

AgBr/WO₃ 光触媒の調製とその可視光 活性評価

平成 25 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 412M328

研究領域 F: 先進物質・先進材料

分析環境化学研究室

坂 直幸

第1章 序論.....	1~4
1-1 環境問題.....	1
1-2 光触媒.....	1~2
1-2-1 光触媒開発の意義.....	1
1-2-2 光触媒開発の歴史と現在.....	1~2
1-2-3 身近で活躍し始めた光触媒.....	2
1-3 酸化タンゲステン.....	2
1-4 ハロゲン化銀.....	3
1-5 本研究の背景と目的.....	3~4
1-6 分解対象物.....	4
第2章 実験.....	5~13
2-1 使用機器.....	5
2-2 分析機器.....	6
2-3 試薬.....	7
2-4 実験装置.....	8~9
2-5 触媒の作製.....	10~13
2-5-1 AgBrの担持.....	10~11
2-5-2 WO ₃ ナノプレートの作製.....	12~13
第3章 AgBr/WO ₃ の開発.....	14~25
3-1 AgBr担持量による2-ナフトールの分解率の変化.....	14~15
3-2 分解率の時間変化.....	16~17
3-3 AgBr/WO ₃ のキャラクタリゼーション.....	18~25
3-3-1 SEM画像.....	18~19
3-3-2 XRD測定.....	20~21
3-3-3 バンドギャップ.....	22~25
第4章 AgBr/WO ₃ ナノプレートの開発.....	26~53
4-1 AgBr/WO ₃ ナノプレートの2-ナフトールの分解率の時間変化.....	26~28
4-2 AgBr/WO ₃ ナノプレートのキャラクタリゼーション.....	29~45
4-2-1 SEM画像.....	29~30
4-2-2 XRD測定.....	31~32
4-2-3 バンドギャップ.....	33~35

4-2-4	フォトルミネッセンススペクトル.....	36～37
4-2-5	XPS スペクトル.....	38～43
4-2-6	FT-IR スペクトル.....	44～45
4-3	捕捉剤の影響.....	46～49
4-4	2-ナフトールの無機化.....	50～51
4-5	光触媒分解機構.....	52～53
第5章 結論.....		54
参考文献.....		55～56
論文目録.....		57
謝辞.....		58

第1章 序論

1-1 環境問題

現在、私たちは化石燃料を消費することで豊かな生活を送ることができている。しかし、その代償として地球温暖化などの様々な環境問題を抱えることとなった。石炭や石油を原料とした化学産業では、農薬や化学繊維やプラスチック製品などの便利な物質を作り出してきた。しかし、このような物質は環境中で分解されにくい。そこで、今は多くの環境汚染物質対応策がされている。だがその多くは、見えないところへ移動させることになっている。これでは本質的な解決にはなっておらず、別の場所で新たな環境問題を引き起こす場合もあり、環境汚染を拡大させてしまうこともある。そのため、真に必要な環境技術は汚染物質を無害化する技術である[1]。

1-2 光触媒

1-2-1 光触媒開発の意義

水はすべての生物にとってなくてはならないものである。しかし、たくさんの工場排水、農業排水、そして化学物質の流出は直接水系中に放出される。そのため、水からの有機汚染物質を除去することは環境保護のためにとっても重要であり、水浄化は積極的に研究されてきている[2]。光触媒は太陽光などの自然エネルギーを用いて有機化合物を分解することができる材料として期待されている。吸着、ろ過、沈殿と比較して、光触媒はさらなる処理なしで汚れを直接取り除くことができる[3]。そのため、エネルギー不足や環境汚染問題の解決のために、半導体光触媒は太陽エネルギーの変換と有機汚染物質の光酸化に対する理想的な環境保全技術として非常に期待されている[4]。

1-2-2 光触媒開発の歴史と現在

今まで、さまざまな金属酸化膜半導体が研究されてきた。初めの数十年は、 TiO_2 が最も広く研究されていた。なぜならば TiO_2 は高効率で低コスト、さらに安定性が高く毒性も低いという利点を持っているためである。しかし、 TiO_2 は広いバンドギャップを持ち、紫外光しか利用できない[5]。紫外光は太陽光に約 4 %しか含まれておらず、太陽光の約 50 %を占める可視光を利用できていないのである[6]。そこで最近の研究では、可視光照射下で働く光触媒の開発を目標としている。可視光応答性光触媒を開発する方法は一般的に 2 つの方法がある[7]。一つ目の方法は、不純物元素のドーピング、

色素増感、貴金属沈殿により TiO_2 を可視光も利用できるようにすることである。もう一つの方法は、可視光応答性光触媒である CdS 、 Fe_2O_3 と WO_3 などの可視光駆動光触媒を高活性化することである。前者は、金属イオンや窒素イオンのドーピング、色素増感などの方法で可視光に反応する TiO_2 の研究が行われている。後者は、金属イオンを担持したさまざまな構造の可視光駆動光触媒が研究されてきた。光触媒活性は合成物、大きさ、形態と光触媒の化学構造と密接に関連しているためである[6,7]。それ故に、中空ナノ粒子、ナノワイヤー、ナノロッド、ウニ状、中空シェル、花状、つまようじ状、樹枝状結晶、球、たくさんのとても小さいナノプレートなどのさまざまな構造の WO_3 が合成されてきた[3,8]。

1-2-3 身近で活躍し始めた光触媒

光触媒は、環境浄化物質として身近に応用されてきている。光触媒の応用分野には、空気浄化、水質・土壌浄化、抗菌・殺菌、防汚・防曇、脱臭などがある。中でも大きな市場を占めるのは、セルフクリーニング外装建材と空気清浄機である。セルフクリーニング外装建材には、ガラス、コーティング剤、塗料などがある。また、空気洗浄機のフィルターに光触媒を組み込み、室内の空気をきれいにすると同時にフィルターに付いた汚れも落とすことができる[1]。

1-3 酸化タングステン

ナノ構造を有する WO_3 は例えばガスセンサー、光触媒、エレクトロミック素子、フィールドエミッション素子、そして太陽エネルギー素子などに広く使われているため関心が集まっている。 WO_3 は 2.5 eV という小さい間接的なバンドギャップを持つ n 型半導体であるため可視光を利用することができ、現在注目されている。さらに WO_3 は酸性媒体中でも化学的に安定である。しかし、塩基性溶媒には溶解しやすく、純粋な WO_3 は電子正孔対の再結合が速いため可視光照射下でとても光触媒活性が低い。そのため、初期の光触媒研究ではあまり使用されていなかった。近年は、電子正孔対の再結合を防ぐために貴金属や他の半導体などで WO_3 を修飾することで活性の向上が検討されている。現在の研究では $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{WO}_3$ などのプラズモン効果と複合材料光触媒の両方の有利な点を持つ光触媒が見つまっている[5]。

また、広く用いられている TiO_2 と比べると、価電子帯の位置はほぼ同じであるが、伝導体の位置は少し低いので還元力が弱いため、酸素は発生させられるが水素は発生させることができない[9]。

1-4 ハロゲン化銀

最近、ハロゲン化銀(AgX , $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)が注目されている。 AgX は写真技術に用いられている重要な感光性物質である。 AgX 粒子は可視光活性を向上させるために TiO_2 のような異なった基質に担持されることが多い。そのような担持された AgX 触媒は高い光触媒活性やある程度の光学的安定性を示す。これは、触媒表面の金属 Ag またはヘテロ接合構造が AgX と基質の間に形成されることによって電子とホールが効率的に分離するためと考えられる。それ故に、適したエネルギー帯構造を持つ複合材料の構造は複合光触媒を基にした AgX の高効率と安定性を実現するかもしれない[10]。

AgBr は可視光下で光子を吸収して電子正孔対を生成することができる。このように AgBr は見込みのある可視光応答性光触媒として使用されるかもしれない。しかし光誘起された電子は格子間の Ag^+ イオンと結合し、 Ag^0 形成する。この AgBr の光分解が実用的応用の障害である。 AgX の光安定性を改善するためには電子と Ag^+ 間の反応を避ける必要がある[4]。

今まで、 Ag/AgCl や Ag/AgBr のようなたくさんのプラズモン光触媒が研究されてきた。 Ag ナノ粒子は可視領域で高効率の表面プラズモン共鳴(SPR)を示し、光誘起された電子をトラップして Ag^+ との結合を防ぐ。そして全体の光触媒反応過程で Ag ナノ粒子として安定に共存することができる。そして、可視光照射下で素晴らしい光触媒活性を示した。加えて、 AgX と半導体のバンド電位が整合すれば、電子とホールが効果的に分離でき触媒活性をさらに改善する[4,5]。

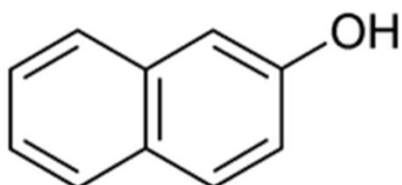
1-5 本研究の背景と目的

光触媒は様々な有機化合物を分解するために太陽エネルギーを利用できるので、光触媒は浄水の最も重要な技術の一つである。 TiO_2 は優れた光触媒の一つで、環境浄化、有機と生物的汚染物質と水分離による水素の発生についてのさまざまな光触媒分野に広く適用されている。しかし、 TiO_2 は、紫外領域中の太陽のスペクトルのごく一部しか利用できない。一方、 WO_3 は可視光領域の光を吸収することができるため、光触媒としての応用が期待されていますが、 WO_3 単独では光触媒活性が低い。また、光照射下で AgBr は光子を吸収することで、電子とホールを生成することができる。そこで本研究では、可視光応答性光触媒である WO_3 の構造制御と、触媒の担持を行い高活性な可視光応答性光触媒の開発を目指す。

AgBr/WO_3 は簡単な沈着沈殿法で WO_3 上に AgBr を直接担持することによって合成した。また、 WO_3 ナノプレートはタングステン酸ナトリウム二水和物を用いた水熱合成によって合成した。 AgBr/WO_3 の光触媒活性は可視光照射下での2-ナフトールの分解

で評価された。

1-6 分解対象物



2-Naphthol

本研究では、ベンゼン環を持つ化合物である 2-ナフトールを分解対象物とした。ベンゼン環には発がん性があり、人体に有害である。また、環境中では安定で分解されにくい。

2-ナフトールは、殺虫剤、防腐剤、染料や医薬品に使用され、水棲生物に強い毒性がある。また、人体に曝露されると、臓器に障害を与えたり皮膚を炎症させたりする。

第2章 実験

2-1 使用機器

キセノンランプ	UXL-5000DK-B-O	ウシオ電機(株)
マグネチックスターラー	SR 200	ADVANTEC
	SRS111AA	ADVANTEC
	SRS116AA	ADVANTEC
ヒートカットフィルター		(株)渋谷光学
紫外カットフィルター		(株)渋谷光学
紫外線強度計	UVR-300	(株)トプコン
分析天びん	AUX220	島津製作所(株)
メンブランフィルター (セルロース混合エステル、孔径 0.45 μm)		東洋濾紙(株)
メンブランフィルター (PTFE、孔径 0.20 μm)		東洋濾紙(株)
メノウ乳鉢		アズワン(株)
プログラム温度調節器	NHK-120H-2	日陶科学(株)
簡易型真空乾燥機	AVO-200NB	アズワン(株)
テーブルトップ遠心分離機	機種名 2410	久保田商事(株)
	ロータ名 RS-240	
テフロン容器		三愛科学(株)
オートクレーブ	HU-100	三愛科学(株)
攪拌子		アズワン(株)
吸引容器	VT-500	ADVANTEC
超音波洗浄器	SUP-10	柴田科学(株)

2-2 分析機器

走査電子顕微鏡	S-4000	(株)日立ハイテクノロジーズ
紫外・可視分光光度計	UV-1650PC	島津製作所(株)
紫外・可視分光光度計	UV-2450PC 100V(J)	島津製作所(株)
分光蛍光光度計	RF-5300PC	島津製作所(株)
X線回折装置	Ultima IV	(株)リガク
高速液体クロマトグラフ(High Performance Liquid Chromatography, HPLC)		ジーエルサイエンス(株)
分析対象	: 2-C ₁₀ H ₇ OH	
検出波長	: 274 nm	
カラム	: Interstil ODS-3	
溶離液	: 70 % CH ₃ CN 水溶液	
流量	: 1.000 mL/min	
分析時間	: 5 minutes	
分析サンプル量	: 20 mL	
シリンジ		ジーエルサイエンス(株)
全有機体炭素計 TOC-V _E	M393-0190	島津製作所(株)
炉温	: 680 °C 燃焼触媒酸化	
分析サンプル量	: 50 μL	
スパージガス	: Air	
マイクロシリンジ	1700RN	島津製作所(株)
走査型 X 線光電子分光分析装置	PHI Quantera SXM	アルバック・ファイ(株)
フーリエ変換赤外分光光度計	Spectrum 100	(株)パーキンエルマー・ジャパン

2-3 試薬

タングステン酸ナトリウム二水和物 (99.0 %) $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	和光純薬工業(株)
エタノール (95 %) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	協和産業(株)
メタノール (99.8 %) CH_3OH	和光純薬工業(株)
2-ナフトール (99.0 %) $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH}$	和光純薬工業(株)
アセトン (99.5 %) CH_3COCH_3	ナカライテスク(株)
塩酸 (2 mol/L) HCl_{aq}	島津製作所(株)
硫酸バリウム (98.0 %) BaSO_4	和光純薬工業(株)
N-酸化チタン N-TiO_2	住友化学(株)
塩酸 (12 mol/L) HCl_{aq}	ナカライテスク(株)
アセトニトリル (99.5 %) CH_3CN	和光純薬工業(株)
クマリン (98.0 %) $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2$	和光純薬工業(株)
t-ブチルアルコール (99.0 %) $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	和光純薬工業(株)
しゅう酸アンモニウム一水和物 (99.5 %) $(\text{COONH}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	ナカライテスク(株)
p-ベンゾキノン (98.0 %) $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$	和光純薬工業(株)
酸化タングステン WO_3	シグマ アルドリッチ ジャパン(株)
臭化ナトリウム (99.5~100.3 %) NaBr	ナカライテスク(株)
硝酸銀 (99.8 %) AgNO_3	ナカライテスク(株)

2-4 実験装置

Fig. 2-4 に光反応装置図を示す。サンプル瓶に 2-ナフトール水溶液と光触媒を入れ、蓋をして攪拌をしながら横からキセノンランプで光照射した。可視光のみを照射するため紫外カットフィルターとヒートカットフィルターを用いた。光照射が終わったら、フィルターろ過して、光触媒を取り除いた。

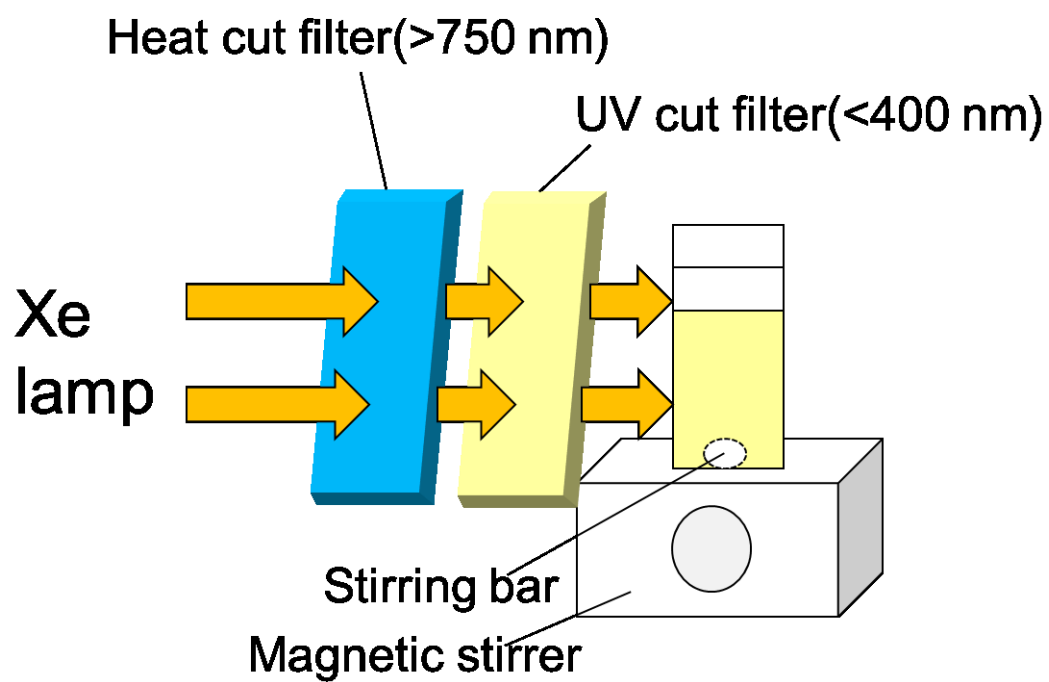


Fig. 2-4. Photoreactor.

