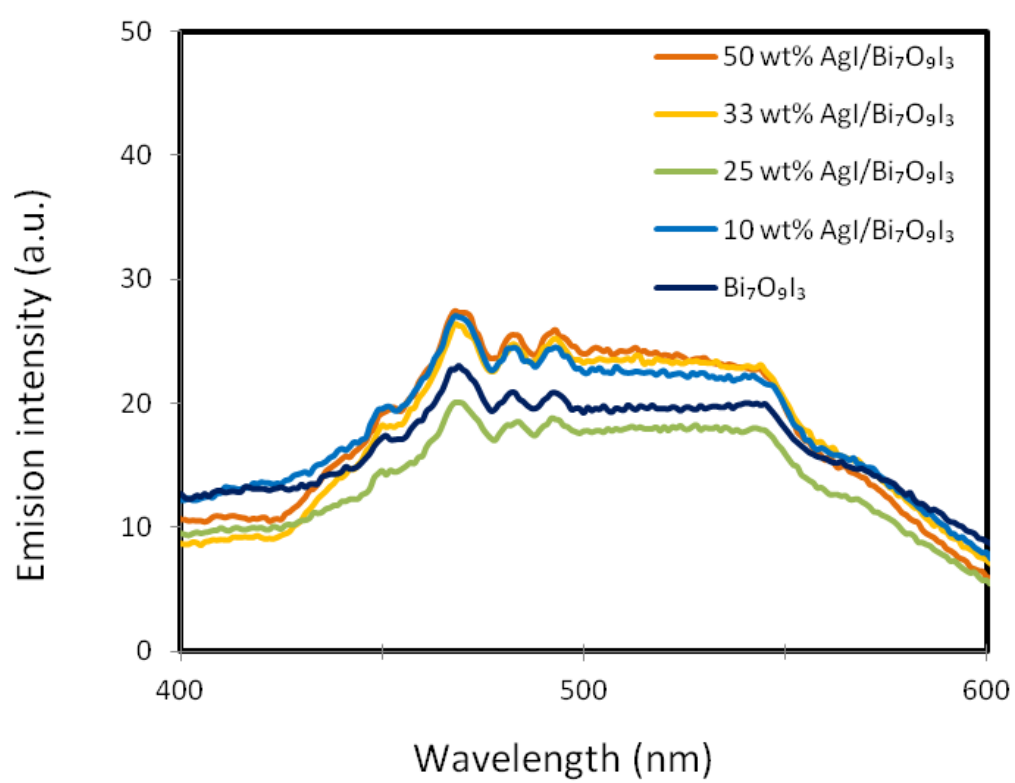


Fig.3.9-2 PL Spectra of $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ and $\text{AgI}/\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$.

3.2.4. 再利用性

3.2.4.1. 繰り返し実験

33wt% AgI/Bi₇O₉I₃ 触媒を用いて 5 回の繰り返し実験を行い、触媒の再利用性を評価した。繰り返し実験の中で分解率に大きな変化はなく、高い再利用性を示した。

