

# クエン酸錯体法による $\text{CaO-Bi}_2\text{O}_3$ 複合酸化物の調製とキャラクターゼーション

松嶋 茂憲, 吉田 昂平\*, 小畑 賢次

Preparation and Characterization of  $\text{CaO-Bi}_2\text{O}_3$  Complex Oxide  
Shigenori MATSUSHIMA, Kohei YOSHIDA, and Kenji OBATA

## Abstract

$\text{CaO-Bi}_2\text{O}_3$  compound was prepared by a citric acid complex method. The details of the reaction process were investigated by using an X-ray diffractometer and a UV-Vis spectrometer. As the results, it was found that  $\text{Ca}_4\text{Bi}_6\text{O}_{13}$  phase was more stable than  $\text{CaBi}_2\text{O}_4$  phase in  $\text{Ca-Bi-O}$  system. Compared with solid-state reaction method,  $\text{CaBi}_2\text{O}_4$  phase was obtained at lower calcination temperature in citric acid complex method. UV-Vis reflectance spectra measurements showed that the formation of  $\text{Ca}_4\text{Bi}_6\text{O}_{13}$  phase lead to the shift of absorption edge toward the long-wavelength than that of  $\text{CaBi}_2\text{O}_4$ .

*Key words:*  $\text{Ca-Bi-O}$  complex oxide, citric acid complex method,  $\text{CaBi}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ca}_4\text{Bi}_6\text{O}_{13}$

## 1. 緒言

従来から、アナターゼ型構造を持つ酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) は光触媒材料として注目され、種々の産業技術分野において盛んに用いられてきた。しかしながら、アナターゼの価電子帯-伝導帯間のエネルギーギャップは 3.2eV と大きく、紫外線を照射しなければその光触媒能は発現しないことが知られている<sup>1)</sup>。また、地表に到達する紫外線量はわずかなのであるので、多量に地表に降り注ぐ可視光線を利用可能な光触媒の研究開発が急がれている。これまで、アナターゼのエネルギーギャップを狭窄化するために、その中に不純物を導入した研究が盛んに行われてきた<sup>2,3)</sup>。しかしながら、導入される不純物は微量であり、しかも不純物は光生成した電子とホールとの再結合中心になり易いという欠点がある。また、アナターゼの価電子帯頂上付近の電子準位は主に  $\text{O}2p$  状態で構成されており、 $\text{O}2p$  状態は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ち移動度が小さいので、光生成した電子とホールは充分に分離することができないのが現状である。アナターゼ以外の代替固体に関する研究も幾つか実施されているが<sup>4)</sup>、資源的な制約や試料調製法、化学的安定性において課題が残されている。

最近、Tang らは  $\text{CaBi}_2\text{O}_4$  が可視光照射下においてアセトアルデヒドやメチレンブルーの分解に対してアナターゼよりも高い活性を示すことを見出している<sup>5)</sup>。 $\text{CaBi}_2\text{O}_4$  は価電子帯と伝導帯間のバンドギャップが 3.08eV とアナターゼよりも小さく、このことが、有機化合物の分解に対して高い活性をもたらしていると考えられる。しかしながら、 $\text{CaBi}_2\text{O}_4$  は固相反応によって合成されているに過ぎない。

固相反応法では、原料中に含まれる化学成分の拡散から目的物質を得るため、均一な化学組成を持つ目的物を得るためには、熱処理と粉碎・混合を繰り返し行わなければならない。このため、固相反応から得られる  $\text{CaBi}_2\text{O}_4$  粉体は粗大で比表面積が小さく、しかも分散性に乏しい。

本研究では、固相反応法に代わる  $\text{CaBi}_2\text{O}_4$  調製法としてクエン酸錯体法を取り上げる。クエン酸錯体法は Marcilly らによって報告され<sup>6)</sup>、少なくとも 1 つの  $-\text{OH}$  基と 1 つの  $-\text{COOH}$  基を含む有機酸 (例えば、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、グリコール酸など) が金属イオンと錯体を形成し易いことを利用する。錯体の形成は、有機酸に含まれる  $-\text{OH}$  基及び  $-\text{COOH}$  基の水素イオンが金属イオンに置換されることによる。クエン酸錯体法は、液体中で原料化学物質間の反応を進行させるため、分子レベルで原料同士が均一に混合される。液体を分離後に得られる前駆体は、固相反応法よりも低温での焼成によって目的化合物へ変換可能である。このため、均一な化学組成と高い比表面積を持つ複合酸化物を調製することができると期待される。