2-5 触媒の作製

2-5-1 AgBr の担持

Fig. 2-5-1 に、いくつかの担持方法を検討した中から最適な AgBr 担持 WO₃ 作製のフローチャートを示す。まず、ビーカーに 250 mL の純水を入れ、0.50 g の WO₃ を加えて 30 分間超音波処理をした。ビーカーをアルミホイルで覆い、0.22 g の AgNO₃ を加えて 30 分間攪拌した。そして、0.13 g の NaBr を加えた水溶液 50 mL を加えた。7 時間攪拌した。遠心分離機を用いて純水で洗浄した後、得られた粉末を 65 °C で 24 時間乾燥させた。これにより 30 mol% AgBr/WO₃ を得た。AgNO₃ と NaBr の分量を変更することで担持量の異なる AgBr/WO₃ を作製した。

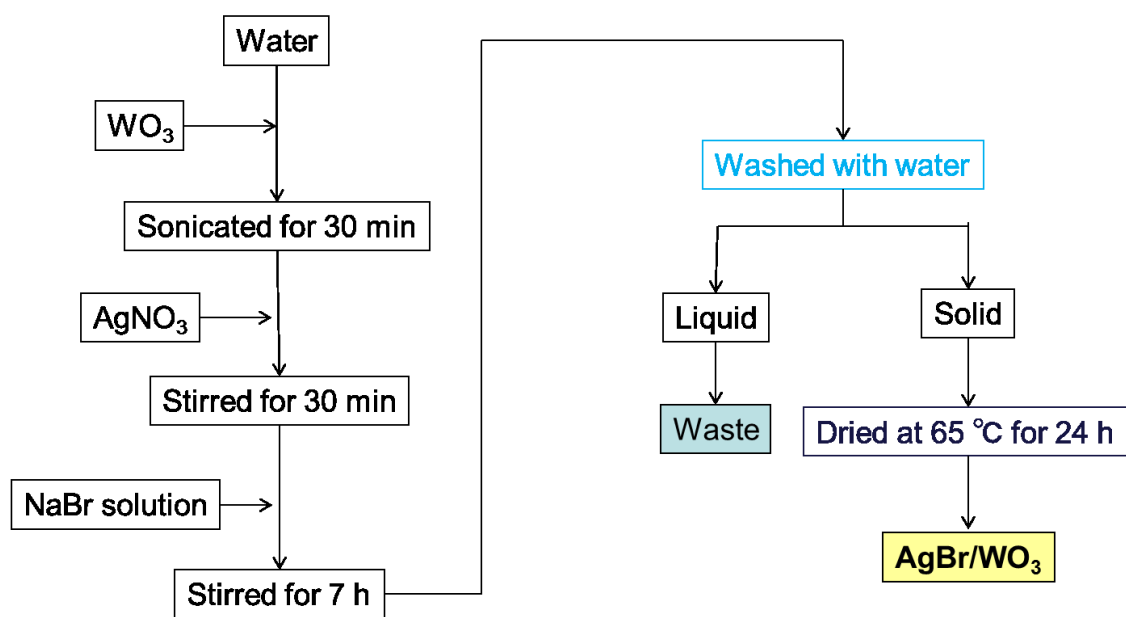


Fig. 2-5-1. Preparation of AgBr/WO₃ nanoplates.

2-5-2 WO₃ナノプレートの作製

Fig. 2-5-2 に AgBr/WO₃ナノプレート作製のフローチャートを示す。30 mL の純水に 0.23 g の Na₂WO₄ · 2H₂O を加えて溶解させた。10 mL の 3 M HCl 溶液を滴下して、0.23 g の (NH₄)₂C₂O₄ · H₂O と 30 mL の純水を加えて 30 分攪拌した。120 °C で 12 時間水熱合成した。遠心分離機を用いて純水で洗浄し、60 °C で 36 時間乾燥させた。なお、AgBr の担持は Fig. 2-5-1 で示した方法で行った。

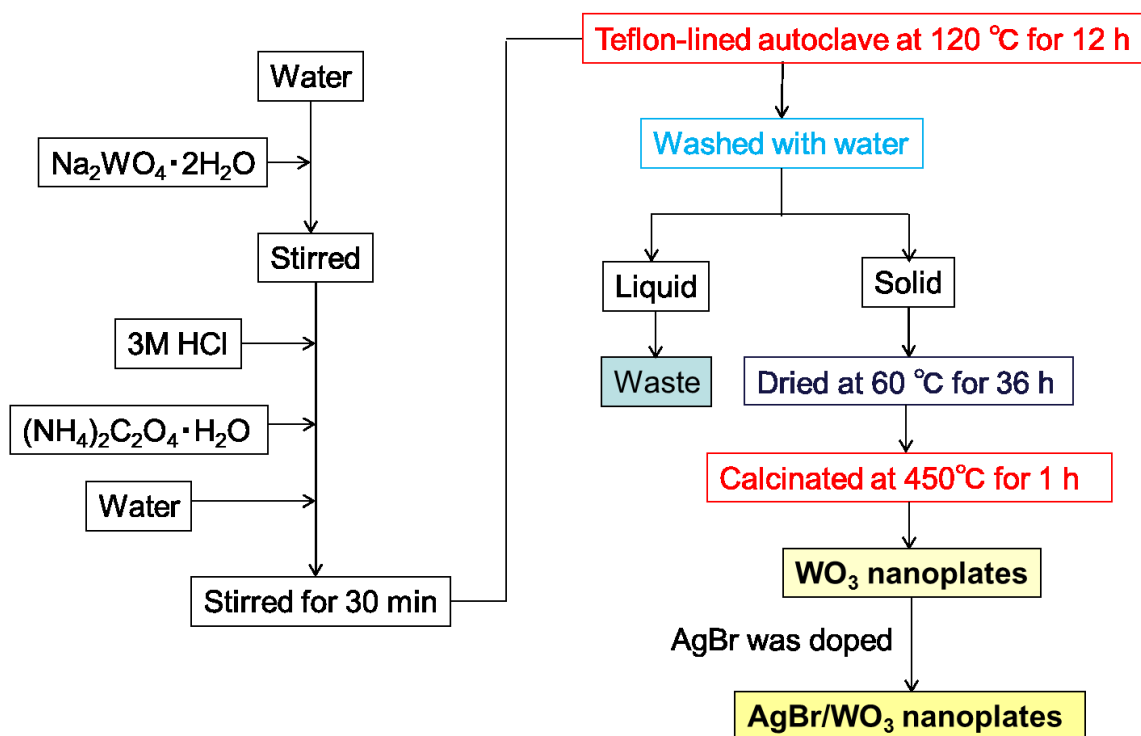


Fig. 2-5-2. Preparation of AgBr/WO₃ nanoplates.

第3章 AgBr/WO₃の開発

3-1 AgBr 担持量による 2-ナフトールの分解率の変化

AgBr の最適な担持量を調べるために、AgBr 担持量による分解率の変化を調べた。Table 3-1 に実験条件を示す。紫外カットフィルターとヒートカットフィルターを用いることで照射する光の波長を調節した。照射光の強度は 1700 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ に固定した。光照射後、反応溶液をメンブランフィルターでろ過して光触媒を取り除いた。2-ナフトールの濃度は 274 nm で高速液体クロマトグラフィーを用いて調べた。

Fig. 3-1 に担持量による 2-ナフトールの分解率の変化を調べた。光照射時間は 30 分で行った。可視光照射下で非担持の WO₃ は 2-ナフトールの分解率が非常に低く、30 分の光照射で 2-ナフトールの濃度は約 3 % しか減少しなかった。しかし、AgBr を担持することで 2-ナフトールの分解効率は飛躍的に向上した。分解率は AgBr の担持量が 30 mol% になるまで上昇し、その後は減少した。これは、担持量が増加するほど電荷分離が促進するため活性が向上したと考えられる。しかし、担持量が増加しすぎると、担持されている AgBr が WO₃ に照射される光を遮り、WO₃ に届く光の強度が減少したため活性が減少したと考えられる。

この結果から、AgBr を担持することで WO₃ の光触媒活性が向上し、AgBr の最適担持量が 30 mol% であることがわかった。

Table 3-1. Experimental conditions

2-Naphthol	10 ppm
Sample volume	30 ml
Catalyst dosage	30 mg
Wavelength	400 nm λ <math><750</math> nm
Irradiation time	30 min
Filter	Mixed cellulose ester (pore size 0.45 μm)

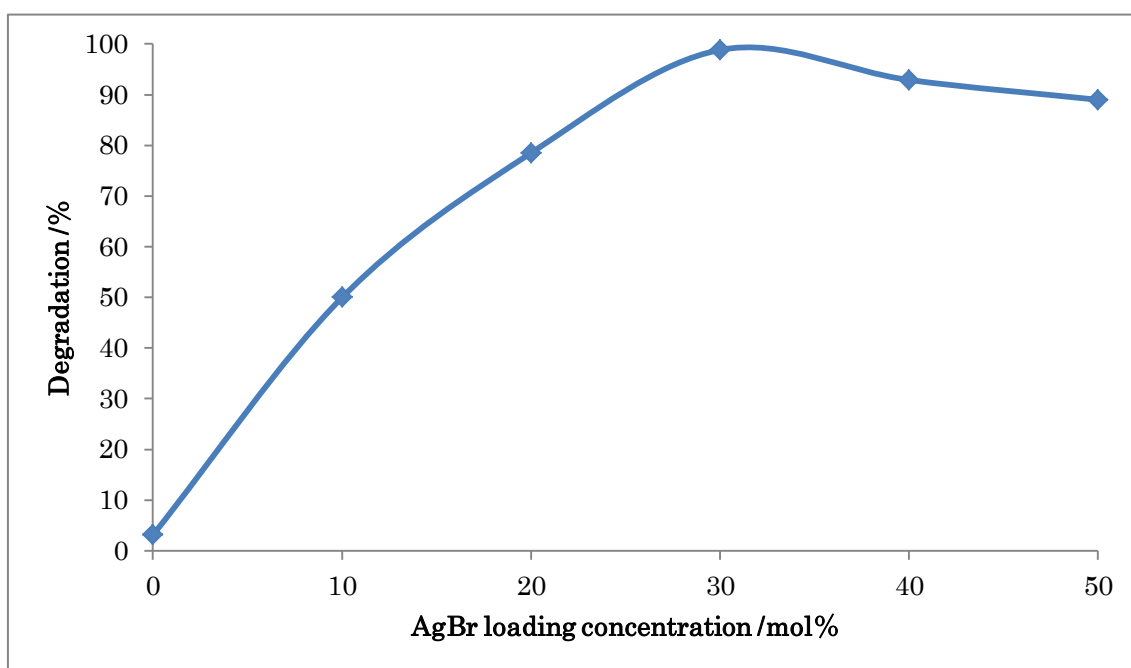


Fig. 3-1. Effect of AgBr loading concentration.

3-2 分解率の時間変化

最も活性の良かった 30 mol%AgBr/WO₃の照射時間による分解率の変化を調べた。また、比較対象として ALDRICH-WO₃、Fig. 2-5-1 の方法で WO₃を加えない場合に得られる AgBr と、これら 2 つが 30 mol%AgBr/WO₃ と同様の比率になるように ALDRICH-WO₃と作製した AgBr を物理的に混合した AgBr+WO₃の分解率を比較した。

Fig. 3-2 に可視照射時間における 2-ナフトールの分解率の変化を調べた。すべての触媒で吸着はほとんどなかった。AgBr/WO₃の光触媒活性が最も高く、2-ナフトールの分解率は 30 分で約 95 %を示した。さらに、AgBr/WO₃ の光触媒活性は AgBr と ALDRICH-WO₃ の分解率を合わせた値よりも大きくなった。これは AgBr と ALDRICH-WO₃ 中のそれぞれの電子とホールとの再結合の減少の結果であり、AgBr と WO₃の間のヘテロ結合に起因すると考えられる。

Table 3-2. Experimental conditions

2-Naphthol	10 ppm
Sample volume	30 ml
Catalyst dosage	30 mg
Wavelength	400 nm λ <math><750\text{ nm}</math>
Filter	Mixed cellulose ester (pore size 0.45 μm)

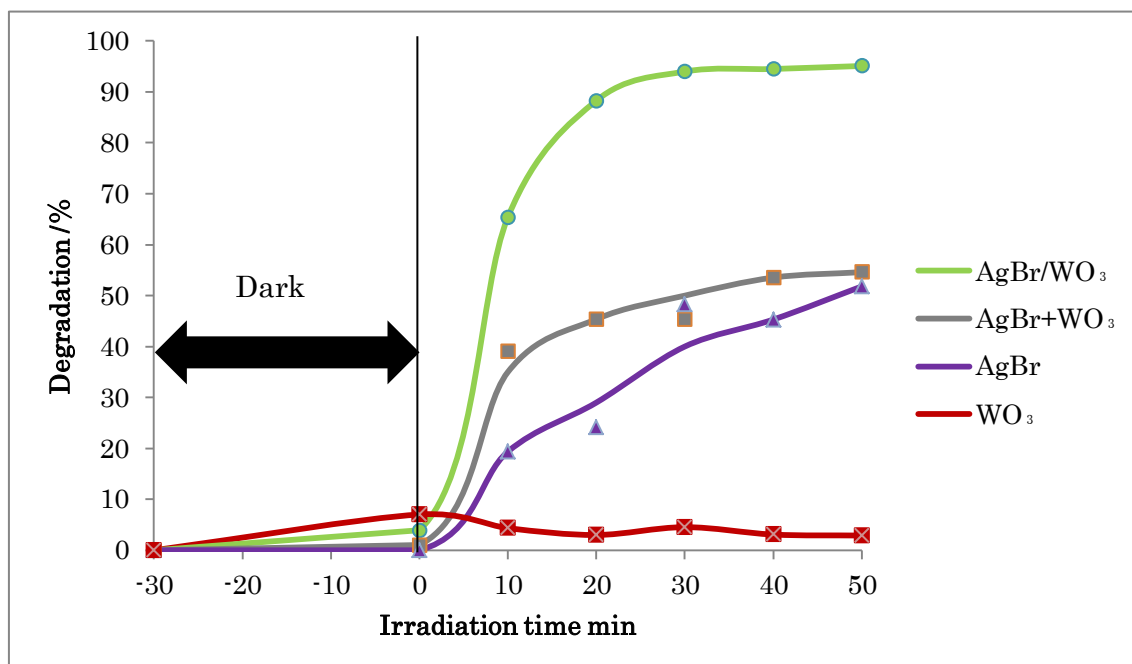


Fig. 3-2. Effect of irradiation time.

