



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Studies on multielectron-transfer mechanism in photocatalytic oxygen reduction by flake ball-shaped bismuth-tungstate particles [an abstract of entire text]
Author(s)	堀, 晴菜
Description	この博士論文全文の閲覧方法については、以下のサイトをご参照ください。 https://www.lib.hokudai.ac.jp/dissertations/copy-guides/
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(環境科学)
Dissertation Number	甲第12948号
Issue Date	2017-12-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/68187
Type	doctoral thesis
File Information	Haruna_Hori_summary.pdf



学位論文要約

博士（環境科学） 氏名 堀晴菜

学位論文題名

Studies on multielectron-transfer mechanism in photocatalytic oxygen reduction
by flake ball-shaped bismuth-tungstate particles

（フレークボール形状タングステン酸ビスマス粒子による
光触媒酸素還元反応における多電子移動機構に関する研究）

近年活発に研究が行われている不均一系光触媒反応は、水や二酸化炭素を還元して燃料を合成する人工光合成と、環境中の有機化合物を酸化分解する2つの応用が期待されている。一見べつのものに思えるこの2つはこの水と酸素の相互変換を共通の要素として含んでいるが、目的生成物である水素などの燃料物質や分解の対象となる有機化合物だけが注目されることが多く、この水と酸素の相互変換については十分に議論されてきたとは言えない。

光触媒反応では、結晶のバンド構造のうち、価電子帯から伝導帯へ光励起された電子が還元を、光励起によって生成した正孔が酸化を起こし、酸素の還元や水の酸化は、それぞれ励起電子と正孔によるものである。目的の酸化還元が起こるためには、伝導帯のエネルギーが還元される物質の標準電極電位より高いこと、価電子帯のエネルギーが酸化される物質の標準電極電位より低いことが必要である。

最もよく使用されている光触媒である酸化チタン (TiO_2) は紫外光しか吸収しないため、可視光に応答する光触媒の開発が求められている。そのためには、価電子帯をあげるか、伝導帯をさげて、両者の間のバンドギャップを小さくすればよいことになる。しかし、金属酸化物の価電子帯は主に酸素の2p軌道から構成されているため、その位置がほとんど変化しない。 TiO_2 ではその伝導帯位置は水素生成および酸素の1電子還元の標準電極電位よりわずかに高いだけと考えられているため、可視光を吸収できるものの伝導帯が低い酸化タングステン (WO_3) では水素発生も酸素還元もほとんど進行しない[1]。伝導帯位置を TiO_2 と同程度に保って価電子帯を上昇させるために、金属硫化物や窒化物を利用したり、酸化チタンに窒素や硫黄などの元素をドーピングしたりする研究が行われてきたが[2-5]、いずれも問題があり、現在はほとんど使用されていない。つまり、可視光を吸収できる金属酸化物が高い活性を示す可能性は低く、本研究でもちいる複合酸化物であるタングステン酸ビスマスも同様である。

タングステン酸ビスマスの一種であるタングステン酸ビスマス (Bi_2WO_6 , BWO)、は古くから知られていたが、天野らが水熱法によって合成したフレークボール (FB) 形状のマイクロメートルサイズの粒子が、高活性であることを報告して以来注目を集めている [6-9]。このFB粒子は、第一階層のプレート状ナノ結晶が積層して、第二階層のフレークを形成し、これが第三階層として球状に集合した階層構造となっている。

すでに報告されている空気中のアセトアルデヒドの酸化分解による二酸化炭素発生をみたものでは、FB-BWOは400 nm以上の可視光だけを照射した場合でも、高い活性を示し、 TiO_2

による紫外光照射下での活性と比較しても遜色ない [9]。特に合成後に比較的低い温度で焼成した試料は活性が高く、また、比表面積に比例してその光触媒活性が向上することが報告されているが、BWOがこのような高い光触媒活性を示すことはバンド構造からの予測と矛盾する。その理由を考えるときのヒントになるのが、白金を担持させた WO_3 光触媒である [10]。有機化合物分解に対して不活性な WO_3 に微量の白金粒子を担持させると、 WO_3 が吸収する波長領域で高い活性が観測されている。このように助触媒を担持させると、伝導帯が低いために酸素の1電子還元を進行させることができない光触媒でも高い活性を示すことがわかっている。

白金などの助触媒によって光触媒活性が現れるのは、酸素の1電子還元よりも進行させることが容易、すなわち標準電極電位が低い2電子還元あるいは4電子還元が進行するためである。BWOでは何らかの理由で伝導帯位置が高いまま価電子帯だけが上昇している可能性は否定できないが、本研究では、BWOは助触媒なしで酸素の多電子還元が可能であり、それがFB形状と関係しているという仮説をたてた。そうであれば、このBWOは助触媒なしで酸素の多電子還元が可能である初めての例となり、今後の可視光応答性光触媒の設計と開発に非常に