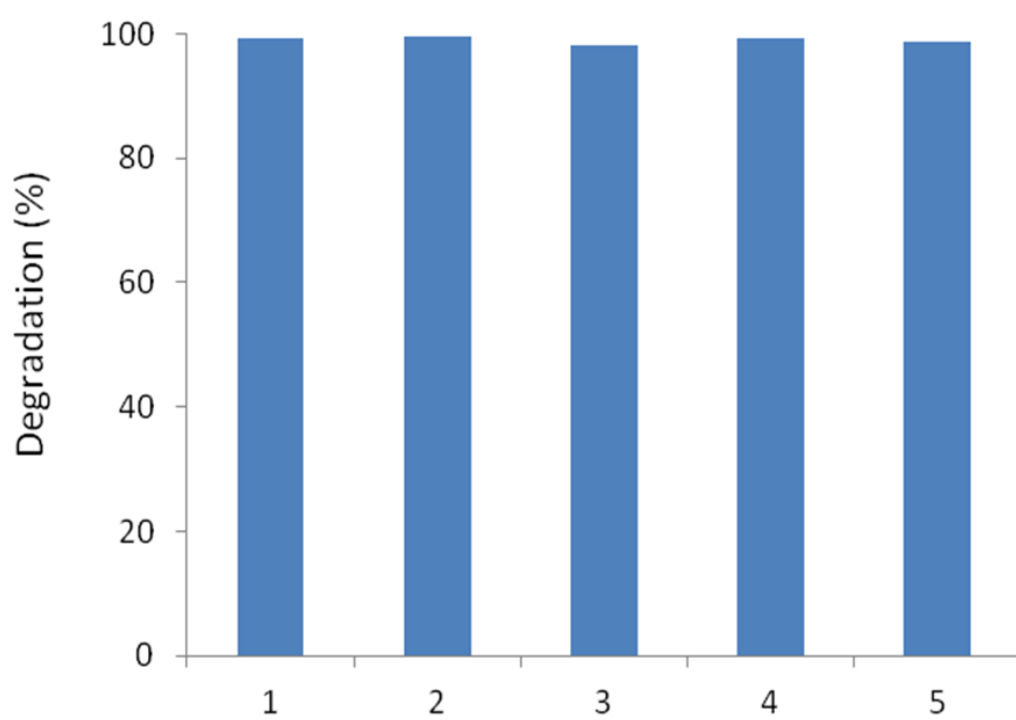


Fig.3.10 Cycling runs of 33wt% AgI/Bi₇O₉I₃.

3.2.4.2. X線回折パターン

分解実験前と分解実験後の 33wt% AgI/Bi₇O₉I₃ 触媒の XRD パターンを Fig.3.11 に示す。金属 Ag のピークが新たに現れることはなく、分解反応前と分解反応後でパターンに変化は見られなかった。

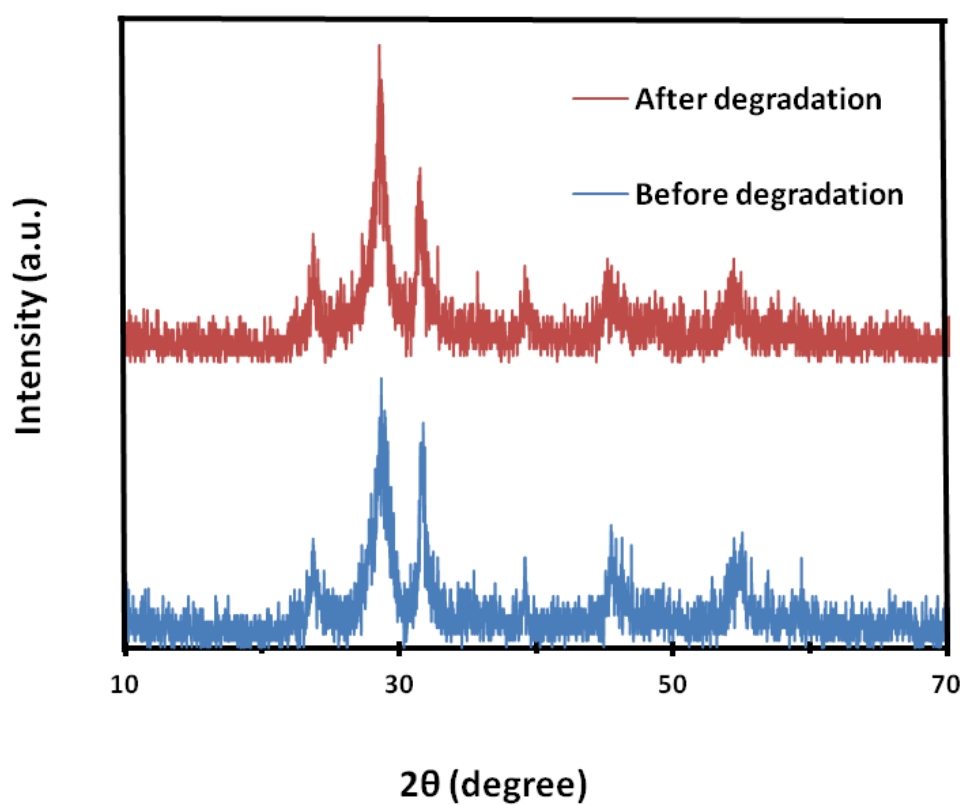


Fig.3.11 XRD patterns of 33wt% AgI/Bi₇O₉I₃ before and after degradation.