3-3 AgBr/WO₃のキャラクタリゼーション

3-3-1 SEM 画像

調製した AgBr/WO₃ の構造を調べるために SEM 観察を行った。Fig. 3-3-1 に ALDRICH-WO₃ と担持量が 10、20、30、40、50 mol% の AgBr/WO₃ の SEM 画像を示す。

Fig. 3-3-1 より、WO₃ に AgBr を担持しても WO₃ の形態は変化しないことがわかった。また、AgBr ナノ粒子は WO₃ の表面に堆積しており、AgBr の担持量が増加するにつれて WO₃ に堆積する AgBr の量は増加していた。

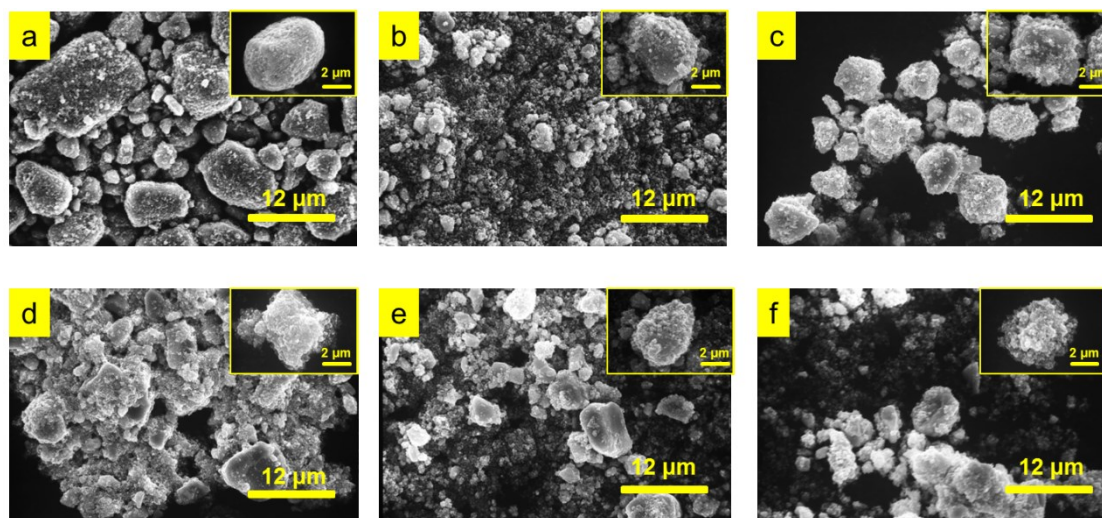


Fig. 3-3-1. SEM images of (a) WO_3 , (b) 10 mol%AgBr/ WO_3 , (c) 20 mol%AgBr/ WO_3 , (d) 30 mol%AgBr/ WO_3 , (e) 40 mol%AgBr/ WO_3 and (f) 50 mol%AgBr/ WO_3 .

3-3-2 XRD 測定

調製した AgBr/WO₃ の同定を行うために、粉末 X 線回折を測定した。Fig. 3-3-2 に ALDRICH-WO₃ と調整した担持量が 10、20、30、40、50 mol% の AgBr/WO₃ と調整した AgBr の XRD 回折パターンを示す。AgBr を担持しても WO₃ の構造に変化はなく、AgBr/WO₃ には AgBr と WO₃ が共存していることがわかった。AgBr の担持量が増加するとともに、AgBr の回折ピークの強度は増加した。これらの結果は、SEM 観察の結果と一致している。回折パターンは単斜晶の WO₃ と (PDF カード番号: 01-072-0677)、面心立方構造の AgBr を示した (PDF カード番号: 01-079-0149)。なお、単斜晶の WO₃ と面心立方構造の AgBr 以外の不純物ピークは観測されなかった。

Table 3-3-2-1 に結晶サイズを示す。WO₃ は約 30.9 °、AgBr は約 23.1 ° の回折ピークをそれぞれ使用した。担持量が変わっても WO₃、AgBr ともに結晶サイズはあまり変化がなかった。しかし、担持した AgBr よりも作製した AgBr の方が結晶サイズは大きかった。

Table 3-3-2-2 に格子定数の解析結果を示す。WO₃ も AgBr も共に JCPDS カードの値とほぼ一致していた。

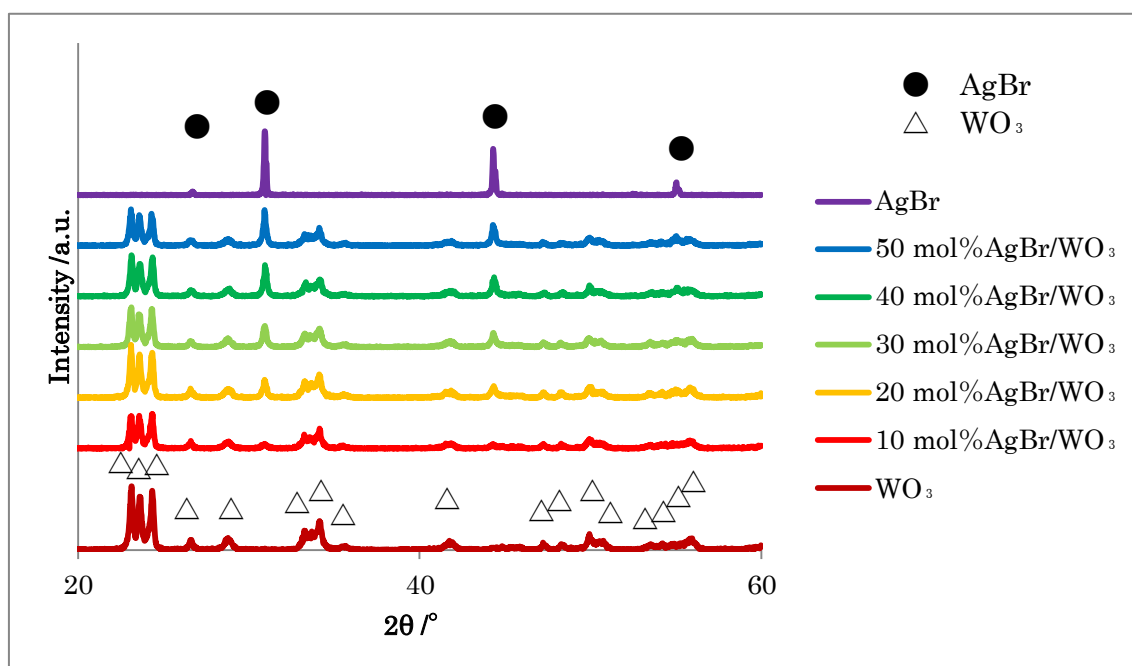


Fig. 3-3-2. XRD patterns.

Table 3-3-2-1. Crystal sizes

Catalyst	Crystal size(Å)	
	WO ₃	AgBr
AgBr		687
50 mol%AgBr/WO ₃	471	377
40 mol%AgBr/WO ₃	381	402
30 mol%AgBr/WO ₃	413	372
20 mol%AgBr/WO ₃	503	334
10 mol%AgBr/WO ₃	349	241
WO ₃	378	

Table 3-3-2-2. Lattice constants

Catalyst	a(Å)	b(Å)	c(Å)	α (deg)	β (deg)	γ (deg)
AgBr	5.776	5.776	5.776	90.000	90.000	90.000
WO ₃	7.303	7.536	7.688	90.000	90.881	90.000

Table 3-3-2-3. Lattice constants of JCPDS card

Catalyst	a(Å)	b(Å)	c(Å)	α (deg)	β (deg)	γ (deg)
AgBr	5.775	5.775	5.775	90.000	90.000	90.000
WO ₃	7.306	7.540	7.692	90.000	90.881	90.000

3-3-3 バンドギャップ

AgBr を担持すると分解率が向上したため、担持効果を調べるために拡散反射スペクトルを測定した。Fig. 3-3-3-1 に拡散反射スペクトルをクベルカムシフト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には以下の式を用いた。

$$\alpha h\nu = (h\nu - E_g)^n \quad (1)$$

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = h\nu - E_g \quad (2)$$

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す。 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は $n=1/2$ 、間接遷移の場合は $n=2$ である。WO₃、AgBr/WO₃、AgBr 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(2)より縦軸に $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 、横軸に $h\nu$ をとりプロットした。WO₃ と AgBr/WO₃ の曲線を Fig. 3-3-3-2 に示し、AgBr の曲線を Fig. 3-3-3-3 に示した。この曲線の漸近線と x 軸との交点からバンドギャップを導いた。

WO₃、AgBr/WO₃ のバンドギャップは約 2.5 eV であった。WO₃ のバンドギャップは 2.5 eV なので AgBr を担持してもあまり変化がないことがわかった。また、AgBr のバンドギャップも約 2.5 eV であった。なお、AgBr の吸収最大波長は 359.5 nm で、吸収最小波長は 487 nm であった。また、AgBr/WO₃ の吸収最大波長は約 290 nm で、吸収最小波長は約 500 nm であった。

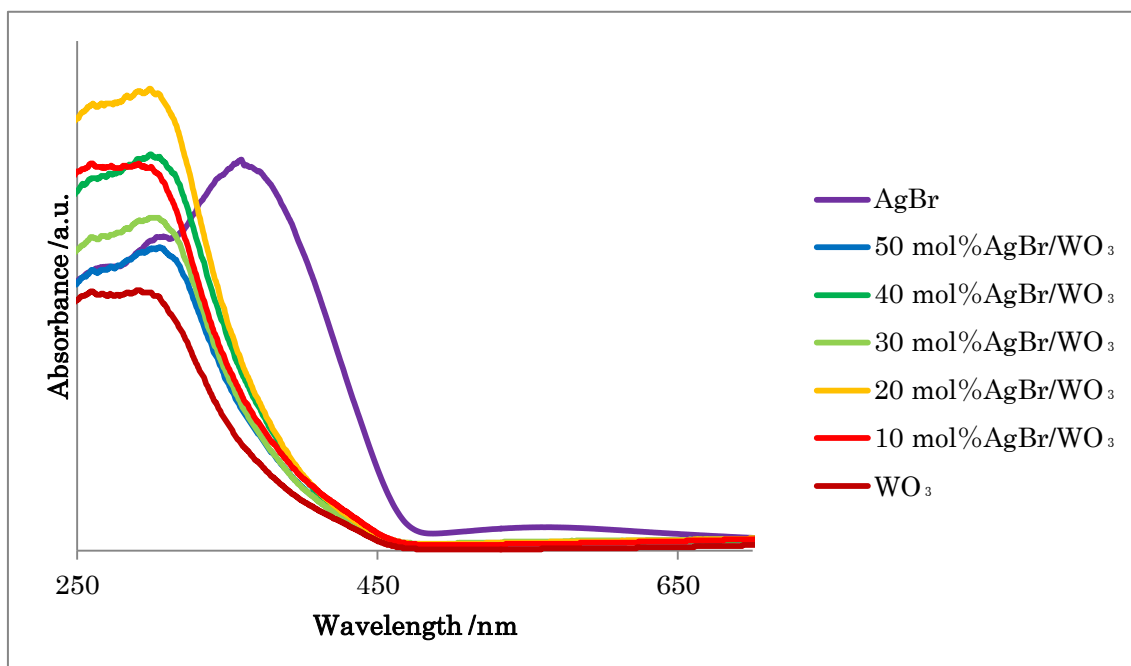


Fig. 3-3-3-1. UV-Vis absorption spectra.

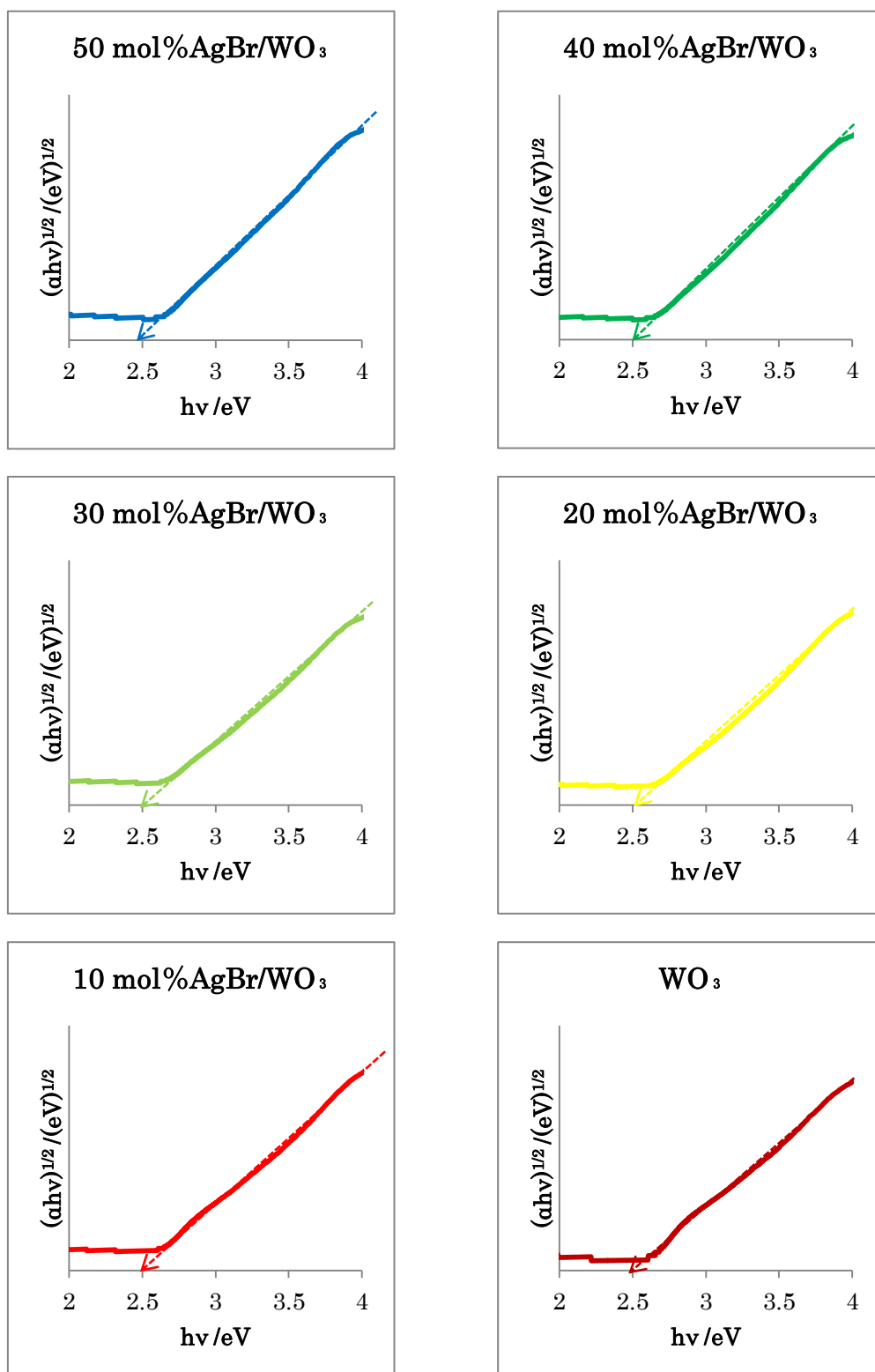


Fig. 3-3-3-2. Plots of $(\alpha h\nu)^{1/2}$ versus $h\nu$.