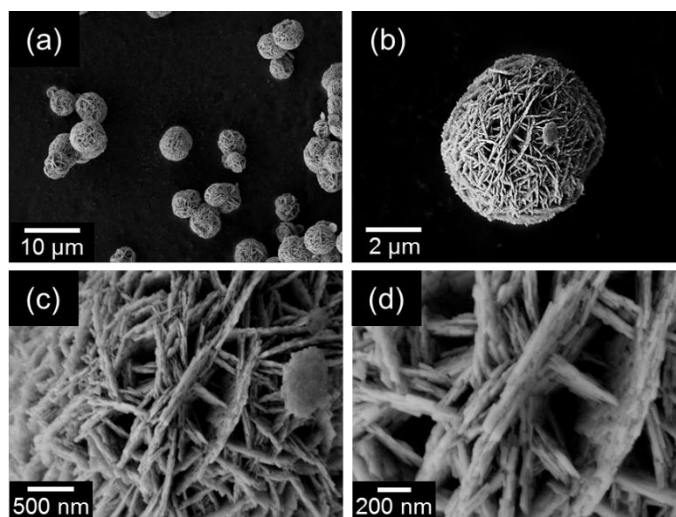


Fig. 1 FE-SEM images of a representative FB-BWO particles ($\text{W/Bi} = 0.55$) in different magnifications.

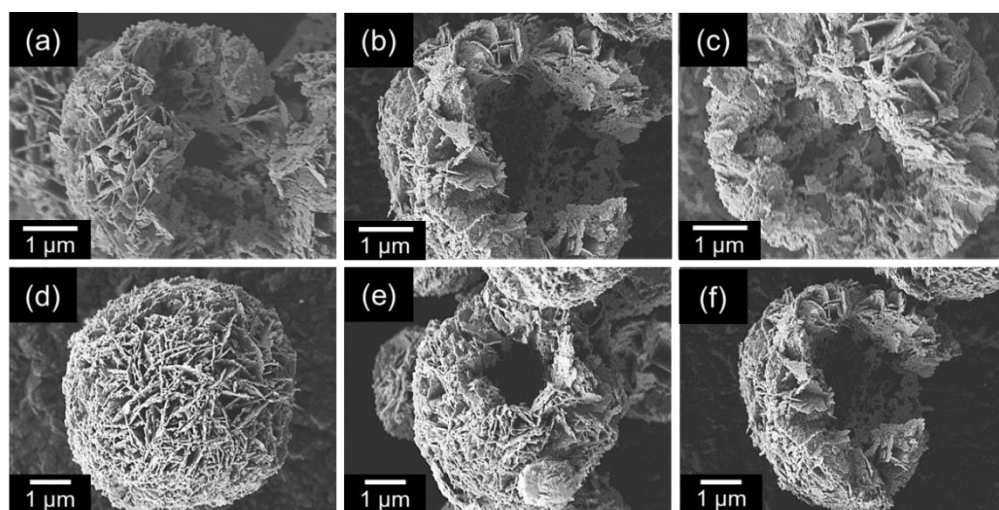


Fig. 2 FE-SEM images of FB-BWO samples ($\text{W/Bi} = 0.55$) after 90-min sonication in (a) acidic, (b) neutral (water) and (c) basic suspensions and those sonicated for (d) 30, (e) 60 and (f) 90 min in their neutral suspension.

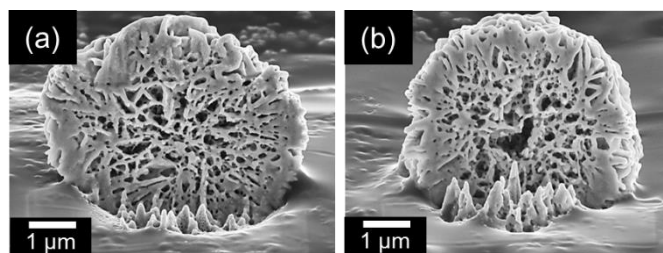


Fig. 3 Cross-sectional FE-SEM images of FB-BWO particles ($\text{W/Bi} = 0.55$) after FIB milling.

重要であるだけでなく、粒子の形状が光触媒活性にあたえる影響についての本質的な理解が得られる可能性がある。

本論文は, general introduction において, 研究の背景と方法論, 目指すところを説明している. まず, FB粒子が中空であることを明らかにし, 従来とはことなる新しい形成機構を提案した. FB粒子は, 単なるプレートの集合体であるため, 粉碎して得られる単独のプレートと光触媒活性を比較することができた. 次に, このFB粒子による有機物の酸化分解において, 酸素が多電子還元されることを標準電極電位をもちいた熱力学的な見地から検証した. 最後に general conclusionではこれらの成果に基づいた結論と展望を示した.