3.2.4.3. X線光電子分光スペクトル

分解実験前と分解実験後の 33wt% AgI/Bi₇O₉I₃ 触媒の XPS 測定で検出された Ag3d スペクトルを Fig.3.11 に示す。金属 Ag のピークが新たに現れることなく、分解前後に違いは見られなかった。これらの結果から、この結果から、光分解プロセスで AgI の光励起電子が Ag⁺の還元に使われていないことが確認できた。

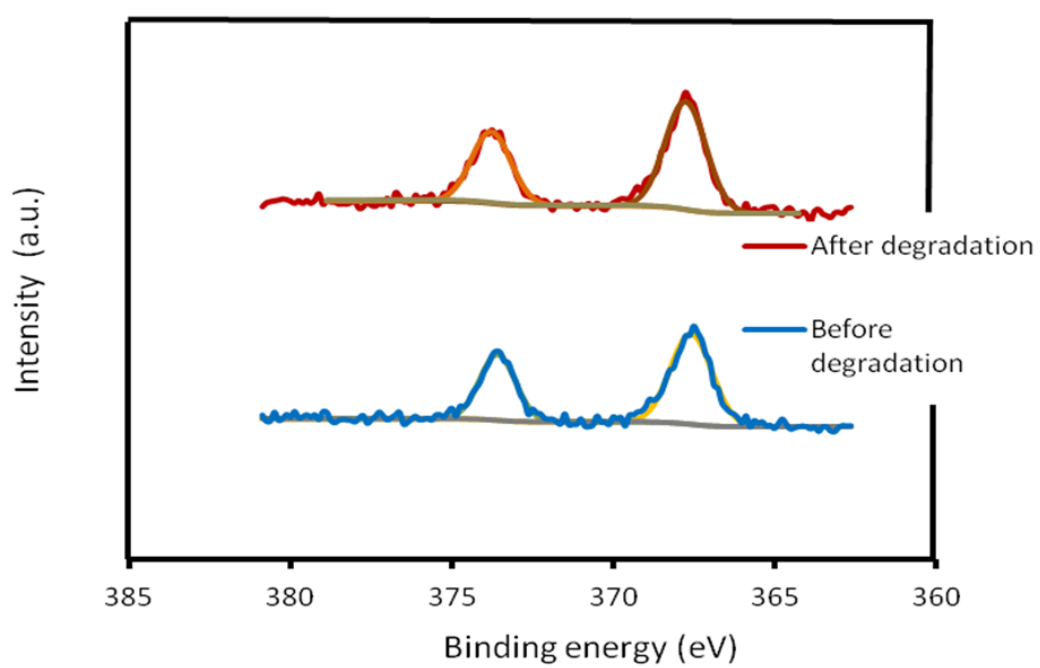


Fig.3.12 Ag3d pectra of 33wt% AgI/Bi₇O₉I₃ before and after degradation.

3.2.5. 捕捉剤による活性種の推定

BPA 水溶液に捕捉剤を加え、33wt% AgI/Bi₇O₉I₃ 触媒で分解実験を行った結果を Fig.3.13 に示す。t-ブチルアルコールを利用した際は、捕捉剤のない時と分解速度に大きな差は見られなかった。シュウ酸アンモニウムを用いた際は分解速度がわずかに遅くなり、ベンゾキノンを加えた場合はほぼ分解は行われなかった。したがって、この光触媒反応の活性種は主に $\cdot\text{O}_2^-$ であり、少数の h^+ も分解に寄与していると考えられる。