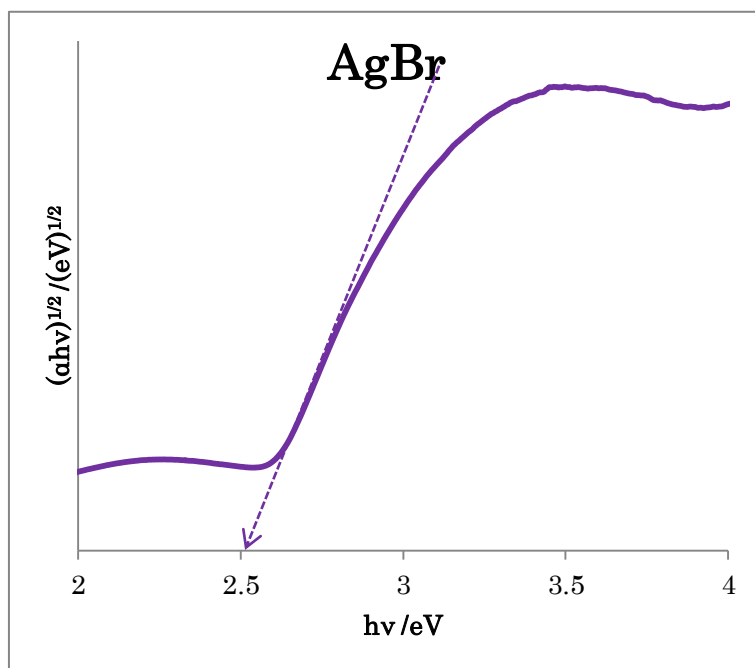


Fig. 3-3-3-3. Plot of $(\alpha h\nu)^{1/2}$ versus $h\nu$.

第4章 AgBr/WO₃ ナノプレートの開発

4-1 AgBr/WO₃ ナノプレートの 2-ナフトールの分解率の時間変化

さらに、WO₃の構造を制御することにより、光触媒活性の向上を試みた。

Fig. 4-1-1 に 30 mol%AgBr/WO₃ ナノプレート、30 mol%AgBr/WO₃ と同様の比率になるように WO₃ ナノプレートと作製した AgBr を物理的に混合した AgBr+WO₃ ナノプレート、WO₃ ナノプレートの分解率を示す。比較として、30 mol%AgBr/WO₃、AgBr+WO₃、WO₃を示す。第3章で 30 mol%が最適な AgBr の担持量もしくは配合比であったため、30 mol%とした。

すべての触媒で吸着はほとんどなかった。30 mol%AgBr/WO₃は、WO₃の構造をナノプレートとすることで、分解率が向上した。これは、構造制御することで粒子の表面積が増加したためと考えられる。WO₃ ナノプレート単独では分解率の向上がほとんどなかった。これは、表面積が増加しても WO₃ ナノプレート内での電子正孔対の再結合が減らなかったためと考えられる。AgBr+WO₃ は構造をナノプレートとすることで分解率が減少した。

また、Fig. 4-1-2 に 30 mol%AgBr/WO₃ ナノプレートと市販の可視光応答型 TiO₂ である N-TiO₂ の分解率の比較を示す。30 mol%AgBr/WO₃ ナノプレートは N-TiO₂ よりも光触媒活性が高かった。

Table 4-1. Experimental conditions

2-Naphthol	10 ppm
Sample volume	30 ml
Catalyst dosage	30 mg
Wavelength	400 nm λ <math><750\text{ nm}</math>
Filter	Mixed cellulose ester (pore size 0.45 μm)

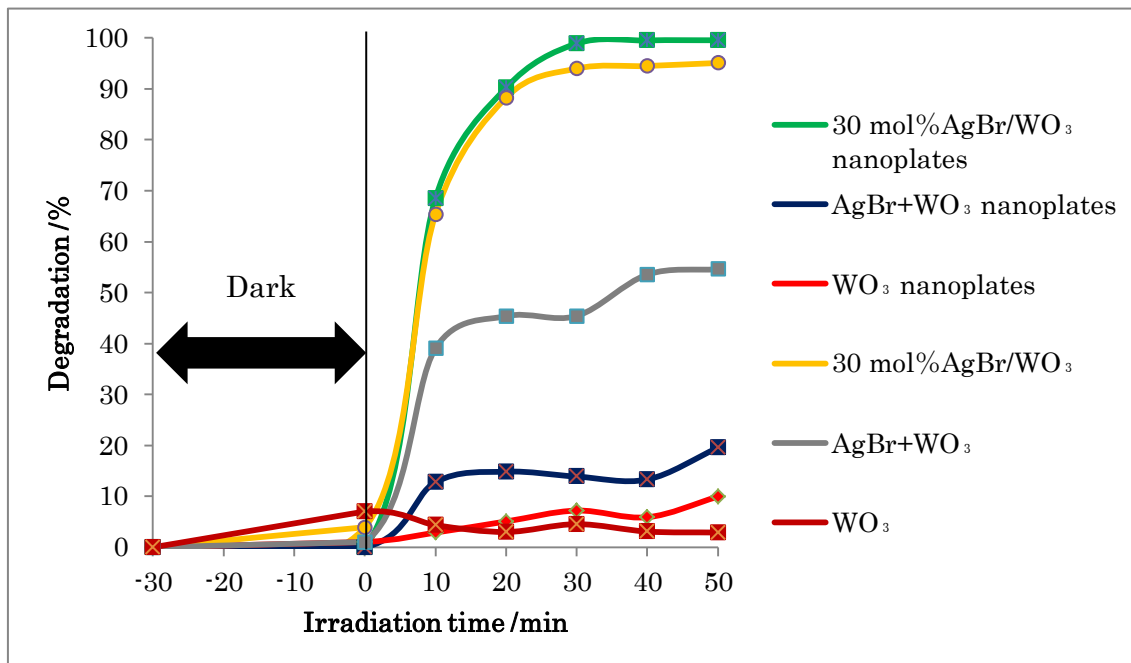


Fig. 4-1-1. Effect of irradiation time.

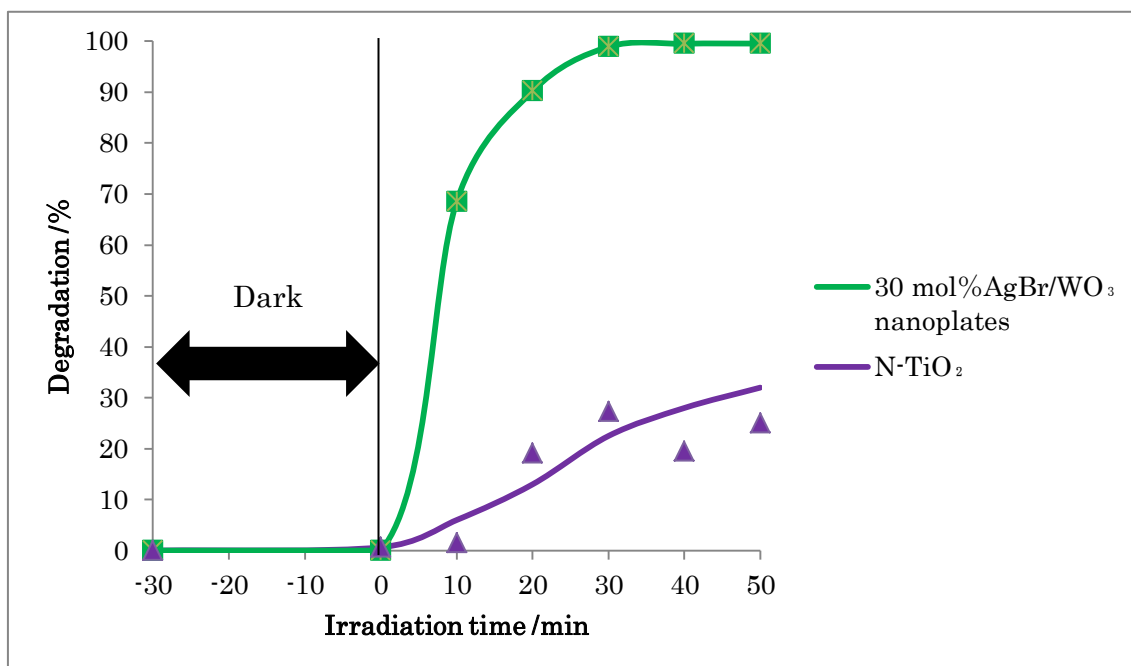


Fig. 4-1-2. Effect of irradiation time.

4-2 AgBr/WO₃ ナノプレートのキャラクタリゼーション

4-2-1 SEM 画像

WO₃ ナノプレートの構造を調べるために SEM 観察を行った。Fig. 4-2-1-1 に調製時に焼成しなかった WO₃ ナノプレートと焼成を行った後の WO₃ ナノプレートの SEM 画像を示す。これから、焼成を行うことでナノプレートは薄くなり横に広がったため、平たくなることがわかった。

Fig. 4-2-1-2 に WO₃ ナノプレート、30 mol%AgBr/WO₃ ナノプレート、AgBr+WO₃、30 分の光触媒分解実験を行った後の 30 mol%AgBr/WO₃ ナノプレート(使用后 30 mol%AgBr/WO₃ ナノプレート)の SEM 画像を示す。WO₃ ナノプレートに AgBr を担持しても WO₃ の形態は変化せず、光照射後も変化はなかった。また、AgBr ナノ粒子は WO₃ の表面に堆積していた。

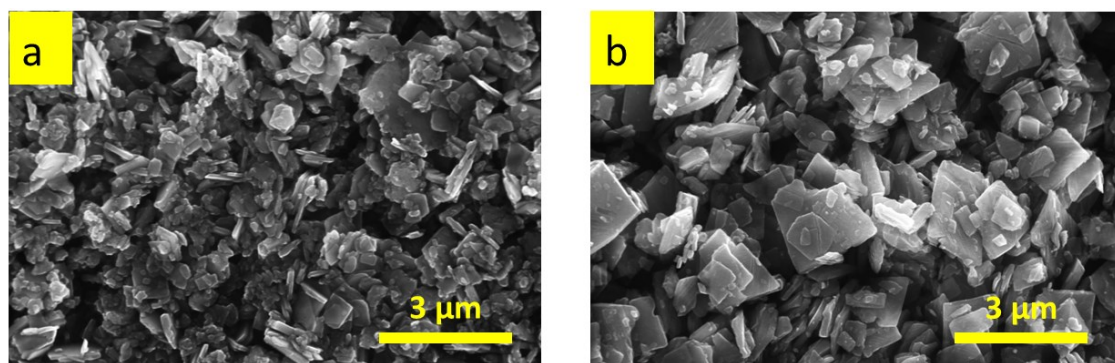


Fig. 4-2-1-1. SEM images of WO₃ nanoplates (a) before calcination and (b) after calcination.

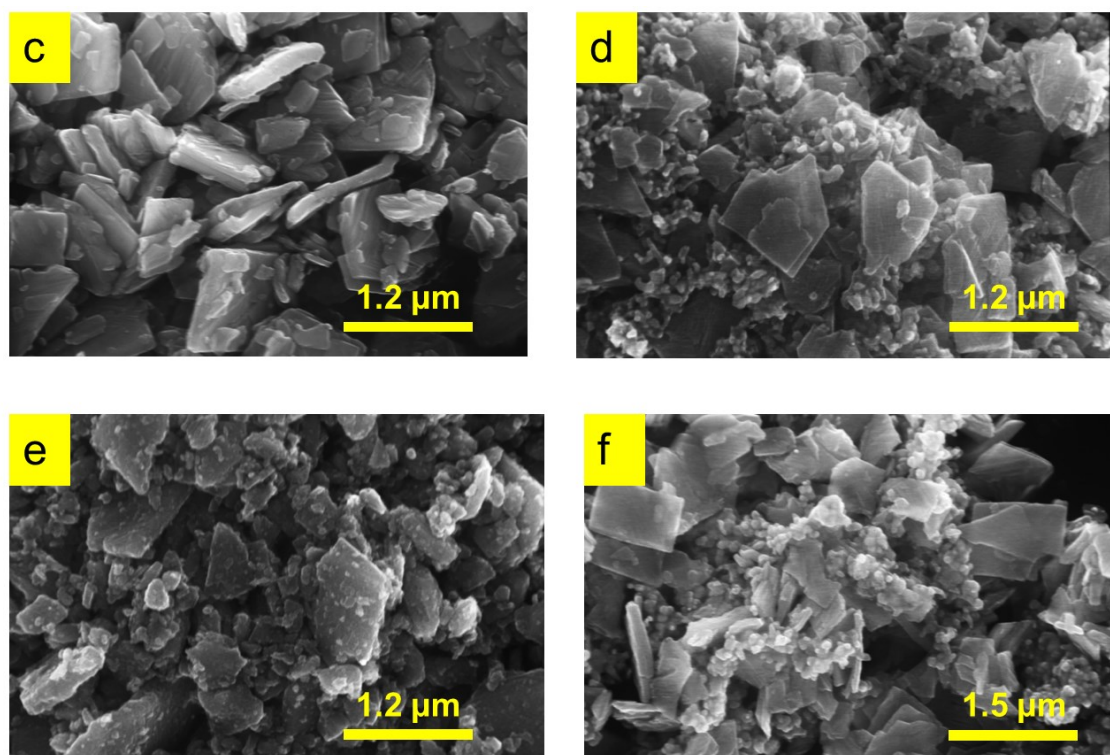


Fig. 4-2-1-2. SEM images of (c) WO₃ nanoplates, (d) 30 mol% AgBr/WO₃ nanoplates, (e) AgBr+WO₃ nanoplates and (f) used 30 mol% AgBr/WO₃ nanoplates.

4-2-2 XRD 測定

調製した 30 mol%AgBr/WO₃ ナノプレートの同定を行うために、粉末 X 線回折を測定した。Fig. 4-2-2 に WO₃ ナノプレート、30 mol%AgBr/WO₃ ナノプレート、使用後 30 mol%AgBr/WO₃ ナノプレートの XRD 回折パターンを示す。回折パターンは単斜晶の WO₃ と (PDF カード番号: 01-072-0677)、面心立方構造の AgBr を示した (PDF カード番号: 01-079-0149)。また、AgBr を担持しても WO₃ の構造に変化はなく、30 mol% AgBr/WO₃ ナノプレートには AgBr と WO₃ が共存していることがわかった。使用後 30 mol%AgBr/WO₃ ナノプレートも回折パターンに変化はなかった。なお、単斜晶の WO₃ と面心立方構造の AgBr 以外の不純物ピークは観測されなかった。また、Ag のピークも観測できなかった。これは、Ag の析出量が微量であるため粉末 X 線回折で観察できなかったと考えられる。

Table 4-2-2-1 に結晶サイズを示す。WO₃ ナノプレートは ALDRICH-WO₃ よりも結晶サイズが減少したが、担持された AgBr の結晶サイズはあまり変化がなかった。WO₃ の結晶サイズの減少により比表面積が大きくなり、分解率が向上したと考えられる。

Table 4-2-2-2 に格子定数の解析結果を示す。WO₃ ナノプレートも AgBr も共に JCPDS カードの値とほぼ一致していた。

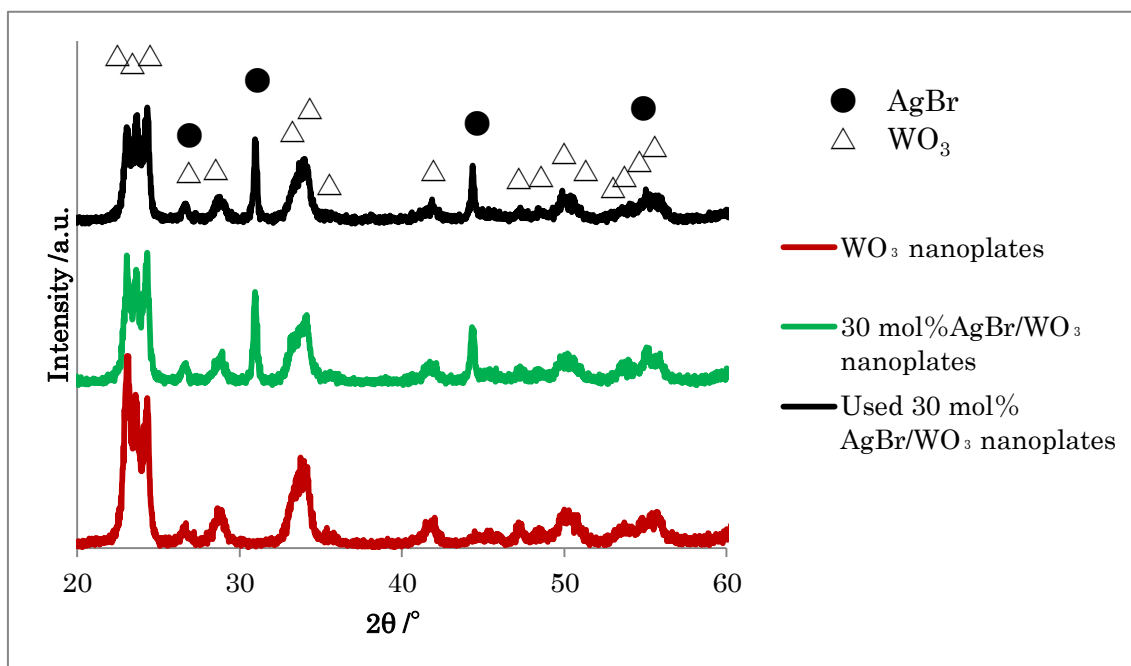


Fig. 4-2-2. XRD patterns.