## 2. 実験方法

クエン酸錯体法では、出発原料として  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (和光純薬(株), 純度 99.9%) と  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (和光純薬(株), 純度 99.9%) を用いた。これは、水に対して大きな溶解度を持つ金属塩を用いなければ脱水時間が長くなり、金属塩の偏析が起こるためである。 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  を 0.1N- $\text{HNO}_3$  に完全に溶解させた後、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  を Ca と Bi の物質質量比が 1:2 になるように加えた。さらに、金属イオンと有機酸は、等量で錯体を形成することに注意

\*DIC (株)

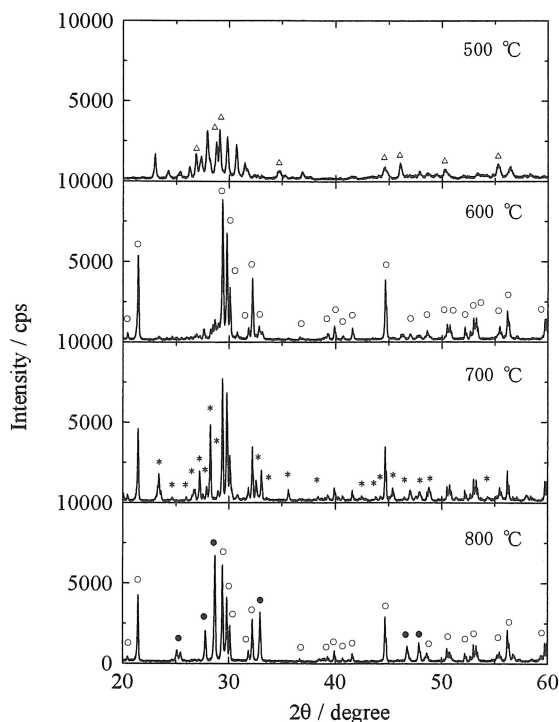


Fig. 1 Powder XRD patterns of  $\text{CaO-Bi}_2\text{O}_3$  complex oxide prepared by critic acid complex method.

しながら、これに金属イオンの総量と同じ物質量のクエン酸 1 水和物 ( $\text{HOOCCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) (和光純薬(株), 純度 99.9%)を加え十分攪拌した。この溶液をオイルバス中約 70℃で脱水シゾルを得たあと蒸発乾固を行い、得られた固体を瑪瑙乳鉢で粉碎した。このようにして得られた各前駆体粉末を空气中 10℃/min の昇温速度でそれぞれ 500, 600, 700, 800℃まで昇温し、アルミナ坩堝中で 12 時間焼成した。700℃では、5, 12, 24, 36, 48, 60 時間と熱処理時間を変えて酸化物を調製した。酸化物の結晶構造は、粉末 X 線回折 (XRD) 測定、可視光応答性は吸光度測定により評価した。

### 3. 結果及び考察

Fig.1 には、クエン酸錯体法で調製した試料に関する XRD パターンを示している。JCPDS ファイル (No.41-0309) との比較から、500℃で熱処理すると  $\text{Ca}_{0.4}\text{Bi}_{1.6}\text{O}_{2.8}$  に帰属される結晶相 (図中の△印) がまず現れ、600℃で焼成すると、 $\text{Ca}_{0.4}\text{Bi}_{1.6}\text{O}_{2.8}$  が消失して  $\text{Ca}_4\text{Bi}_6\text{O}_{13}$  相 (図中の○印) が明確に認められるようになった。固相反応法に関する同様の実験から、 $\text{Ca}_4\text{Bi}_6\text{O}_{13}$  相の出現する温度は、クエン酸錯体法の方が固相反応法よりも 100℃程度低いことが判明した。これは、固相反応では拡散により  $\text{CaBi}_2\text{O}_4$  が形成されるため