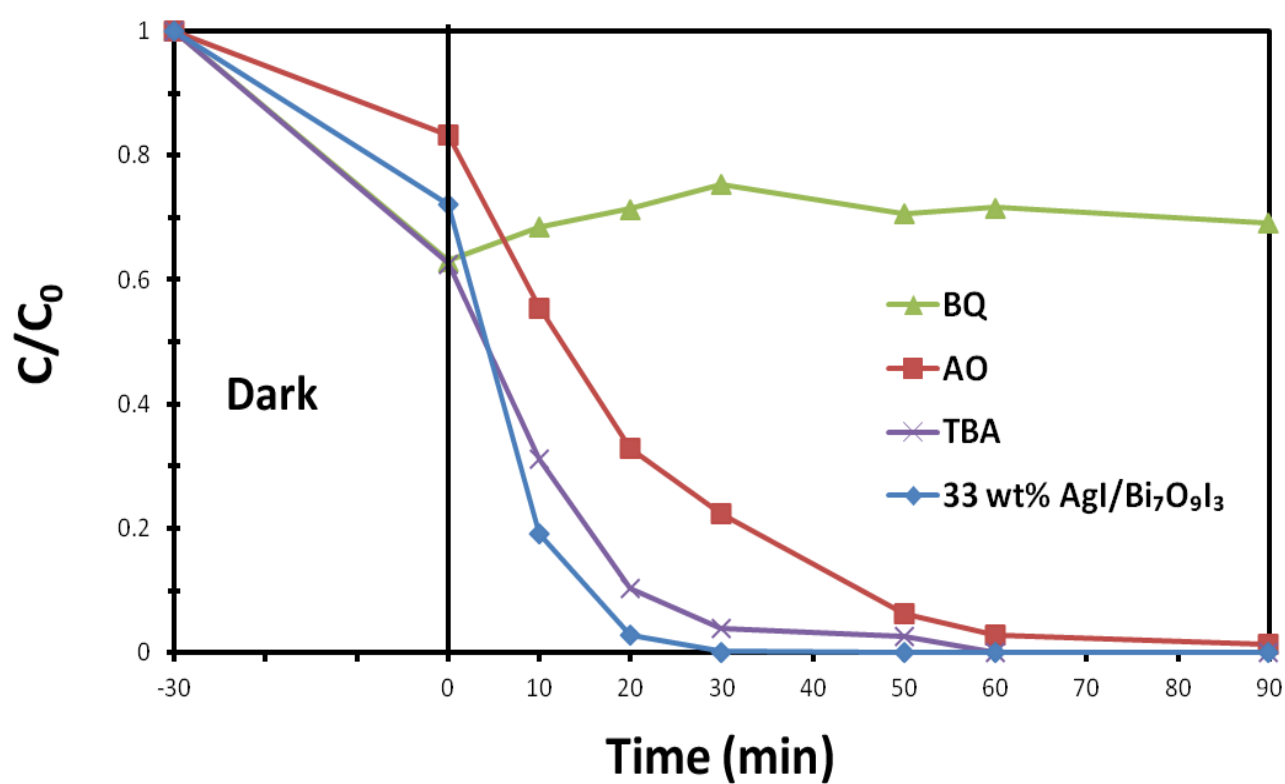


Fig.3.13 Photocatalytic degradation of BPA with scavenger.