Table 4-2-2-1. Crystal sizes

Catalyst	Crystal size (Å)	
	WO ₃	AgBr
WO ₃ nanoplates	187	
30 mol% AgBr/WO ₃ nanoplates	173	337
Used 30 mol% AgBr/WO ₃ nanoplates	157	374

Table 4-2-2-2. Lattice constants

Catalyst	a(Å)	b(Å)	c(Å)	α (deg)	β (deg)	γ (deg)
WO ₃ nanoplates	7.340	7.576	7.728	90.000	90.881	90.000

Table 4-2-2-3. Lattice constants of JCPDS card

Catalyst	a(Å)	b(Å)	c(Å)	α (deg)	β (deg)	γ (deg)
WO ₃ nanoplates	7.306	7.540	7.692	90.000	90.881	90.000

4-2-3 バンドギャップ

Fig. 4-2-3-1 に WO_3 ナノプレート、30 mol%AgBr/ WO_3 ナノプレート、使用後 30 mol%AgBr/ WO_3 ナノプレートの拡散反射スペクトルをクベルカムシフト変換した可視紫外吸収スペクトルを示す。バンド間励起は間接遷移であるので、縦軸に $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 、横軸に $h\nu$ をとりプロットした曲線を Fig. 4-2-3-2 に示す。

Fig. 4-2-3-1 において、使用後 30 mol%AgBr/ WO_3 ナノプレートは 550 nm 付近に少しピークが見られる。これは、Ag ナノ粒子の表面プラズモン共鳴に起因すると考えられる。そのため、表面の AgBr から Ag が生成したことがわかる。

Fig. 4-2-3-2 より、使用後 30 mol%AgBr/ WO_3 ナノプレートのバンドギャップは約 2.4 eV で、 WO_3 ナノプレートと 30 mol%AgBr/ WO_3 ナノプレートのバンドギャップは約 2.65 eV であった。30 mol%AgBr/ WO_3 ナノプレートに光照射をするとバンドギャップが小さくなった。 WO_3 の構造をナノプレートとすることで、粒子の時よりもバンドギャップがやや大きくなった。だが、可視光は利用可能なバンドギャップの値であった。

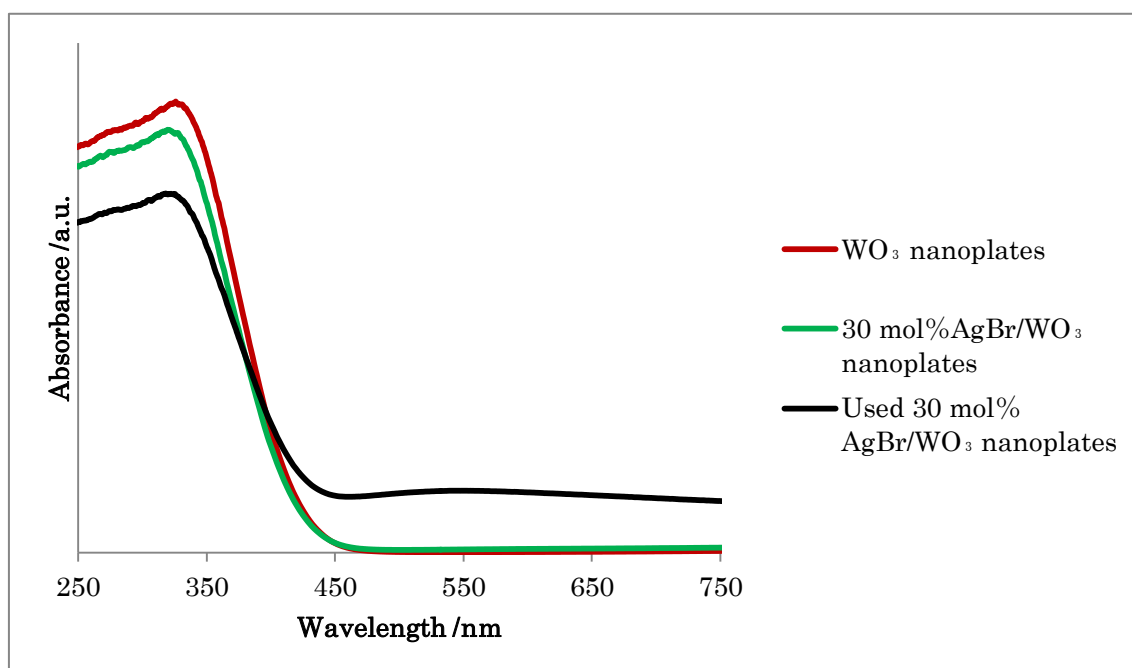


Fig. 4-2-3-1. UV-Vis absorption spectra.

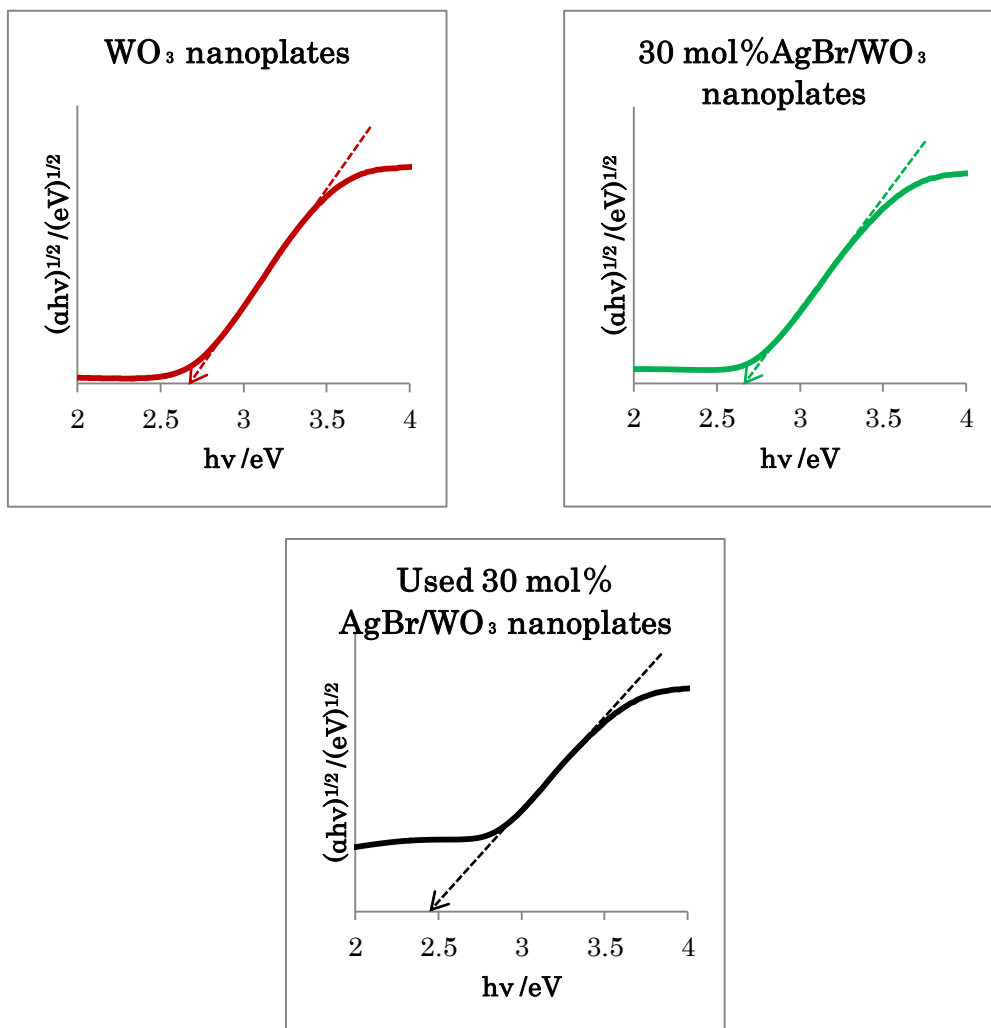


Fig. 4-2-3-2. Plots of $(\alpha h\nu)^{1/2}$ versus $h\nu$.

4-2-4 フォトルミネッセンススペクトル

Fig. 4-2-4 に WO_3 ナノプレート、30 mol%AgBr/ WO_3 ナノプレート、使用後 30 mol% AgBr/ WO_3 ナノプレートのフォトルミネッセンススペクトルを示す。360 nm 付近のピークは光生成したホールと電子の再結合に起因する。また、470 nm 付近のピークは酸化タングステン結晶中の酸素欠損に起因する。

AgBr を担持すると 360 nm 付近のピークが大きくなった。これは、30 mol% AgBr/ WO_3 ナノプレートの AgBr の一部が Ag に変化し Ag/AgBr/ WO_3 ナノプレートに変化したことによって Ag で電子とホールの再結合が起こっていることを示す。

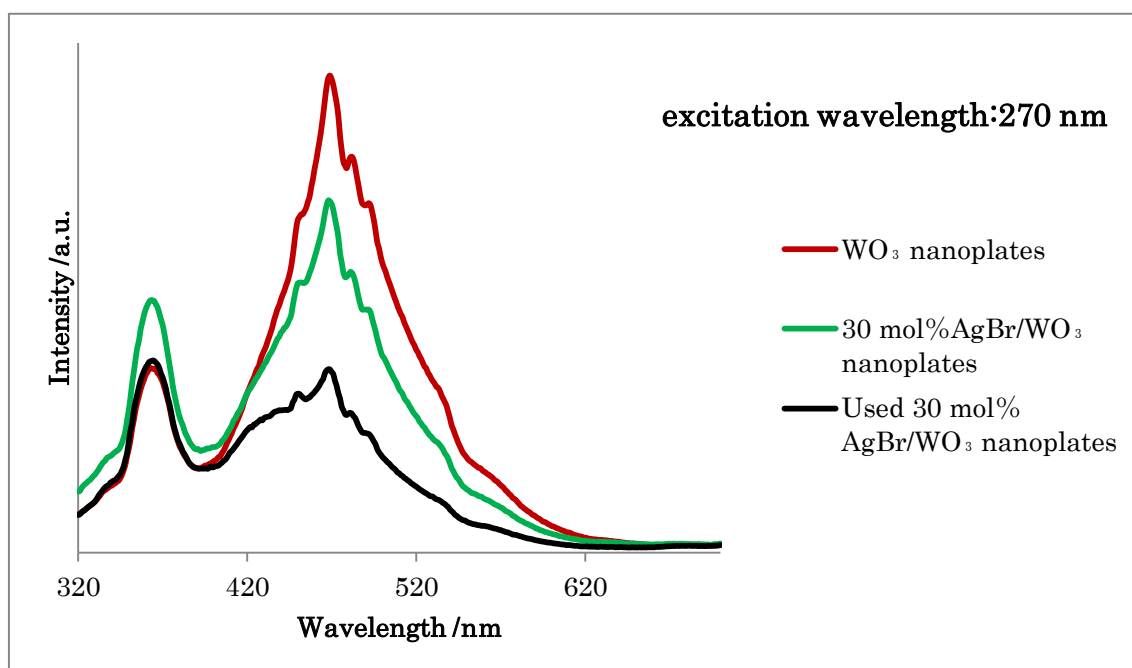


Fig. 4-2-4. Photoluminescence spectra.

4-2-5 XPS スペクトル

担持されている AgBr の価数を調べるために XPS スペクトルを測定した。Fig. 4-2-5-1 と Fig. 4-2-5-2 に 30 mol% AgBr/WO₃ ナノプレートと使用後 30 mol% AgBr/WO₃ ナノプレートの XPS スペクトルをそれぞれ示す。また、Fig. 4-2-5-3～Fig. 4-2-5-10 に高分解能 XPS スペクトルを示す。Ag 3d と W 4f のピークは複数のピークが重なっているため、ピーク分離を行った。黒の実線が測定データ、紫色の破線がベースライン、濃い赤色の破線がスムージングを行った測定データ、赤色と青色の実線はピークを分離した後の波形、緑色の破線は分離後の波形の結合ピークを示す。

Ag 3d の高分解能 XPS スペクトルの青色の実線が Ag⁰ で赤色の実線が Ag⁺ のピークである。これらより、光照射後も Ag⁰ より Ag⁺ の方が多く存在していることがわかる。

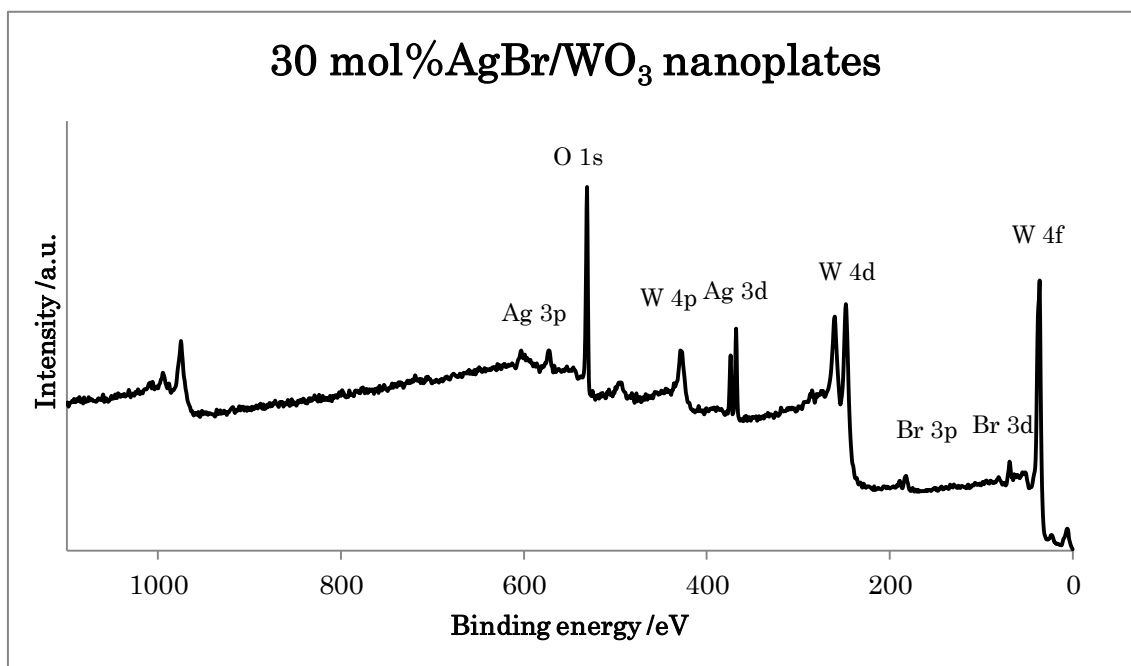


Fig. 4-2-5-1. XPS spectrum of 30 mol%AgBr/WO₃ nanoplates.

