

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月10日現在

機関番号：57103

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22550184

研究課題名（和文） 高比表面積をもつ CaO-Bi₂O₃ 系可視光応答触媒の創製研究課題名（英文） Preparation and Characterization of CaO-Bi₂O₃ Complex Oxide

研究代表者

松嶋 茂憲 (MATSUSHIMA SHIGENORI)

北九州工業高等専門学校・物質化学工学科・教授

研究者番号：80229476

研究成果の概要（和文）：

CaO-Bi₂O₃ 複合酸化物系の中で可視光吸収が可能な Ca₄Bi₆O₁₃ に注目し、高比表面積を持つ Ca₄Bi₆O₁₃ の高純度相を得るための合成法の確立と詳細なキャラクターゼーションを実施した。固相反応法、酢酸塩法及び有機酸法について検討した結果、有機酸としてクエン酸を用いると、最も高純度で高比表面積の Ca₄Bi₆O₁₃ 相が速やかに低温で生成することが明らかとなった。可視領域において光触媒特性を試験した結果、酸化チタンよりも高いメチレンブルー分解活性を有することが判明した。また不純物として Sr を添加すると、わずかにバンドギャップの狭窄化が確認され、同時に光触媒活性も改善されることがわかった。Ca₄Bi₆O₁₃ の光触媒特性発現機構を明確にするために、第一原理エネルギーバンド計算を実施した。その結果、Ca₄Bi₆O₁₃ は光触媒として有利な直接遷移型の酸化物であり、伝導帯底付近や価電子帯頂上付近のエネルギーバンドが分散しており、光励起されたキャリアの有効質量が小さいことがわかった。また Ca₄Bi₆O₁₃ は歪んだ Bi 配位多面体の連結構造から成るが、その多面体中には大きな電気双極子モーメントが存在し、それが光励起された電子とホールの分離を促進していることが示唆された。

研究成果の概要（英文）：

The single phase of Ca₄Bi₆O₁₃ crystal was obtained at lower calcination temperature in a citric acid complex method in comparison with a solid-state reaction method. It was confirmed that the photocatalytic activity of Ca₄Bi₆O₁₃ for the degradation of methylene blue (MB) was higher in a citric acid complex method than in a solid-state reaction under visible-light irradiation ($\lambda \geq 420$ nm). When Sr was added to Ca₄Bi₆O₁₃, the optical band gap of Ca₄Bi₆O₁₃ decreases slightly and the photocatalytic activity was improved. Further, we performed first-principles band calculation of Ca₄Bi₆O₁₃ to determine the type of the optical transition, the characters of valence and conduction bands, and the band-gap energy. Ca₄Bi₆O₁₃ is a direct-gap oxide and the energy states near the valence band maximum (VBM) and conduction band minimum (CBM) show wide dispersion, indicating a higher mobility of holes and electrons generated by band gap excitation. In addition, Ca₄Bi₆O₁₃ has a distorted local structure consisting of [BiO₆] polyhedron and a consequent dipole moment. Thus, a high photocatalytic ability of Ca₄Bi₆O₁₃ is attributable to both the wide band dispersion near the valence band maximum and the conduction band minimum and its distorted local crystal structure.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
22 年度	2,600,000	780,000	3,380,000
23 年度	700,000	210,000	910,000
24 年度	300,000	90,000	390,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：光触媒、無機微粒子の合成、機器分析、電子構造計算

1. 研究開始当初の背景

アナターゼ型構造を持つ酸化チタンが光触媒材料として多用されているが、可視光照射下では機能しない。このため、酸化チタンのエネルギーギャップを狭窄化するために、不純物としてC,N,Sや遷移金属が酸化チタンにドーピングされてきたが、不純物は酸化チタン中に少量しか導入されておらず、しかもドーピングされた不純物は光生成した電子とホールの再結合中心になり易いという欠点がある。また、酸化チタンの価電子帯頂上付近のエネルギー準位は、O 2p軌道によって支配されているため、強く局在化する傾向にある。このため、価電子帯頂上に生成したホールは大きな有効質量を持つため移動度が小さく、光生成したキャリアが光触媒反応に対して十分に寄与できないのが現状である。これらの理由から、可視光領域の光を効率的に利用可能な技術を開発するためには、可視光を吸収可能な狭い価電子帯-伝導帯間のエネルギーギャップを持つ新規な材料の探索が不可欠である。このような観点から、申請者らは材料探索を鋭意実施し、CaO-Bi₂O₃系複合酸化物結晶が可視光吸収可能な狭いエネルギーギャップを持つことを見出した。従来、CaO-Bi₂O₃系複合酸化物は、CaCO₃とBi₂O₃を出発原料とする固相反応法によって調製されてきたため、目的化合物を得るためには極めて長時間を要し、その比表面積は非常に小さく形も不揃いである。この点は、触媒材料としてCaO-Bi₂O₃系複合酸化物を用いる際の大きな障害となっている。CaO-Bi₂O₃系複合酸化物光触媒を実用化するためには、新たな試料調製法が確立されなければならない。