3.3. 反応メカニズム

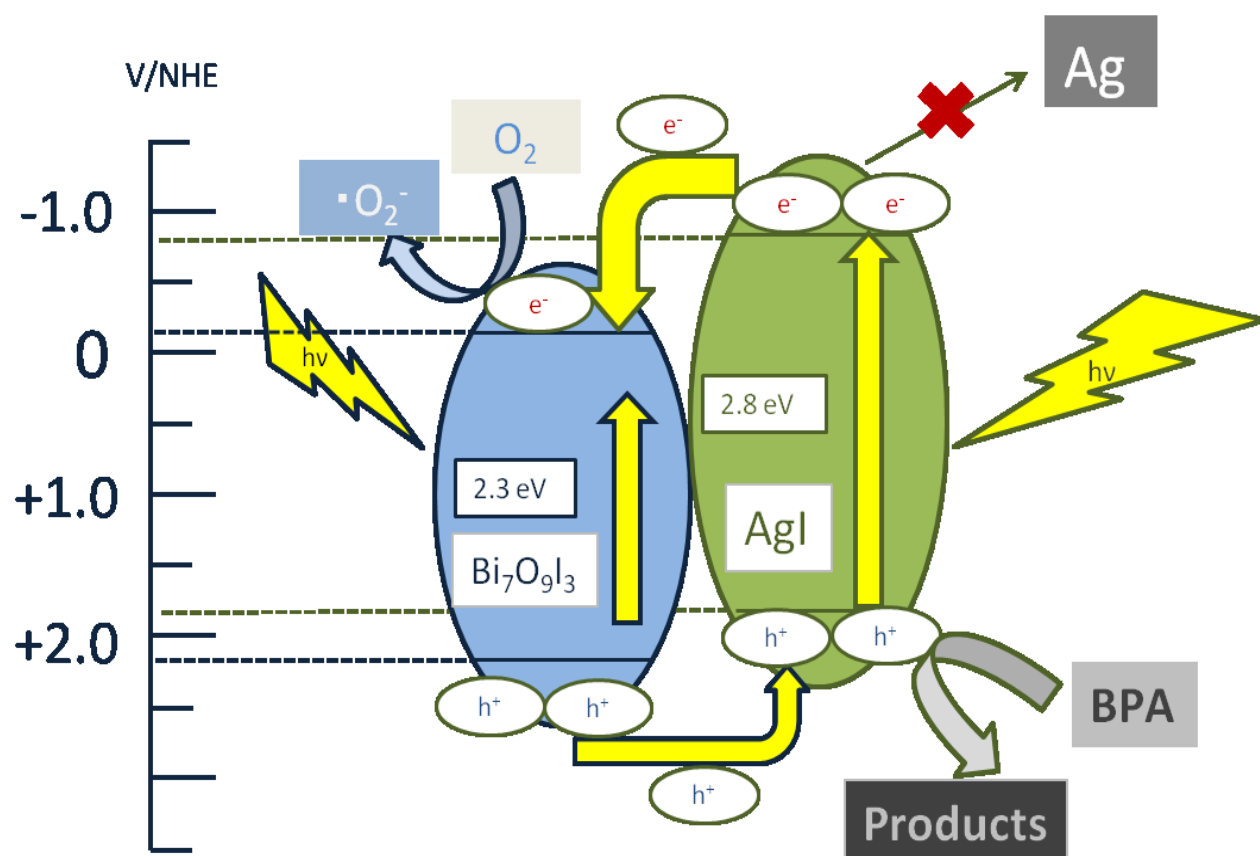
以上の結果に基づいた $\text{AgI}/\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ の反応メカニズムを Scheme.1 に示す。可視光下で、 AgI と $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ が同時に励起され、電子ホール対を生成する。 AgI の伝導帯端は $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ よりも高いため、伝導帯電子が表面を介して $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ の伝導帯端に流れ込み、銀原子の形成を阻害する。移動した電子は酸素をスーパーオキシドアニオンに変換し、BPA を分解する。また、 $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ の価電子帯端位置は AgI のそれよりも低いため、 $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ の価電子帯端のホールは、 AgI の価電子帯端に移動する。移動したホールの一部は BPA を酸化分解する。このように、 $\text{AgI}/\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ は、 AgI を可視光下で安定させることができ、さらに、 AgI と $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ のバンド電位は上手くマッチしているため、純粋 AgI や $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ よりもはるかに高い光触媒性能を示すと考えられる。

尚、 AgI 、 $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ の伝導帯、価電子帯は以下の経験式によって計算した。

$$E_{VB} = X - E^e + 0.5E_g \quad (3.3)$$

$$E_{CB} = E_{VB} - E_g \quad (3.4)$$

ここで、 E_{VB} は価電子帯電位、 X は半導体の電気陰性度の幾何平均($\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$: 3.07、 AgI : 2.18)、 E^e は標準水素電極における電子の自由エネルギー($\sim 4.5 \text{ eV}$)、 E_g はバンドギャップエネルギー、 E_{CB} は伝導帯電位である。



Scheme 1. Schematic illustration of the charge separation and transfer in the $\text{AgI}/\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ under visible-light irradiation.

第 4 章 総括

本研究では、溶媒を変えたソルボサーマル法により、3種のオキシヨウ化ビスマスの調製に成功した。中でも、 $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ はXRD測定で優れた純度を、BPAの分解実験において光触媒活性を示した。

$\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ と AgNO_3 をEG溶媒内でイオン交換させることで、 $\text{AgI}/\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ 調製することに成功した。XRD測定、XPS測定による特徴的なピークの検出、HETEM画像により観測された二種類の特徴的な格子縞の結果から、 $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ 表面に AgI が存在することが確認できた。また、SEM画像、TEM画像により見られた形状の変化、担持量による細孔分布の変化から、 $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ 表面上を AgI が覆うように担持されていくことが明らかとなった。BPAの分解実験による光触媒活性の評価実験から、純粋 AgI や $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ に比べ、 $\text{AgI}/\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ は優れた光触媒活性を有することが示され、特に33wt% $\text{AgI}/\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ は、30分で水溶液中のBPAの100%を分解した。再利用性の実験結果は、 $\text{AgI}/\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ の優れた再利用性を実証し、光触媒サイクルの中で AgI が安定して存在できていることを示した。捕捉剤を加えた分解実験の結果から、この触媒メカニズムにおける主な活性種は $\cdot\text{O}_2^-$ であり、一部の h^+ も反応に寄与していることが確認できた。