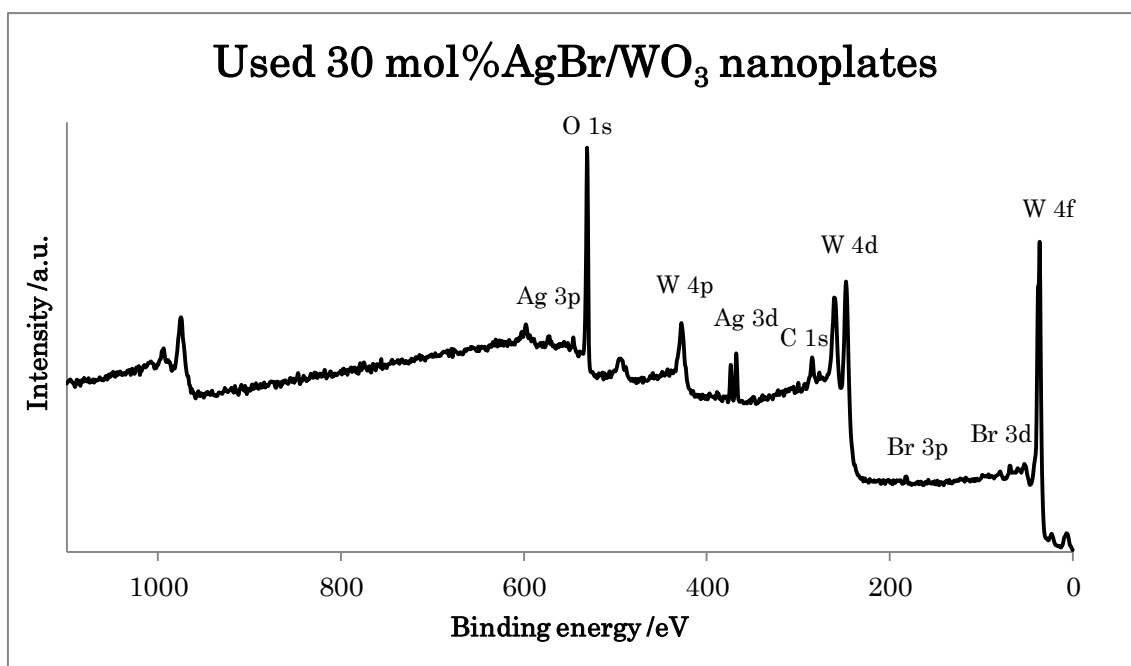


Fig. 4-2-5-2. XPS spectrum of used 30 mol%AgBr/WO₃ nanoplates.

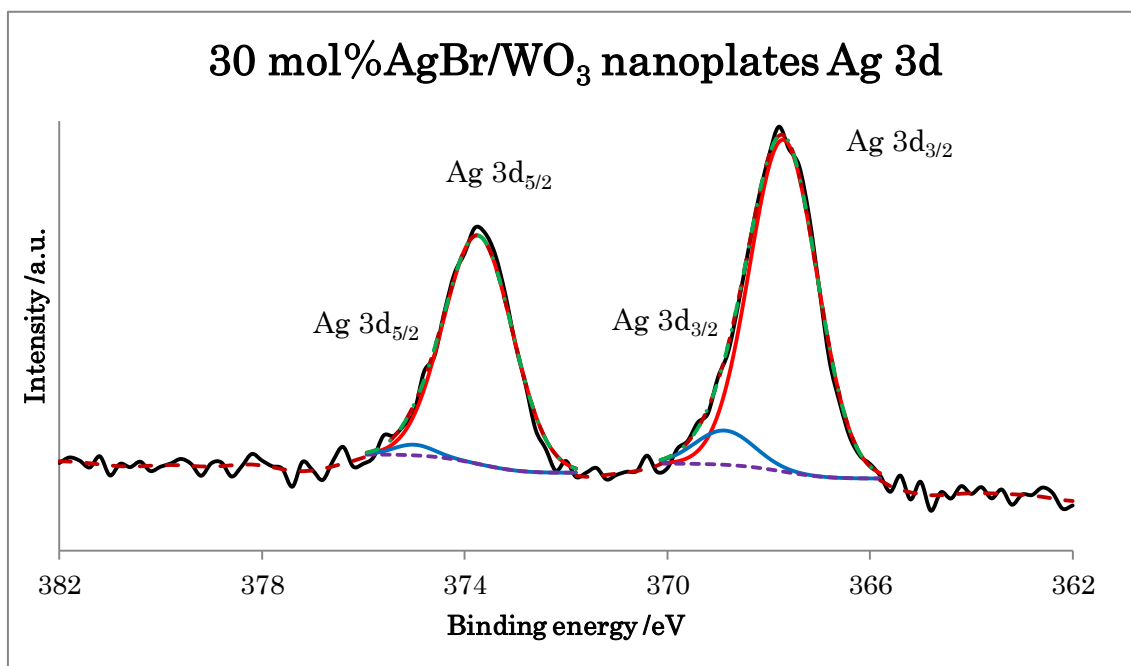


Fig. 4-2-5-3. XPS spectrum of Ag 3d for 30 mol%AgBr/WO₃ nanoplates.

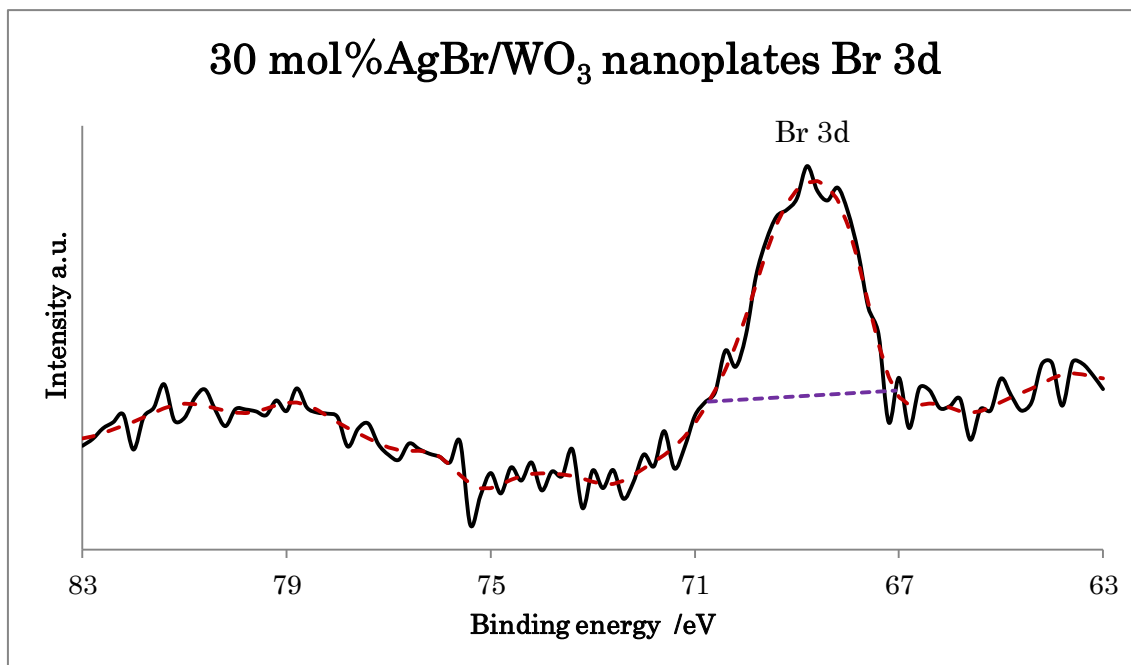


Fig. 4-2-5-4. XPS spectrum of Br 3d for 30 mol%AgBr/WO₃ nanoplates.

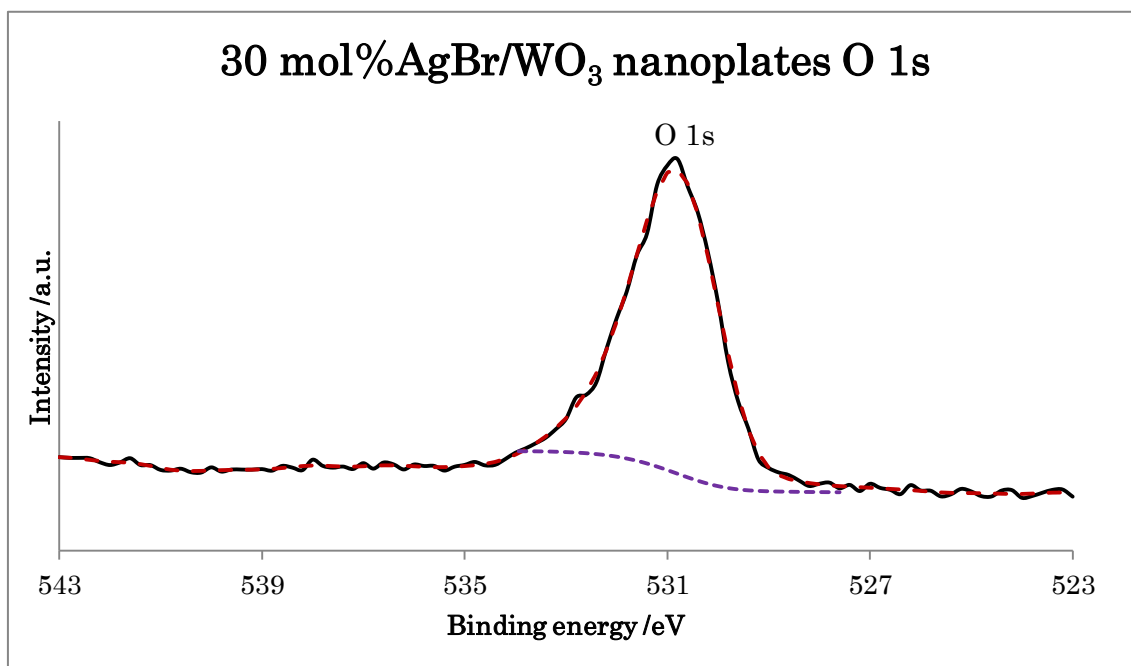


Fig. 4-2-5-5. XPS spectrum of O 1s for 30 mol%AgBr/WO₃ nanoplates.

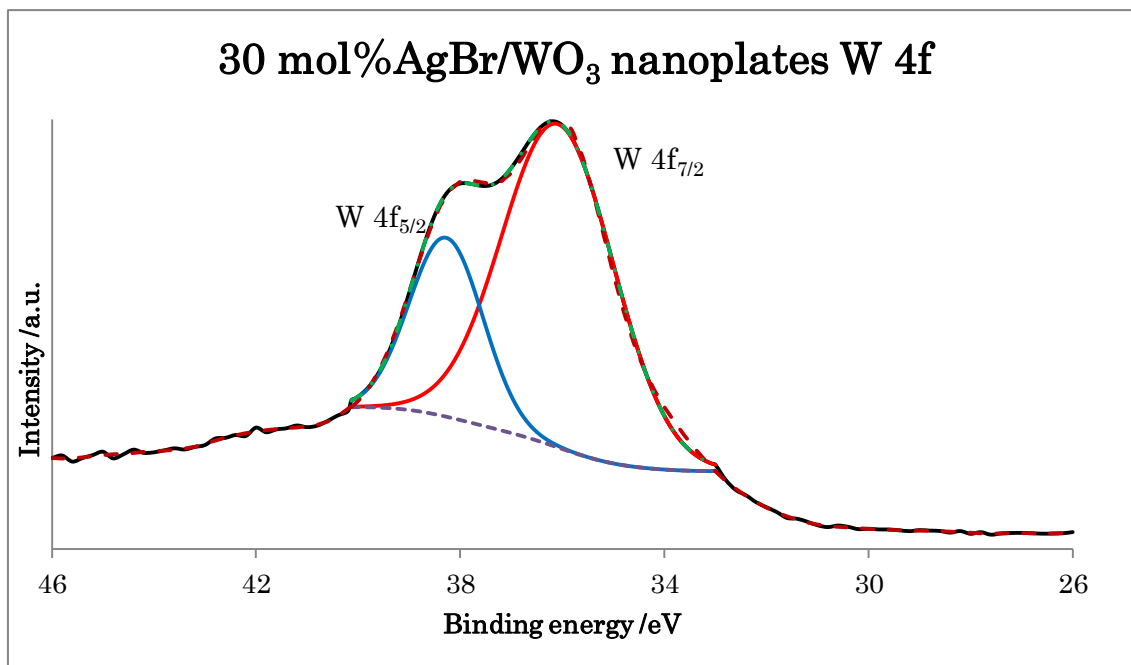


Fig. 4-2-5-6. XPS spectrum of W 4f for 30 mol%AgBr/WO₃ nanoplates.

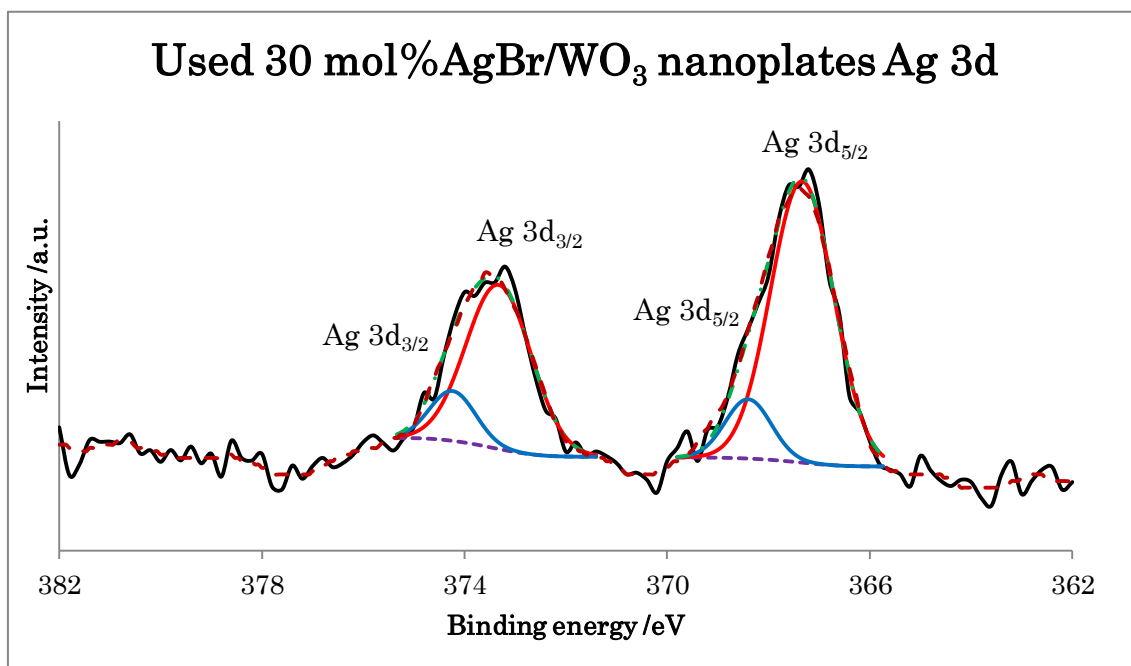


Fig. 4-2-5-7. XPS spectrum of Ag 3d for used 30 mol%AgBr/WO₃ nanoplates.