フレークボール粒子は既報 [6-9] に従って, 硝酸ビスマス

($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$) とタングステン酸ナトリウム (Na_2WO_4) の混合物の水熱反応によって合成した (Fig. 1). 数マイクロメートルの外径を持つにもかかわらず, 酸化ビスマス (Bi_2O_3) と WO_3 を原料とする固相法に比べて2桁程度高い比表面積を持ち, XRDパターンからもとめた結晶子サイズも10数ナノメートル程度と小さいこと, さらにほぼ全ての粒子が同程度の粒子径を持つという均一性が特徴である.

本研究において, まず, FB粒子が中空構造であり, コアを持たないことを初めて明らかにした. 粒子を超音波処理すると, 内部に空洞がある断片が認められ, 逆に内部が詰まった中密の断片は全く観察されなかった (Fig. 2). 中性あるいは塩基性のいずれの場合でも中空構造が認められたことから, もともと存在していたコアが超音波処理によって溶解した可能性は排除できた. また, 処理中の溶解がない乾式の手法である収束イオンビームエッチングを行うと, 発生する熱によって収縮が起こるため明瞭ではないが, 内部が中空であることが確認できた (Fig. 3). さらに, 超高压TEM観察では, 電子線が透過できる2マイクロメートル程度以下の小さい粒子については, 中心部が透過した像が得られた (Fig. 4). 実際に, 次のFB粒子による有機物の酸化分解において酸素が多電子還元されることを標準電極電位をもちいた熱力学的な見地による検証についての研究でも, FB-BW0をMilli-Q水中で湿式ボールミル粉碎しても, プレート状の粒子しか観察されなかった.

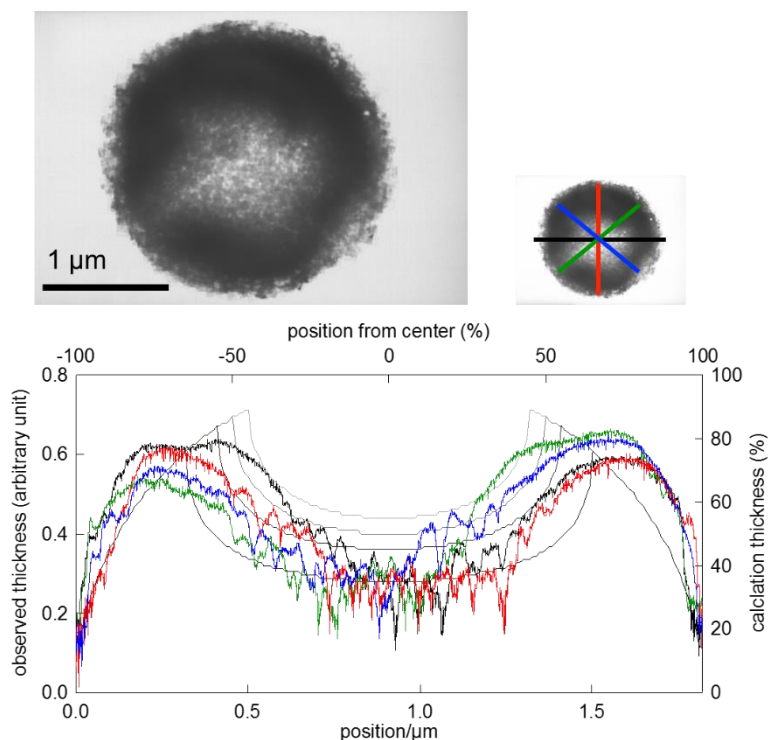


Fig. 4 A TEM image and observed/simulated cross-sectional thickness profiles. Thin solid lines are simulated thickness profiles of spherical hollow particles with shells of homogeneous density with different thicknesses (55%, 50%, 45% and 35% of the outer radius from top to bottom).

このような中空構造のほぼ真球状の粒子が、いったん生じたプレートやフレークが集合して形成されるとは考えにくく、何らかのコア粒子の表面からプレートが成長するとともに内部のコアが消費される機構を考え、サイズが揃った真球状のコア粒子としてミセルのような一種の液滴を想定した。

反応途中でクエンチすると、135 minまではBW0と思われる層状結晶はなく、球状のナノ粒子だけだが、140 minで突然マイクロメートル粒子が現れた (Fig. 5). 135 minまではマイクロメートルサイズの液滴、140 minで液滴表面に薄いBW0のシェルが生成してもとの

液滴の形状を保持すると仮定すれば、この135 minと140 minの間の急激な変化を説明できた。ビスマス源である $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ は、水に加えるとただちに加水分解されて、水酸化ビスマス ($\text{Bi}(\text{OH})_3$) や部分加水分解生成物である $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (B05) [11] や $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (B04) [12] などの白色沈殿が生成するとされているが、実際の反応混合物のpH測定結果から、B05やB04を含む部分加水分解生成物の混合物となっていると思われる。このビスマスオキシ水酸化物 (B0x) が流動性のある液滴を形成すると推測した。い