2. 研究の目的

本研究では、CaO-Bi₂O₃系複合酸化物系の中で可視光吸収が可能な Ca₄Bi₆O₁₃ に注目し

た。まず、固相反応法代替の Ca₄Bi₆O₁₃ の純度及び化学的均一性を高めるために溶液化学プロセス法を取り上げ、調製条件を明らかにすることを第一段階の目的とした。第二には、液相法による調製条件と固体の結晶構造、形態、比表面積、化学結合状態解析との関連について機器分析装置群を用いて詳細に検討するとともに、光触媒としてのCaO-Bi₂O₃系複合酸化物の能力を可視光線領域から紫外線領域にわたって評価することを目的とした。更に、第一原理バンド計算から詳細な理論的な知見を得ることにより、CaO-Bi₂O₃系複合酸化物の光触媒特性の発現機構を明らかにした。

3. 研究の方法

(平成 22 年度)

CaO-Bi₂O₃系酸化物は、固相反応法、クエン酸錯体法、酢酸塩法により調製した。固相反応法では、CaCO₃とBi₂O₃を出発原料として、従来法により調製した。クエン酸錯体法では、出発原料に硝酸ビスマス・五水和物と硝酸カルシウム・四水和物を使用した。酢酸塩法では、酢酸酸化ビスマスと酢酸カルシウム・一水和物を出発原料とした。CaO-Bi₂O₃複合酸化物は、各前駆体を空气中 600~800 °C で 6~24 時間熱処理することで得た。合成した酸化物に関するキャラクタリゼーションは、粉末 X 線回折測定、比表面積測定及び UV-vis 測定により実施した。

(平成 23 年度)

不純物として Sr を添加することで、Ca₄Bi₆O₁₃ の光触媒活性の改善を試みた。試料は、クエン酸錯体法により準備した。クエン酸錯体の前駆体溶液は、硝酸ビスマス (III) 五水和物と硝酸カルシウム (II) 四水和物をそれぞれ希硝酸水溶液に溶解させ、クエン酸

一水和物を金属イオンに対して等モルずつ加えることで準備した。CaO-Bi₂O₃ 複合酸化物は、前駆体を空气中 600~800 °C で 6~24 時間熱処理することで得た。Sr の添加は、硝酸ストロンチウム無水和物を使用した。合成した複合酸化物に関するキャラクタリゼーションは、粉末 X 線回折測定、比表面積測定及び UV-vis 測定により実施した。

(平成 24 年度)

Ca₄Bi₆O₁₃ について、第一原理エネルギーバンド計算を実施するとともに、複素誘電関数、光学物性（光学伝導度、エネルギー損失関数及び吸収係数等）の導出を実施した。

4. 研究成果

(平成 22 年度)

粉末 X 線回折測定による結晶構造の同定より、酢酸塩法では単一の結晶相は得られなかったが、クエン酸錯体法で調製した試料は、従来法の固相反応法と比較して、約 100°C 低い焼成温度で、単一の Ca₄Bi₆O₁₃ 結晶相が得られることがわかった。比表面積測定の結果より、600°C で焼成したクエン酸錯体法の試料は、従来法の固相反応法より得られた試料の表面積 (0.78 m²/g) よりも大きく、約 3 倍の 2.24 m²/g と見積もられた。拡散反射型分光吸光度測定の結果から Ca₄Bi₆O₁₃ のバンド間遷移は直接遷移型であり、そのバンドギャップエネルギーは、2.82 eV と見積もられた。可視照射下において、Ca₄Bi₆O₁₃ のメチレンブルー分解法による触媒活性試験を実施したところ、クエン酸錯体法で調製した試料は、固相反応により調製した試料よりも高活性であることがわかった (Fig. 1)。キャラクタリゼーション、メチレンブルー分解法による光触媒特性の結果より、クエン酸錯体法による調製が最も有効であることがわかった。

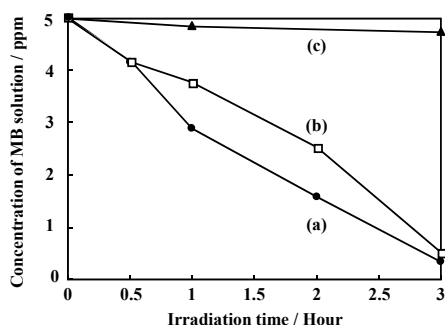


Figure 1 Concentration of MB solution as a function of irradiation time under visible light ($\lambda \geq 420\text{nm}$): Ca₄Bi₆O₁₃ prepared from a citric acid complex method (a), a solid-state reaction method (b) and TiO₂ (c).