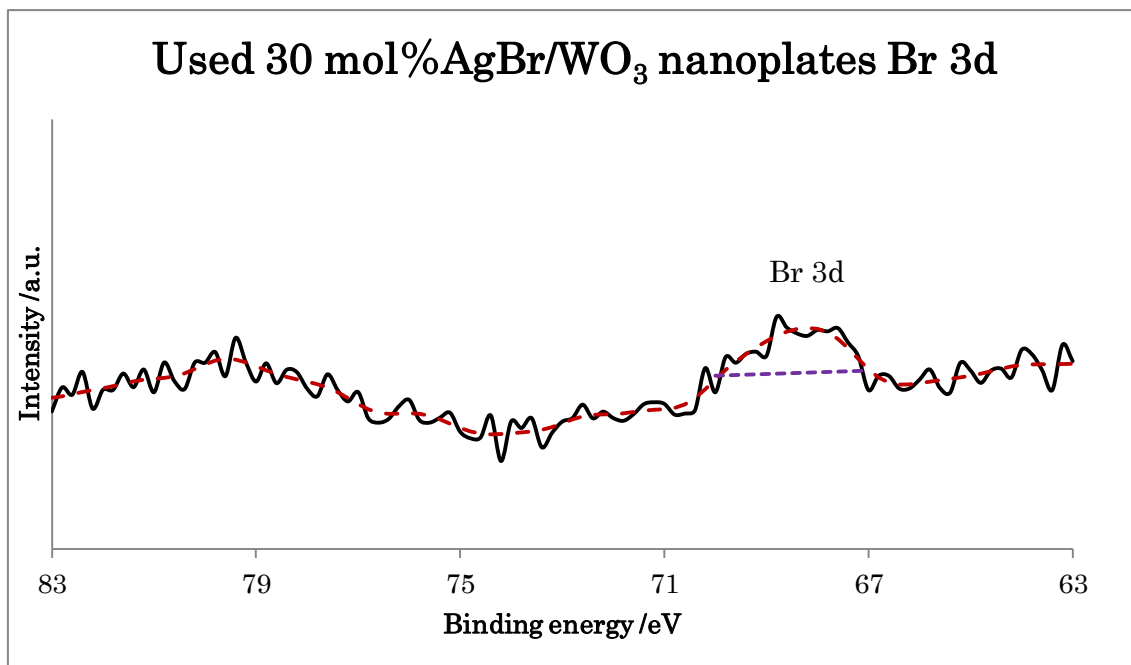


Fig. 4-2-5-8. XPS spectrum of Br 3d for used 30 mol%AgBr/WO₃ nanoplates.

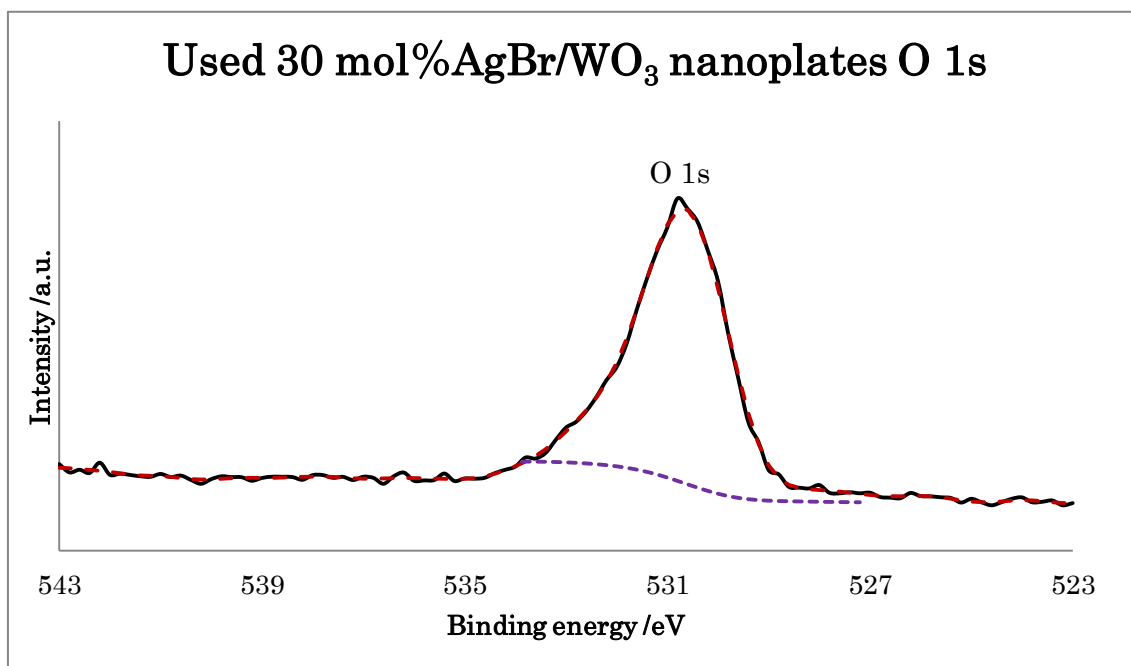


Fig. 4-2-5-9. XPS spectrum of O 1s for used 30 mol%AgBr/WO₃ nanoplates.

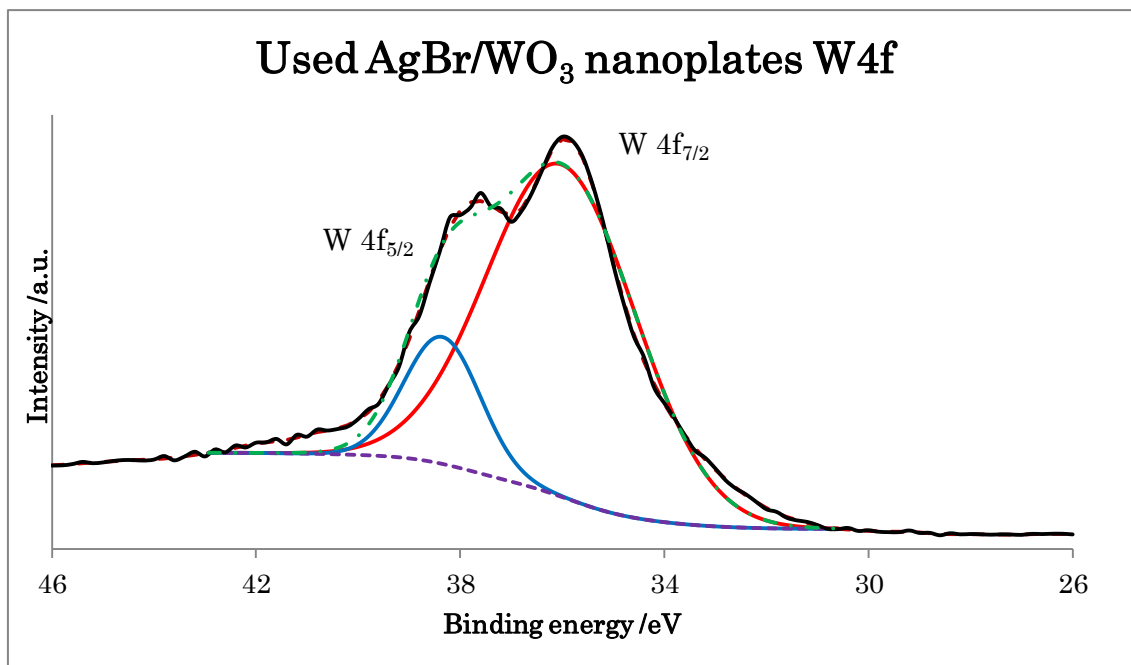


Fig. 4-2-5-10. XPS spectrum of W 4f for used 30 mol%AgBr/WO₃ nanoplates.

4-2-6 FT-IR スペクトル

Fig. 4-2-6 に WO_3 ナノプレート、30 mol%AgBr/ WO_3 ナノプレート、使用後 30 mol% AgBr/ WO_3 ナノプレートの FT-IR スペクトルを示す。約 940 cm^{-1} の吸収帯は W=O 伸縮に起因すると考えられ、 830 cm^{-1} と 750 cm^{-1} の吸収帯は O-W-O 伸縮振動に起因すると考えられる[6]。すべての試料で FT-IR スペクトルにあまり変化は見られなかった。これから、AgBr の担持や光照射を行っても、 WO_3 ナノプレートは WO_3 分子のままであることがわかる。

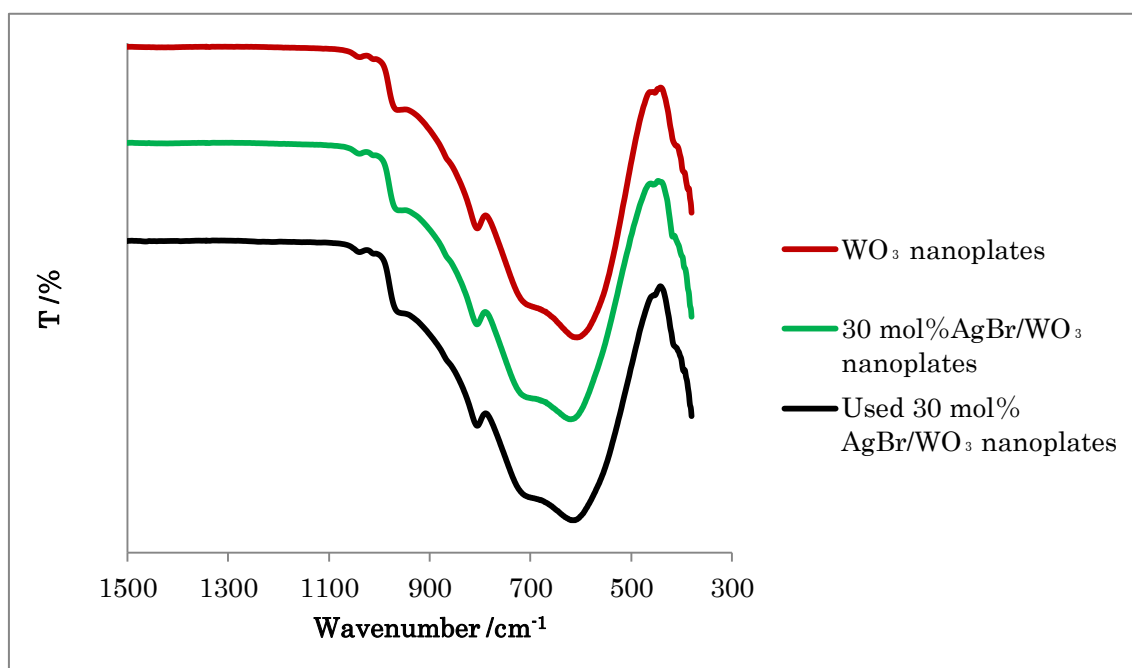


Fig. 4-2-6. FT-IR spectra.

4-3 捕捉剤の影響

10 ppm の 2-ナフトール溶液に捕捉剤を加えて光触媒活性を調べた。捕捉剤は、ホール(h^+)、ヒドロキシルラジカル($\cdot OH$)、スーパーオキシドアニオンラジカル($\cdot O_2^-$)を捕捉する働きがある。しゅう酸アンモニウムがホール、*t*-ブチルアルコールがヒドロキシルラジカル、*p*-ベンゾキノンがスーパーオキシドアニオンラジカルをそれぞれ捕捉する。

Table 4-3-1 に実験条件を示す。10 ppm の 2-ナフトール溶液 30 mL に捕捉剤であるしゅう酸アンモニウムが 10 mM となるように加え、30 mol%AgBr/WO₃ ナノプレート 30 mg を加えて、可視光を照射することで分解率を調べた。捕捉剤を *t*-ブチルアルコール(0.1 M)、*t*-ブチルアルコール(1 M)、*p*-ベンゾキノン(10 mM)に変えた場合もそれぞれ分解実験を行った。

しゅう酸アンモニウム 10 mM を加えても分解率はほとんど変化がなかった。*p*-ベンゾキノン(10 mM)を加えた場合は大幅な分解率の減少があり、*t*-ブチルアルコール(0.1 M)を加えた場合は分解率がやや減少した。なお、*t*-ブチルアルコール(0.1 M)を加えた場合は分解率の減少が少なく捕捉剤の添加が不十分である可能性が考えられたため、*t*-ブチルアルコールを 1 M とした実験も行ったが分解率には変化がなかったため、添加量は 0.1 M でも十分であったと判断した。

これらの結果から、有機化合物の分解にホールは関与しておらず、ヒドロキシルラジカルとスーパーオキシドアニオンラジカルが関与していると考えられる。*p*-ベンゾキノン(10 mM)を加えた場合に分解率が大幅に減少したため、主に AgBr で有機化合物の分解反応が起こっていると考えられる。

Table 4-3-1. Experimental conditions

2-Naphthol	10 ppm
Sample volume	30 ml
Catalyst dosage	30 mg
Wavelength	400 nm $<\lambda<$ 750 nm
Filter	Mixed cellulose ester (pore size 0.45 μ m)
Scavenger dosage	Ammonium oxalate (10 mM) t-Butyl alcohol (0.1 M) t-Butyl alcohol (1 M) p-Benzoquinone (10 mM)

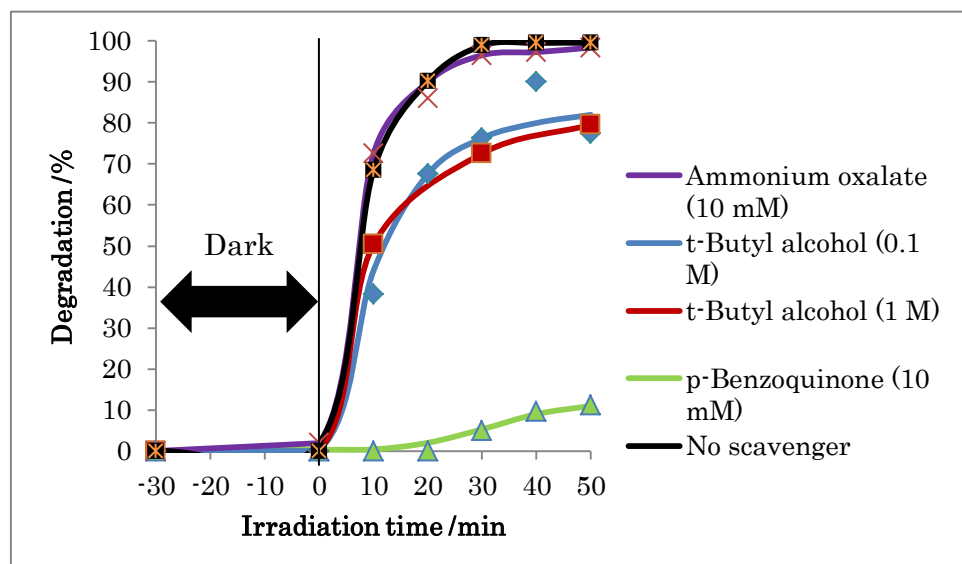


Fig. 4-3-1. Effect of scavenger.