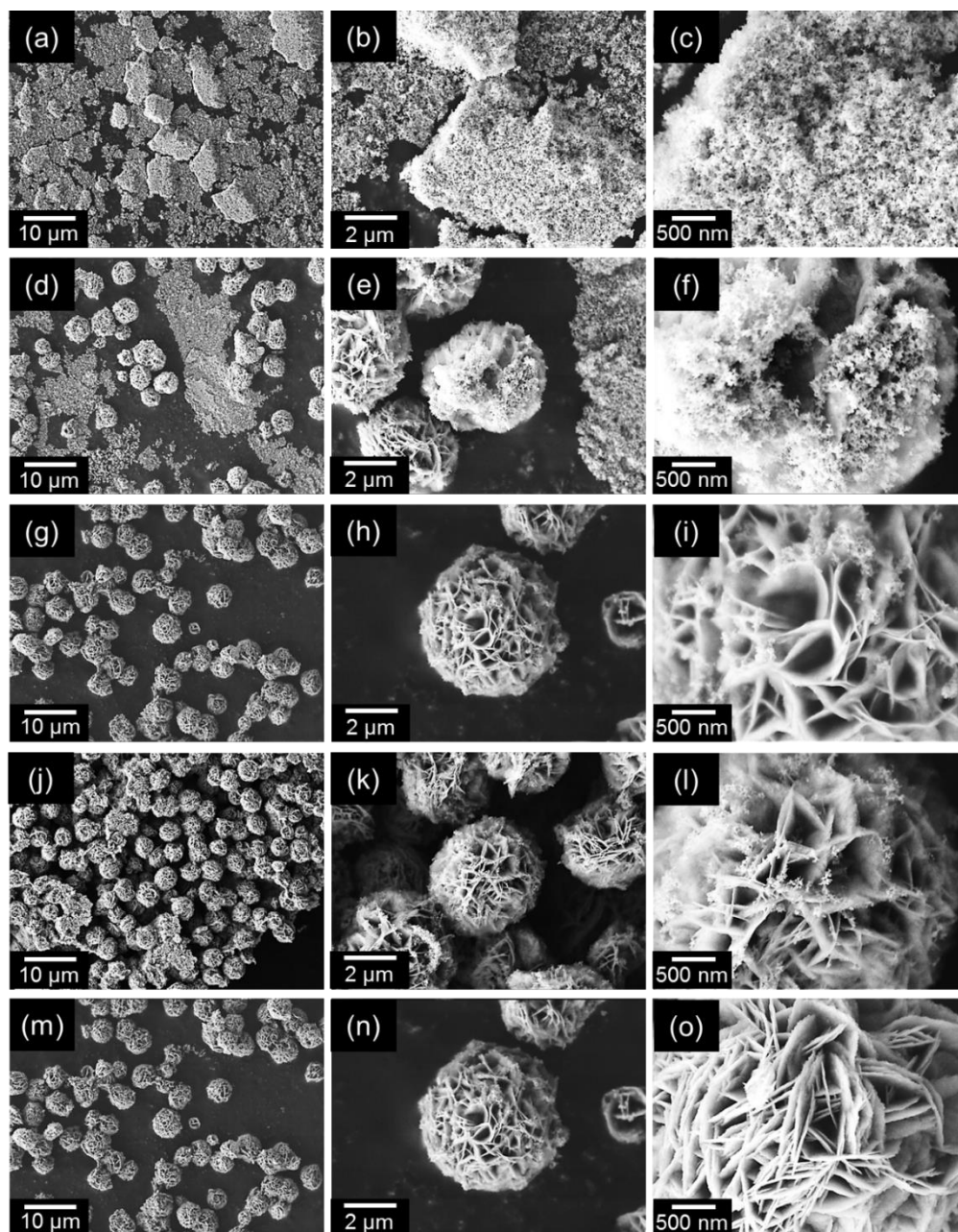


Fig. 5 SEM images for solid samples of W/Bi = 0.55 prepared by quenching after hydrothermal reactions for (a-c) 135 min, (d-f) 140 min, (g-i) 145 min, (j-l) 150 min and (m-o) 165 min. Samples were prepared by back-side sampling.