以上の結果より、本研究では、優れた可視光応答光触媒活性の報告されているオキシヨウ化ビスマスに、簡易なイオン交換法によって AgI を担持し、さらなる高活性化を実現した。また、光触媒サイクルの中におけるオキシヨウ化ビスマスと AgI 間の電子交換から、 Ag^+ の光還元を抑止し、可視光照射下での AgI の安定性の向上に成功した。今後さらに研究が進展すれば、可視光照射下での環境汚染物質の除去に資する高活性光触媒として実用的な応用が期待できる。

参考文献

- 1) M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi and D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.*, 95, 69 (1995).
- 2) M. V. Rao, K. Rajeshwar, V. R. Vernerker and J. Kubow, *J. Phys. Chem.*, 84, 1987 (1980).
- 3) S. Nishimoto, B. Ohtani, H. Kajiwarra and T. Kagiya, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 81, 61 (1985).
- 4) A. Fujishima, T. N. Rao and D. A. Truk, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, 1, 1 (2000).
- 5) M. Anpo, *Catal. Surv. Jpn.*, 1, 169 (1997).
- 6) K. Sunada, Y. Kikuchi, K. Hashimoto and A. Fujishima, *Env. Sci. Tec.*, 32, 726 (1998).
- 7) E. Keller, J. Ketterer, V. Krämer, *Z. Kristallogr, New Cryst. Struct.* 216 (2001) 595–599.
- 8) X. Xiao, C.L. Xing, G.P. He, X.X. Zuo, *Appl. Catal. B: Environ.* 148 (2014) 154–163.
- 9) Jun Yanga, Longjun Xu, Chenglun Liu, Taiping Xie, *Applied Surface Science nanosheets* Volume 319, 15 November 2014, Pages 265–271
- 10) 化学物質とダイオキシン対策、化学工業社、(1999)
- 11) ビスフェノールAがヒトの健康に与える影響について、厚生労働省 (2008 年 7 月 8 日)
- 12) Xin Xiao, Wei-De Zhang, *RSC Advances*, 2011, 1, 1099–1105
- 13) Pei Wua, Xuegang Luoa,, Sizhao Zhanga, Ke Lia, Fangwei Qia, *Applied Catalysis A*, Pages 216–224 (2015)

本研究に関する論文

1. “AgI/Bi₇O₉I₃によるビスフェノール A の光触媒分解” 佐々木隆浩勝又英之、鈴木透、金子聡、第 46 回中部化学関係学協支部連合秋季大会講演予稿集, p.160 (2015).
2. “Photocatalytic degradation of BPA over AgI/Bismuth Oxy Iodides” Takahiro Sasaki, Hideyuki Katsumata, Tohru Suzuki and Satoshi Kaneco, The 5th International Symposium for Sustainability by Engineering at MIU (IS2 EMU 2015), Oral presentation, FO-6.
3. “オキシヨウ化ビスマスによるビスフェノール A の光触媒分解” 佐々木隆浩、勝又英之、鈴木透、金子聡、日本分析化学会第 64 年会講演プログラム集、p20 (2015) .
4. “色素増感作用を伴うオキシハロゲン化ビスマス光触媒による染料分解” 佐々木隆浩、勝又英之、鈴木透、金子聡、第 45 回中部化学関係学協支部連合秋季大会講演予稿集, p.20 (2014)

謝辞

本研究を行うにあたり、金子聡教授、勝又英之准教授の熱心なご指導により、技術面だけでなく、精神面でも大きく成長出来たことを心から感謝致します。鈴木透助教、藤田由紀子技官の諸先生方の多大なご協力にも感謝しております。また、研究生生活でお世話になった西尾友志氏、森澤論氏、Abdus Samad 氏、Md. Ashraful Islam Molla 氏、共に多くの時間を過ごした M2 の荻野勇紀くん、星山信幸くん、M1 の立石一希くん、古川真衣さん、学部4年生の江川有輝くん、木村貴明くん、小松万祐さん、中井優人くん、橋本果奈さん、松田隼門くん、村上恵里さん、山本達彦くん、YANG ZGIBIN くん、ありがとうございました。そして研究室の中でも、学部生時代から6年にわたって親しくしてくれた M2 の舘裕介くん、私の大きな刺激となってくれた M1 の三ツ山智貴くんには特に感謝しております。本当にありがとうございました。最後に、辛い時や楽しい時を共有してくれた学科の友人、学生生活をサポートしてくれた家族に深く感謝致します。