また、クマリンによるヒドロキシラジカルの検出を行った。1 mM のクマリン溶液 30 mL に 30 mol%AgBr/WO₃ ナノプレート 30 mg を加えて、可視光を照射した。照射後、ろ過をして光触媒を取り除いた。分光蛍光光度計を用いて、クマリンの蛍光発光を調べた。

Fig. 4-3-2 に光照射時間の異なるクマリン溶液の蛍光強度を示す。クマリンはヒドロキシラジカルと反応して 7-ヒドロキシクマリンになる。7-ヒドロキシクマリンは蛍光を発するため、蛍光強度からヒドロキシラジカルの検出ができる。

光照射時間とともに蛍光強度は増加した。蛍光強度が弱いので、有機化合物の分解においてヒドロキシラジカルはあまり使われていないと考えられる。この結果は捕捉剤として t-ブチルアルコールを加えた時の結果と一致する。

Table 4-3-2. Experimental conditions

Coumalin	1 mM
Sample volume	30 ml
Catalyst dosage	30 mg
Wavelength	400 nm λ <math><750</math> nm
Filter	Mixed cellulose ester (pore size 0.45 μm)

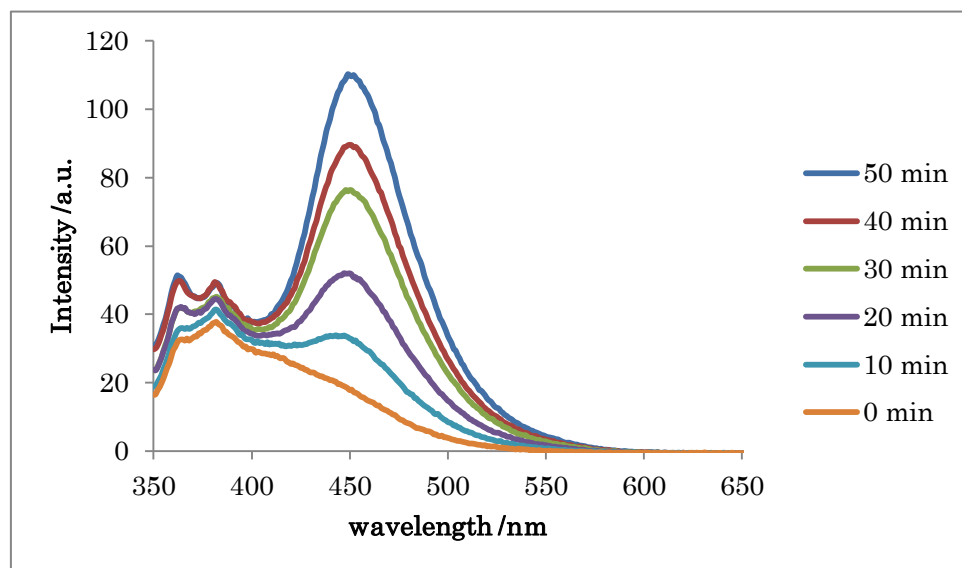


Fig. 4-3-2. PL spectra of coumarin · OH adduct.

4-4 2-ナフトールの無機化

溶液中の有機炭素濃度の指標である TOC(全有機体炭素)の時間変化を調べた。実験条件は光触媒分解の時と同じで行ったが、ろ過に用いるフィルターは PTFE 素材のものをを用いた。TOC は全有機体炭素計を用いて調べた。Fig. 4-4 に光照射時間による TOC の減少を示す。比較のために、市販の可視光応答型 TiO_2 である N- TiO_2 を用いた。TOC 量は照射時間と共に減少していき、30 mol%AgBr/ WO_3 ナノプレートは N- TiO_2 よりも早く 2-ナフトールを無機化することができ、30 分の照射後に約 80 %の 2-ナフトールを無機化することができた。

Table.4-4. Experimental conditions

2-Naphthol	10 ppm
Sample volume	30 ml
Catalyst dosage	30 mg
Wavelength	400 nm λ <math><750</math> nm
Filter	PTFE (pore size 0.20 μm)

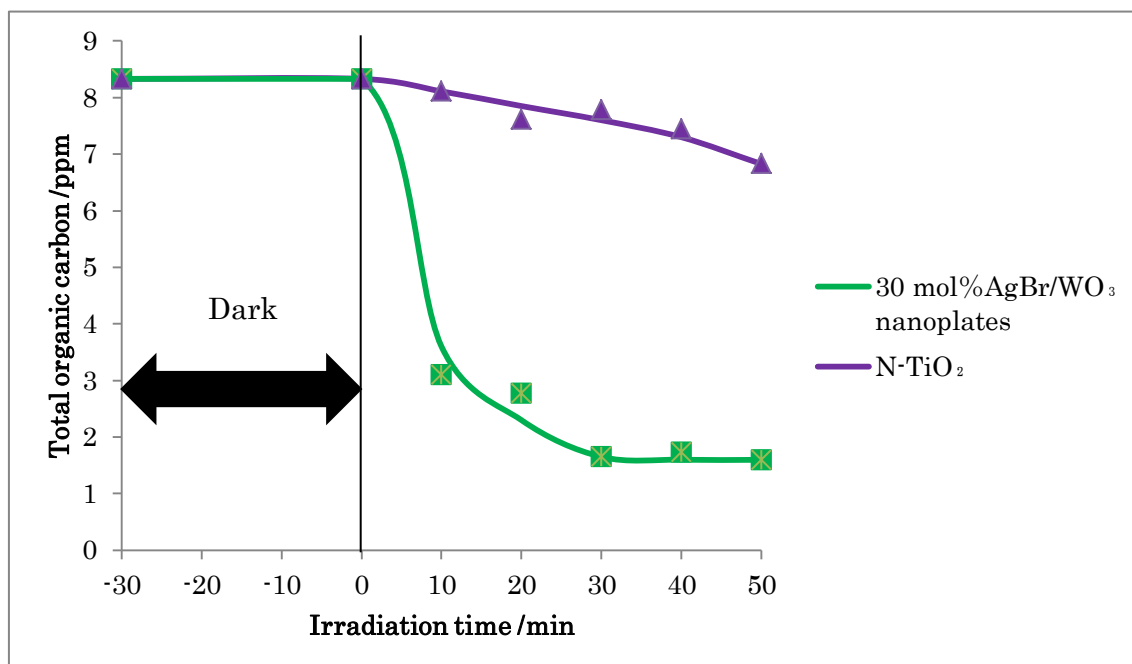
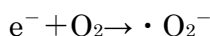
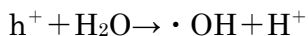
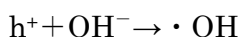
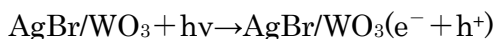


Fig. 4-4. TOC.

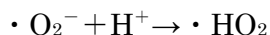
4-5 光触媒分解機構

光触媒による有機化合物の分解メカニズムを Fig. 4-5 で説明する。AgBr/WO₃にバンドギャップ以上の光が照射されると、AgBr と WO₃ は同時に価電子帯(VB)の電子が伝導体(CB)に励起して、価電子帯にはホールを形成する。また、AgBr/WO₃系は光生成電子によって容易に Ag/AgBr/ WO₃系となる。Ag のフェルミ準位は WO₃の CB より貴側にあるため、WO₃光触媒の光生成電子は Ag ナノ粒子に移動する。また、Ag のフェルミ準位は AgBr の VB より卑側にあるため、AgBr のホールも Ag ナノ粒子に移動する。そして、Ag ナノ粒子では電子とホールが再結合する。結果として、Ag ナノ粒子は AgBr 中と WO₃ 中での電子とホールの再結合を防ぐ働きをする。これにより、AgBr の伝導体で生成した電子が吸着酸素と還元反応をして酸化力の弱いスーパーオキシドアニオンラジカルになる。このスーパーオキシドアニオンラジカルが有機分子を分解する。WO₃ の価電子帯で生成したホールは水中の水酸化物イオンをヒドロキシルラジカルに酸化する。このヒドロキシルラジカルはとても強い酸化剤であるため有機分子を分解する。

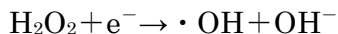
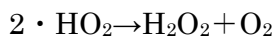
以上より、AgBr/WO₃の分解反応は次のようなものが考えられる。



一部のスーパーオキシドアニオンラジカルとプロトンが反応して、ヒドロペルオキシルラジカルが生成する。



さらに、2つのヒドロペルオキシルラジカルが反応して、過酸化水素と酸素が生成する。過酸化水素と電子が反応してヒドロキシルラジカルと水酸化物イオンが生成する。



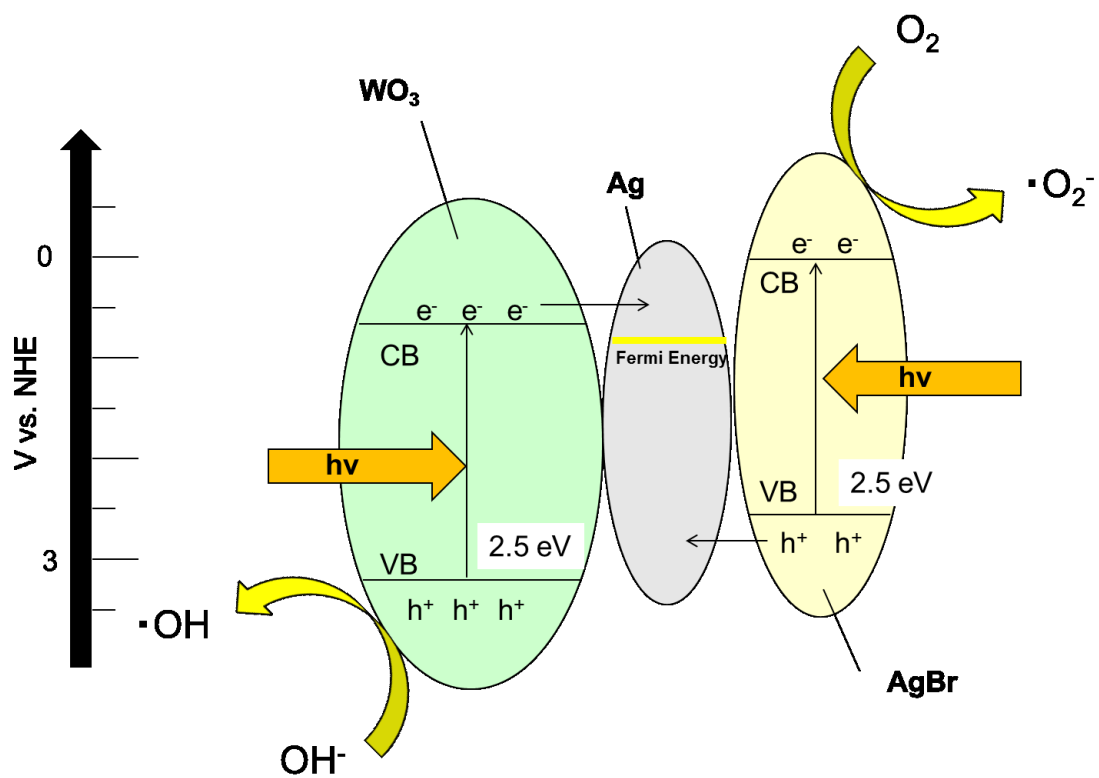


Fig. 4-5. Photocatalytic mechanism.

第5章 結論

- AgBr を WO_3 に担持することで光触媒活性は飛躍的に向上した。
- AgBr の最適な担持量は 30 mol% であった。
- 30 mol%AgBr/ WO_3 は 30 分での 2-ナフトールの分解率が約 95 % であった。
- 沈着沈殿法で作製した 30 mol%AgBr/ WO_3 は ALDRICH- WO_3 や AgBr よりも早く 2-ナフトールを分解することができ、分解率は ALDRICH- WO_3 と AgBr の和よりも大きかった。
- また、 WO_3 をナノプレート構造とすることで、2-ナフトールをほぼ 100 % 分解することができた。
- 30 mol%AgBr/ WO_3 ナノプレートは 30 分の光照射後で約 80 % の 2-ナフトールを無機化することができた。
- したがって、本研究で開発した AgBr/ WO_3 光触媒は今後、可視光照射下で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] 図解 光触媒のすべて
監修 橋本和仁 藤島昭 2004.12.1
- [2] Preparation and photocatalytic activity of Mo-doped WO_3 nanowires
Xu Chun Song, E Yang, Gang Lin, Yong Zhang, Zhi Sheng Liu, Hai Fang Chen,
Ying Wang
J Nanopart Res (2010) 12:2813–2819
- [3] Facile synthesis and photocatalytic activity of hierarchical WO_3 core-shell microspheres
Liang Zhang, Xincun Tang, Zhouguang Lu, Zhimin Wang, Lianxing Li, Yuanhua Xiao
Applied Surface Science 258 (2011) 1719– 1724
- [4] Synthesis, characterization and photocatalytic activity of $\text{AgBr}/\text{H}_2\text{WO}_4$ composite photocatalyst
Jing Cao, Bangde Luo, Haili Lin, Shifu Chen
Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 344 (2011) 138– 144
- [5] Ag-AgCl/ WO_3 hollow sphere with flower-like structure and superior visible photocatalytic activity
Bowen Ma, Jianfeng Guo, Wei-Lin Dai, Kangnian Fan
Applied Catalysis B: Environmental 123– 124 (2012) 193– 199
- [6] Preparation of novel $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$ photocatalysts and their activities under visible light irradiation
Guo-Hua He, Can-Jian Liang, Yu-Da Ou, Dan-Ni Liu, Yue-Ping Fang, Yue-Hua Xu
Materials Research Bulletin 48 (2013) 2244–2249
- [7] Microwave assisted hydrothermal synthesis of Ag/AgCl/ WO_3 photocatalyst and its photocatalytic activity under simulated solar light
Rajesh Adhikari, Gobinda Gyawali, Tohru Sekino, Soo Wahn Lee
Journal of Solid State Chemistry 197 (2013) 560–565
- [8] Preparation of platinum-loaded cubic tungsten oxide: A highly efficient visible light-driven photocatalyst
Zhanglian Xu ,Isao Tabata ,Kazumasa Hirogaki ,Kenji Hisada ,Tao Wang ,Sheng Wang ,Teruo Hori
Materials letters 65 (2011) 1252-1256

- [9] イラスト・図解 光触媒のしくみがわかる本
著者 大谷文明 H15.10.25
- [10] Photocatalytic activity of novel AgBr/WO₃ composite photocatalyst under visible light irradiation for methyl orange degradation
Jing Cao, Bangde Luo, Haili Lin, Shifu Chen
Journal of Hazardous Materials 190 (2011) 700–706
- [11] Glucose-mediated hydrothermal synthesis and gas sensing characteristics of WO₃ hollow microspheres
Choong-Yong Lee, Sun-Jung Kim, In-Sung Hwang, Jong-Heun Lee
Sensors and Actuators B 142 (2009) 236-242

論文目録

- [1] 『WO₃ ナノプレートの調製とその光触媒活性』 坂 直幸・勝又 英之・鈴木 透・金子 聡 「分析中部・ゆめ 21」若手交流会・第 13 回高山フォーラム要旨集 ポスター番号 P6
- [2] 『AgBr 担持 WO₃ の調製とその光触媒活性』 坂 直幸・勝又 英之・鈴木 透・金子 聡 第 44 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会 講演予稿集 p.187
- [3] 『Facile synthesis of AgBr/WO₃ with enhanced photocatalytic activity』 Naoyuki Saka, Hideyuki Katsumata, Tohru Suzuki and Satoshi Kaneco The 3rd International Symposium for Sustainability by Engineering at MIU [IS²EMU 2013] 講演番号 FO-3
- [4] 『中空球酸化タンゲステンのワンポット合成法とその光触媒活性』 坂 直幸・勝又 英之・鈴木 透・金子 聡 第 43 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会 講演予稿集 p.59
- [5] 『Photocatalytic degradation of 2-naphthol by WO₃ hollow sphere』 Naoyuki Saka, Hideyuki Katsumata, Tohru Suzuki and Satoshi Kaneco The 2nd International Symposium for Sustainability by Engineering at MIU (IS²EMU 2012) p.411
- [6] 『中空球酸化タンゲステンによる 2-ナフトールの光触媒分解』 坂 直幸・勝又 英之・鈴木 透・金子 聡 第 31 回分析化学中部夏期セミナー ポスター番号 P38

謝辞

本研究を進めるにあたり、終始適切な助言と様々な御指導をして頂きました金子聡教授、太田清久名誉教授、勝又英之助教、鈴木透助教、中口敏技術専門員の諸先生方には多大な御協力をいただき心から感謝いたします。そして、研究活動において様々な知識をくださった岡野賢治様、アマド先生、パラマシバン先生、サマド先生に感謝申し上げます。

また、実験や研究に対して助言をしていただき、公私ともにお世話になった諸先輩方、3年間を同じ研究室で過ごし助け合い苦楽を共にした諸同輩達、ともに研究をすることでいろいろな刺激を与えてくれた諸後輩達に深く感謝します。最後に学生生活を送るにあたり、ご支援してくださった家族に深く感謝いたします。