(平成 23 年度)

各有機酸を用いて得られた試料に関する XRD 測定の結果から、クエン酸錯体法が Ca₄Bi₆O₁₃ の高純度粉体を得るための合成方法として最も優れていることがわかった。熱重量分析の結果から、有機酸と硝酸塩の熱分解温度との関係が重要であることが示唆された。クエン酸錯体法により Ca₄Bi₆O₁₃ への不純物ドーピングを行うことにより、光触媒活性の向上を企図した。Sr 系不純物の添加は、僅かではあるがバンドギャップの狭窄化及び光触媒活性の向上が確認できた (Fig. 2)。

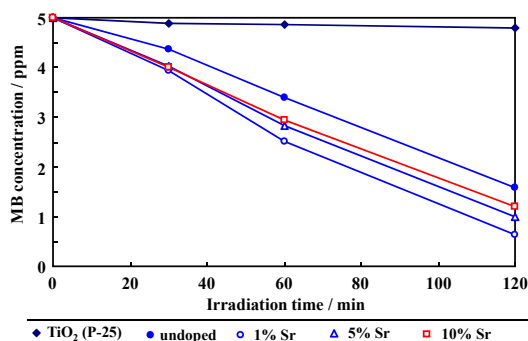


Figure 2 Concentration of MB solution as a function of irradiation time under visible light ($\lambda \geq 420\text{nm}$).

(平成 24 年度)

エネルギーバンド計算から、Ca₄Bi₆O₁₃ は直接遷移型の固体物質であり、価電子帯の頂上及び伝導帯の底部付近のエネルギーバンドが分散していることが明らかとなった (Fig.3)。状態密度解析から、伝導帯の底部は主に Bi 6p-O 2p 間の相互作用、上部は Ca 3d 軌道によって支配され、価電子帯の下部は主に Bi 6s 軌道、上部は主に O 2p 軌道からなるが、Bi 6s と Bi 6p や Ca 3d 軌道と混成していることが判明した。複素誘電関数では、理論的な屈折率は 2.30 と見積もられ、価電子帯頂上と伝導帯底間のバンド間遷移には強い光学異方性が見られた。Ca₄Bi₆O₁₃ 結晶は、歪んだ Bi 配位多面体から構成されており、多面体中に発生した電気双極子モーメントが光生成したホールと電子の分離を促進していることが示唆された。

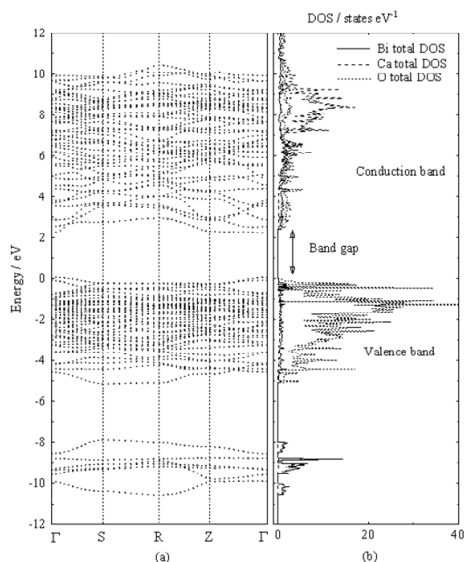


Figure 3 Calculated self-consistent energy band structure (a) and the densities of states (DOS) for each constituent atom (b) of $\text{Ca}_4\text{Bi}_6\text{O}_{13}$.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