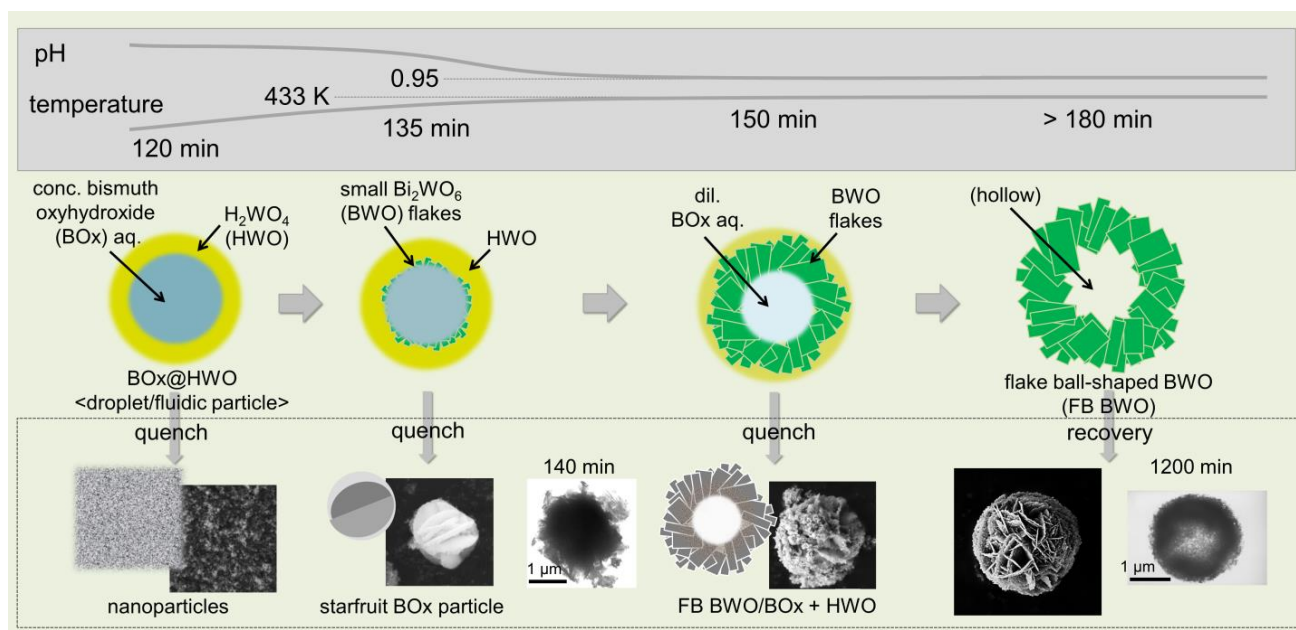


Fig. 6 Schematic representation of the proposed mechanism of FB BWO-particle production

っぽう，タングステン源である Na_2WO_4 は，加水分解されて，水熱反応前にはタングステン酸（HWO）のモノマーあるいはオリゴマーとして存在し，塩基性のBOxの液滴粒子の表面に酸として付着していると想像した．水熱反応により系内の温度が上昇すると，BOxとHWOの反応が起こってBWOが生成するとともに硝酸が遊離する．クエンチしたサンプルのpHから，この反応は水熱処理開始後約120 min程度から顕著になった．また，135 minでクエンチした場合のみ，このようなスターフルーツ形状の粒子が見られることがあり，組成はほぼビスマスだけで，これは，固いBWOの薄膜でおおわれた液滴が収縮して生じたものと考えることができた．

これらの結果をまとめると生成機構はFig. 6のようになった．HWOに覆われたBOx液滴，BOx@HWOの表面において，内部からビスマスが，外部からタングステンが供給されて，最終的に中空のBWOが生成する．得られるFB-BWOは，90%近くがBWOの結晶であり，BOxやHWOはほとんど残存していないと思われた．また，中空でコアとなる固体がないため，これを粉砕したときに，フレークやプレート構成要素に分解することが可能である．

つぎに，このFB-BWOによる光触媒反応機構が，酸素分子の多電子還元をふくむことを，いくつかの反応系とほかの光触媒との比較にもとづいて，熱力学的な見地から検証した．使用した試料はFB粒子，それを湿式ボールミル粉砕した2種類の試料，さらにこれらの3つをそれぞれ500℃，空气中で焼成した合計6種類を使用した（Fig. 7）．粉砕試料のWMLとWMHは回収時に比重によって分割したが，さまざまな物性測定ではほとんど違いはなかった．また，粉砕によって比表面積が2倍程度になったが，粒径の変化から予測される変化よりはるかに小さく，FB粒子が単にプレート状粒子に分割されただけと考えた．いっぽう，焼成による比表面積の減少は粉砕サンプルでとくに大きく，微小プレートが融着して大きな二次粒子を形成しているものと思われた．

これらのBWO試料の光触媒活性を， WO_3 および TiO_2 と比較した（Fig. 8）． TiO_2 は比較的活性が高いので縦軸を5分の1にして表示した．光触媒反応として，酸素存在下での酢酸の酸化分

解反応 ($\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$) [13–15], それを白金担持して行ったもの, 白金をその場担持させたメタノールの脱水素反応 ($\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2$) [16, 17], そしてフッ化銀水溶液からの酸素発生反応 ($4\text{Ag}^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{Ag} + \text{O}_2$) [18] を行った. 特徴的なことは, BW0がメタノール系でほとんど活性を示さないことである. WO_3 もこの系で同様に不活性であるが, 酢酸の分解反応もほとんど活性がなかった. 酢酸の分解活性の白金担持による増大は, TiO_2 ではおむね5倍以上,

WO_3 では10倍以上であったのに対し, BW0では1.5から2倍程度だった.