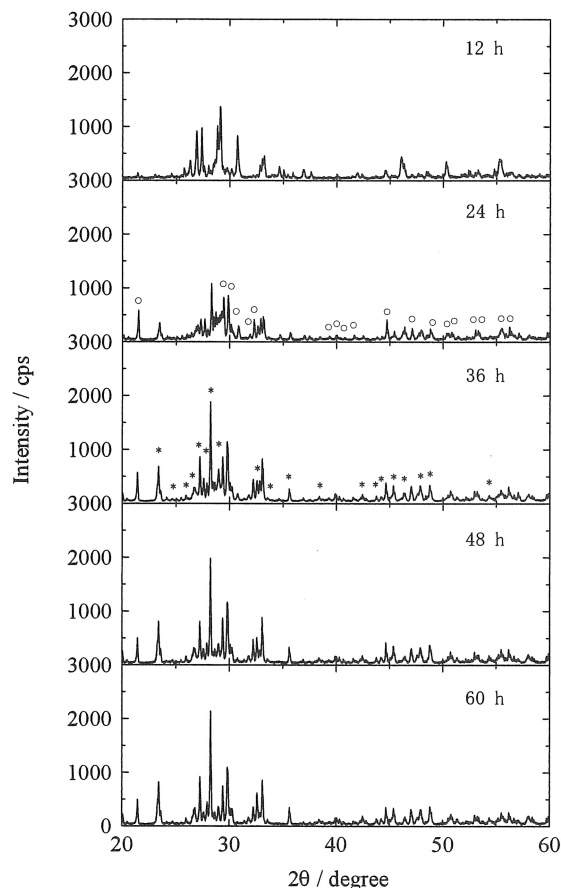


Fig. 2 Powder XRD patterns of  $\text{CaO-Bi}_2\text{O}_3$  complex oxide calcined at 700 °C.

であると考えられる。700℃では、 $\text{Ca}_4\text{Bi}_6\text{O}_{13}$  に混じって  $\text{CaBi}_2\text{O}_4$  相 (図中の\*印) が観察されるようになった。800℃では、 $\text{CaBi}_2\text{O}_4$  相が消失し  $\text{Ca}_4\text{Bi}_6\text{O}_{13}$  相及び未知相 (図中の●印) が残存した。以下では、 $\text{Ca}_4\text{Bi}_6\text{O}_{13} \rightarrow \text{CaBi}_2\text{O}_4$  への結晶構造変化が 700℃で生じていることに着目し、焼成時間と結晶相変化との関係について調べた。Fig.2 には、クエン酸錯体法により空气中 700℃において焼成時間を変えた試料粉末に関する XRD パターンを示している。焼成時間は 5, 12, 24, 36, 48 時間とした。固相反応法の場合と比較して、 $\text{CaBi}_2\text{O}_4$  に帰属されるピークが短時間の熱処理で明確になった。しかしながら、48 時間の熱処理では、 $\text{CaBi}_2\text{O}_4$  の単相を得ることができず、固相反応法で得られる結果と区別がつかなくなった。

次に、調製した試料が可視光吸収能を有することを確認するために、UV-Vis 測定を実施した。Fig.1 との比較から、500℃では  $\text{Ca}_{0.4}\text{Bi}_{1.6}\text{O}_{2.8}$  相に起因する吸収が主に現れていると思われる。600℃で処理した試料では、500℃の場合と比較して吸光度の立ち上がりが長波長側にシフトしている

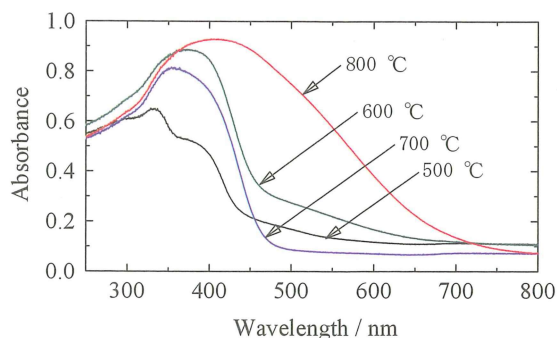


Fig. 3 Absorption spectra of CaO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> complex oxide prepared by critic acid complex method.