- (1) H. Nakamura, T. Uehara, Y. Obukuro, K. Obata, S. Matsushima, M. Arai, K. Kobayashi, Preparation and Characterization of $\text{CaO-Bi}_2\text{O}_3$ Complex Oxide, *International Journal of Nanotechnology*, 査読有, **10**, 2013, pp. 100-107.
- (2) H. Nakamura, Y. Obukuro, K. Obata, S. Matsushima, M. Arai, K. Kobayashi, First-principles Study on Electronic Structure and Optical Properties of $\text{Ca}_4\text{Bi}_6\text{O}_{13}$ Crystal, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 査読有, **74**, 2013, pp. 25-29.
- (3) H. Nakamura, T. Uehara, Y. Obukuro, K. Obata, S. Matsushima, M. Arai, K. Kobayashi, Preparation and Characterization of $\text{CaO-Bi}_2\text{O}_3$ Complex Oxide, *Functional Mterials Letters*, 査読有, **5**, 2012, pp.1260015-1~1260015-4.
- (4) H. Nakamura, T. Uehara, Y. Obukuro, K. Obata, S. Matsushima, M. Arai, K. Kobayashi, Preparation and Characterization of $\text{CaO-Bi}_2\text{O}_3$ Complex Oxide, *Proceedings of the 4th International Symposium on Functional Materials*, 査読有, PA-17 (in Sendai, Japan) 2011, pp. 111.

- (5) K. Obata, K. Matsumoto, T. Uehara, A. Doi, Y. Obukuro, S. Matsushima, Preparation and Characterization of $\text{Ca}_4\text{Bi}_6\text{O}_{13}$ Complex Oxide, *Chemistry Letters*, 査読有, **3**, 2011, pp. 288-289.

[学会発表] (計 10 件)

- (1) 上原拓也, 小畑賢次, 松嶋茂憲 $\text{Ca}_4\text{Bi}_6\text{O}_{13}$ への Sr のドーブ効果, 第 48 回化学関連支部合同九州大会 (2011 年 7 月)
- (2) 竹永正博, 小畑賢次, 松嶋茂憲 液相法による $\text{Ca}_4\text{Bi}_6\text{O}_{13}$ の調製及びキャラクターゼーション, 第 48 回化学関連支部合同九州大会 (2011 年 7 月)
- (3) H. Nakamura, T. Uehara, Y. Obukuro, K. Obata, S. Matsushima, M. Arai, K. Kobayashi Preparation and Characterization of $\text{CaO-Bi}_2\text{O}_3$ Complex Oxide, The 4th International Symposium on Functional Materials (2011 年 8 月)
- (4) 松本健佑, 小畑賢次, 松嶋茂憲 異種元素を添加した $\text{Ca}_4\text{Bi}_6\text{O}_{13}$ の調製とキャラクターゼーション, 第 47 回化学関連支部合同九州大会 (2010 年 7 月)
- (5) 小畑賢次, 竹永正博, 松嶋茂憲 $\text{Ca}_4\text{Bi}_6\text{O}_{13}$ の低温合成, 日本化学会西日本大会 (2010 年 11 月)
- (6) 小畑賢次, 上原拓也, 松嶋茂憲 異種元素をドーブした $\text{Ca}_4\text{Bi}_6\text{O}_{13}$ の調製とキャラクターゼーション, 日本化学会西日本大会 (2010 年 7 月)
- (7) 上原拓也, 小畑賢次, 松嶋茂憲 不純物をドーブした $\text{Ca}_4\text{Bi}_6\text{O}_{13}$ の調製とキャラクターゼーション, 日本セラミックス協会九州支部秋季合同研究発表会 (2010 年 12 月)
- (8) 上原拓也, 小畑賢次, 松嶋茂憲 クエン酸錯体法により調製した $\text{Ca}_4\text{Bi}_6\text{O}_{13}$ 粉体における不純物の添加効果, 第 49 回セラミックス基礎科学討論会 (2011 年 1 月)
- (9) 竹永正博, 小畑賢次, 松嶋茂憲 $\text{Ca}_4\text{Bi}_6\text{O}_{13}$ 粉体の調製方法の検討, 第 49 回セラミックス基礎科学討論会 (2011 年 1 月)
- (10) 小袋由貴, 上原拓也, 小畑賢次, 竹原健司, 松嶋茂憲 クエン酸錯体法によるビスマス系アルカリ土類複合酸化物の調製とキャラクターゼーション, 日本化学会第 91 春季年会 (2011 年 3 月)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

松嶋 茂憲 (MATSUSHIMA SHIGENORI)

北九州工業高等専門学校・

物質化学工学科・教授

研究者番号：80229476

(2)研究分担者

小畑 賢次 (OBATA KENJI)

北九州工業高等専門学校・

物質化学工学科・准教授

研究者番号：70370046

(3)連携研究者

()

研究者番号：