以上の結果は, 推定される伝導帯位置と各pHにおける酸素の還元, 水素の発生に關与する標準電極電位SEPをもちいてFig. 9のように説明できた. プロトンが關与しない酸素からスーパーオキシドアニオンラジカルへの1電子還元の場合のみ, SEPはpHに依存しないが, 他はpHが1変化すると約60 mV高くなり, また金属酸化物のバンド位置もpHによって同様に變化する [19]. 白金を担持させてもメタノールの脱水素反應が起こらないのはBW0と WO_3 の伝導帯位置が水素發生のSEPより低いためであるが, その場合には, 自動的に酸素の1電子還元は起こらないはずであり, BW0が白金なしで活性を示すには, SEPが低い酸素の2あるいは4電子還元

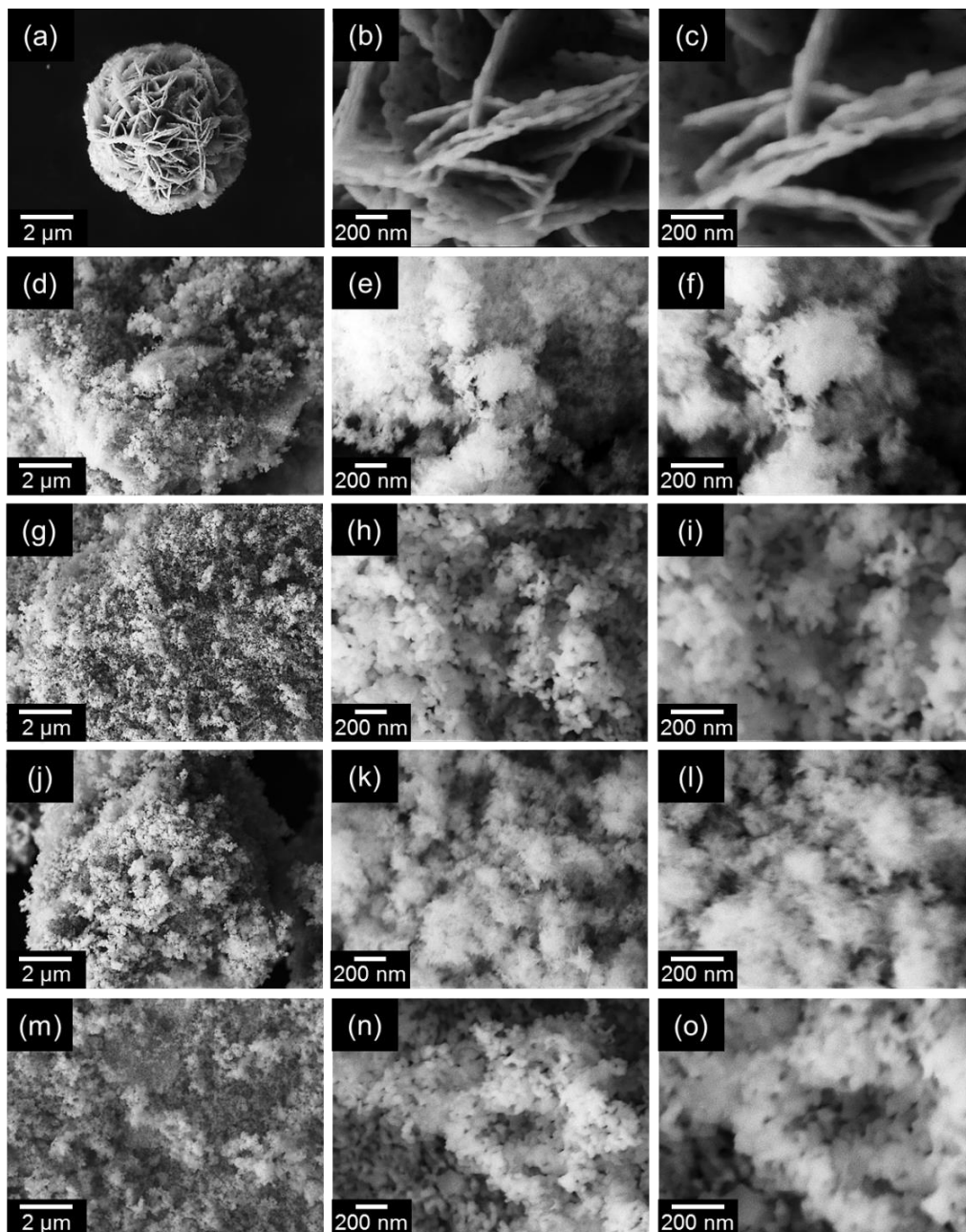


Fig. 7 FE-SEM images of (a, b) FB, (c) WML, (d) WMH, (e, f) 500FB, (g) 500WML and (h) 500WMH