ことがわかる。このことは、Ca<sub>0.4</sub>Bi<sub>1.6</sub>O<sub>2.8</sub>よりもCa<sub>4</sub>Bi<sub>6</sub>O<sub>13</sub>のエネルギーギャップが小さいことを示唆している。また700℃では、600℃の場合よりも吸光度の立ち上がりが短波長側へシフトしている。このことは、文献においてCa<sub>4</sub>Bi<sub>6</sub>O<sub>13</sub>のエネルギーギャップがCaBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>よりも小さいということが報告されている事実と対応する（前者のエネルギーギャップは2.76eVであり、後者は3.08eVである<sup>7)</sup>）。さらに、800℃では長波長側における吸収が著しく増大している。XRD測定では、800℃処理後にはCaBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>相が消失し、Ca<sub>4</sub>Bi<sub>6</sub>O<sub>13</sub>相及び未同定の不純物が観察されている。長波長側の吸光度の増大は、Ca<sub>4</sub>Bi<sub>6</sub>O<sub>13</sub>とCaBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の光学的なエネルギーギャップの差だけでは説明をすることができないので、未同定の不純物相の確認が不可欠である。

#### 4. 結論

本研究では、クエン酸錯体法によりCaBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の調製を目指し、熱処理温度や処理時間を変えた粉体試料に関するX線回折測定やUV-Vis吸光度測定から以下の結果を得た。

- (1) クエン酸錯体法では、500℃で熱処理するとCa<sub>0.4</sub>Bi<sub>1.6</sub>O<sub>2.8</sub>相がまず現れ、熱処理温度が高くなるとCa<sub>0.4</sub>Bi<sub>1.6</sub>O<sub>2.8</sub>相が消失しCa<sub>4</sub>Bi<sub>6</sub>O<sub>13</sub>相が出現した。700℃焼成では、Ca<sub>4</sub>Bi<sub>6</sub>O<sub>13</sub>相とCaBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>相の混相が認められるが、800℃焼成ではCaBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>相が消失しCa<sub>4</sub>Bi<sub>6</sub>O<sub>13</sub>相と未同定の不純物相となった。
- (2) 空气中700℃において熱処理時間を変えてCa-Bi-O系複合酸化物の結晶構造変化を調べた。その結果、熱処理時間が長くなるにつれてCa<sub>4</sub>Bi<sub>6</sub>O<sub>13</sub>相に帰属される回折ピーク強度が弱くなり、CaBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の回折ピーク強度が強くなる傾向にあることがわかった。しかしながら、今回の実験ではCaBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の単相を得ることはできなかった。

- (3) 空气中500, 600, 700, 800℃で熱処理したCa-Bi-O系複合酸化物の光吸収特性を調べた。熱処理によって試料粉体中にCa<sub>4</sub>Bi<sub>6</sub>O<sub>13</sub>相に混じってCaBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>相が形成されると、吸光度の立ち上がりが短波長側へシフトした。これはCa<sub>4</sub>Bi<sub>6</sub>O<sub>13</sub>よりもCaBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>が大きなバンドギャップを持つためと考えられる。また、800℃で熱処理した粉体が可視光領域において最も高い光吸収能を有することが明らかとなった。

#### 参考文献

1. S. Matsushima, K. Obata, H. Yamane, K. Yamada, H. Nakamura, M. Arai, K. Kobayashi, *Electrochem.*, **72**, 694 (2004).
2. R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, and K. Taga, *Science*, **293**, 269 (2001).
3. S. Matsushima, K. Takehara, H. Yamane, K. Yamada, H. Nakamura, M. Arai, K. Kobayashi, *J. Phys. Chem. Solids*, **68**, 206 (2007).
4. 堂面一成, 原享和, 野村淳子, 特開2002-066333.
5. J. Tang, Z. Zou, and J. Ye, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 4463 (2004).
6. C. Marcilly, P. Courty and B. Delmon, *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**, 56 (1970).
7. W. Lue, J. Tang, Z. Zou and J. Ye, *Journal of Alloys and Compounds*, **455**, 346 (2008).

(2009年9月29日 受理)