を進行させる必要がある。白金無担持の場合、 WO_3 では酸素を還元できず TiO_2 では1電子還元であるのが、白金担持により多電子反応が起こって活性が大きく向上した。しかし、BWOの場合だと白金担持によってさほど活性が増大しないのは、もともと多電子還元が起こっているためと考えることができた。

以上のことから本研究では、まずFB-BWOが、微小なフレイクが単に集合した中空構造であること、そしてそれを可能にする従来のオストワルド熟成とは異なる新しい形成機構を明らかにした。これは、高い結晶性と比表面積を両立できる階層構造を持つ機能性材料の合成、とくに複合金属酸化物の合成に新しい視点を与えるものである。また、このFB-BWOが、有機化合物の酸化分解に対して助触媒なしでも高活性であるのは、光触媒粒子上で酸素の多電子還元が起こるためであることを熱力学的な見地から示した。これは、電位測定が不可能な粒子径光触媒反応でも適切な反応と条件を選んで比較すれば、標準電極電位を基準とする電気化学的考察が可能であることを示したものである。

参考文献

- [1] Scaife, D. E., Oxide Semiconductors in Photoelectrochemical Conversion of Solar Energy, *Solar Energy*, **25**, 41–54 (1980).

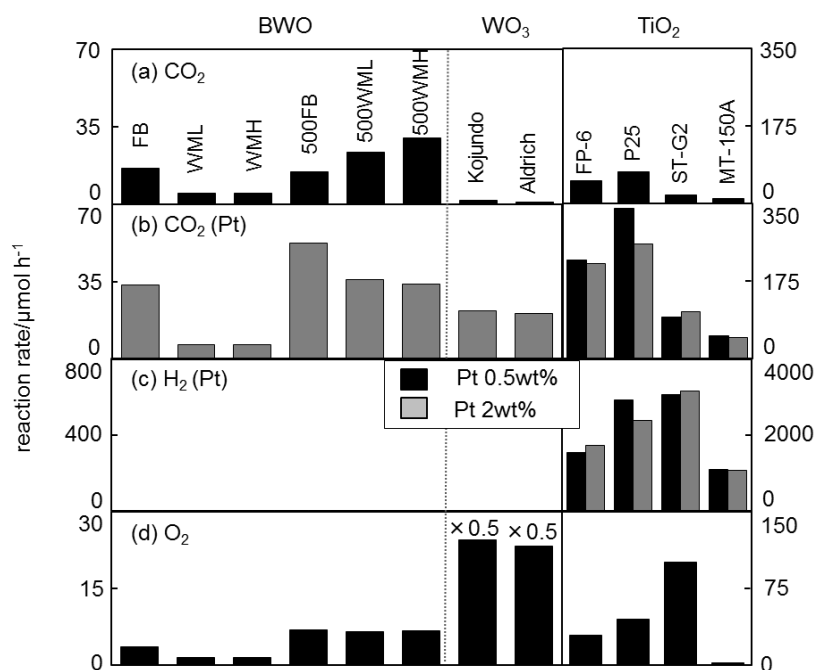


Fig. 8 Photocatalytic activities of BWO, tungsten and titania samples in (a) CO_2 (bare), (b) CO_2 (with loaded Pt), (c) H_2 (with loaded Pt) and (d) O_2 systems.

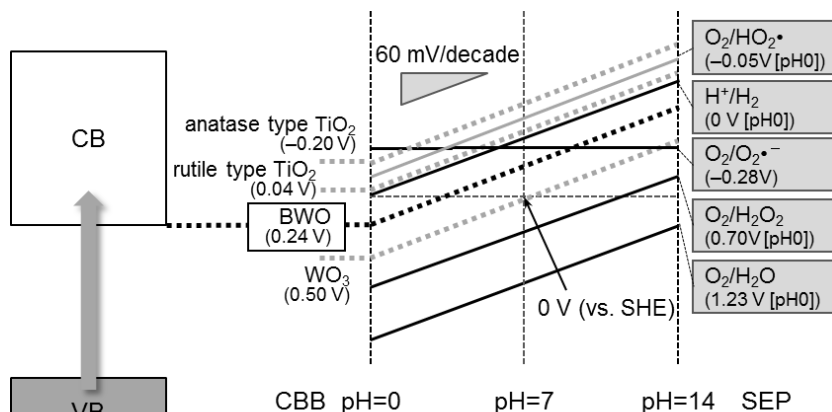


Fig. 9 Estimated conduction band-bottom (CBB) positions of anatase, rutile, tungsten and BWO and (standard) electrode potential as a function of pH.

- [2] Abe, R., Recent Progress on Photocatalytic and Photoelectrochemical Water Splitting under Visible Light Irradiation, *J. Photochem. Photobiol., C: Photochem. Rev.*, **11**, 179–209 (2010).
- [3] Maeda, K., Photocatalytic Water Splitting Using Semiconductor Particles: History and Recent Developments, *J. Photochem. Photobiol., C: Photochem. Rev.*, **12**, 237–268 (2011).
- [4] Dozzi, M.V.; Selli, E., Doping TiO₂ with P-Block Elements: Effects on Photocatalytic Activity, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **14**, 13–28 (2013).
- [5] Nishijima, K.; Ohtani, B.; Yan, X.; Kamai, T.-a.; Chiyoya, T.; Tsubota, T.; Murakami, N.; Ohno, T., Incident Light Dependence for Photocatalytic Degradation of Acetaldehyde and Acetic Acid on S-Doped and N-Doped TiO₂ Photocatalyst, *Chem. Phys.*, **339**, 64–72 (2007).
- [6] Amano, F.; Nogami, K.; Abe, R.; Ohtani, B., Facile Hydrothermal Preparation and Photocatalytic Activity of Bismuth Tungstate Polycrystalline Flake-Ball Particles, *Chem. Lett.*, **36**, 1314–1315 (2007).
- [7] Amano, F.; Nogami, K.; Abe, R.; Ohtani, B., Preparation and Characterization of Bismuth Tungstate Polycrystalline Flake-ball Particles for Photocatalytic Reactions, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 9320–9326 (2008).
- [8] Amano, F.; Nogami, K.; Ohtani, B., Visible-Light-Responsive Bismuth Tungstate Photocatalysts: Effects of Hierarchical Architecture on Photocatalytic Activity, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 4, 1536–1542 (2009).
- [9] Amano, F.; Nogami, K.; Tanaka, M.; Ohtani, B., Correlation between Surface Area and Photocatalytic Activity for Acetaldehyde Decomposition over Metal Oxide Photocatalysts with a Hierarchical Structure, *Langmuir*, **26**, 10, 7174–7180 (2010).
- [10] Abe, R.; Takami, H.; Murakami, N.; Ohtani, B., Pristine Simple Oxide Photocatalysts as Visible Light Driven Photocatalysts: Highly Efficient Decomposition of Organic Compounds over Platinum-loaded Tungsten Oxide, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 7780–7781 (2008).
- [11] Lazarini, F., Thermal Dehydration of Some Basic Bismuth Nitrates, *Thermochim. Acta.*, **46**, 53–55 (1981).
- [12] He, Y.; Zhang, Y.; Huang, H.; Tian, N.; Luo, Y., Direct Hydrolysis Preparation for Novel Bi-Based Oxysalts Photocatalyst Bi₆O₅(OH)₃(NO₃)₅·3H₂O with high photocatalytic activity, *Inorg. Chem. Commun.*, **40**, 55–58 (2014).
- [13] Kominami, H.; Kato, J.-i.; Kohno, M.; Kera, Y.; Ohtani, B., Photocatalytic Mineralization of Acetic Acid in Aerated Aqueous Suspension of Ultra-highly Active titanium(IV) oxide Prepared by Hydrothermal Crystallization in Toluene, *Chem. Lett.*, **25**, 1051–1052 (1996).
- [14] Kominami, H.; Kato, J.-i.; Murakami, S.-y.; Kera, Y.; Inoue, M.; Inui, T.; Ohtani, B., Synthesis of Titanium(IV) Oxide of Ultra-high Photocatalytic Activity: High-temperature Hydrolysis of Titanium Alkoxides with Water Liberated Homogeneously from Solvent Alcohols, *J. Mol. Catal. A Chem.*, **144**, 165–171 (1999).

- [15] Nishijima, K.; Ohtani, B.; Yan, X.; Kamai, T.-a.; Chiyoya, T.; Tsubota, T.; Murakami, N.; Ohno, T., Incident light dependence for photocatalytic degradation of acetaldehyde and acetic acid on S-doped and N-doped TiO₂ photocatalysts, *Chem. Phys.*, **339**, 64–72 (2007).
- [16] Nishimoto, S.; Ohtani, B.; Kagiya, T., Photocatalytic Dehydrogenation of Aliphatic Alcohols by Aqueous Suspensions of Platinized Titanium Dioxide, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **81**, 2467–2474 (1985).
- [17] Kominami, H.; Oki, K.; Kohno, M.; Onoue, S.; Kera, Y.; Ohtani, B., Novel Solvothermal Synthesis of Niobium(V) Oxide Powders and Their Photocatalytic Activity in Aqueous Suspensions, *J. Mater. Chem.*, **11**, 604–609 (2001).
- [18] Ohtani, B.; Okugawa, Y.; Nishimoto, S.; Kagiya, T., Photocatalytic Activity of TiO₂ Powders Suspended in Aqueous Silver Nitrate Solution. Correlation with pH-Dependent Surface Structures, *J. Phys. Chem.*, **91**, 3550–3555 (1987).
- [19] Bard, A. J., Design of Semiconductor Photoelectrochemical Systems for Solar Energy Conversion, *J. Phys. Chem.*, **86**, 172–177 (1982).