

ビスマス系複合酸化物微粒子の調製とキャラクタリゼーション

松嶋 茂憲・中村 昇平*・小畑 賢次

Preparation and characterization of bismuth complex oxides

Shigenori MATSUSHIMA, Shohei NAKAMURA, Kenji OBATA

Abstract

BiVO_4 powder was prepared from by pyrolysis of a polymerized complex and by a solid-state reaction. In a polymerized complex method, monoclinic BiVO_4 was formed after calcination at 600 °C for 1 h in air. In a solid-state reaction, monoclinic BiVO_4 was obtained after heated at 700 °C for 1 h in air. When another element (M = La or Mo) was added into BiVO_4 , the crystallite growth of BiVO_4 was apparently suppressed and the specific surface area increased gradually with increment of M added in it. Furthermore, it was confirmed that the photocatalytic activity of BiVO_4 for oxidation of isopropanol was higher in added Mo atoms into BiVO_4 than in unadded one.

Keywords: BiVO_4 , La addition, Mo addition, photocatalyst

1. 緒言

最近、可視光照射下で有機化合物を分解可能な光触媒として BiVO_4 が注目されている。 BiVO_4 は、正方晶系または単斜晶系の結晶構造を持ち、単斜晶系の方が高い光触媒活性を示すことが知られている [1]。一般的に、Bi系複合酸化物は固相反応法により合成されているため、その比表面積は非常に小さく触媒活性も低い。このため、液相を経由したBi系複合酸化物の調製法として、錯体重合法 [2]、有機金属錯体法 [3, 4] やヘテロ金属錯体法 [5, 6] が注目されている。これらの方法では、空気中で有機金属錯体を熱分解することでBi系複合酸化物が生成するため、固相反応法と比較して、低温で目的酸化物を得ることができる。

筆者らは、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ に異種元素としてLaを添加すると、バンドギャップの狭窄化が生じてより長波長側の可視光線が吸収されるようになり、光触媒活性も改善されることを見出している [6]。本研究では、錯体重合法による BiVO_4 合成を試験するとともに、 BiVO_4 の微細構造及び光分解活性に及ぼすMoやLaの添加効果を調べた。

2. 実験方法

2.1 試料調製

BiVO_4 は、出発原料に $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 、 NH_4VO_3 及びクエン酸を用いて、錯体重合法により調製した。 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 、 NH_4VO_3 とクエン酸を1:1:2のモル比でプロピレングリコールに溶解させることで前駆体溶液を得た後、マントルヒーター内で蒸発乾固して前駆体を得た。乳鉢中で前駆体を粉碎し、空气中500 ~ 700 °Cで1時間処理した。異種元素の添加は、 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 及び $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ を用いて行った。比較のため、出発原料に Bi_2O_3 と V_2O_5 を用いて、固相反応法による試料調製も実施した。

2.2. キャラクタリゼーション

生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線回析 (XRD) 測定、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察、紫外可視拡散反射スペクトル (UV-vis) 測定、光触媒活性試験により実施した。XRD 測定には、粉末 X 線回折装置 (理学電機製, Ultima IV) を用い、測定条件は X 線源: Cu-K α 線, 管電圧 - 管電流: 30 kV - 20 mA, 走査範囲 (2 θ): 5 - 80 °, スキャン速度: 2.0 ° min⁻¹, サンプリグ角度: 0.01 °, 積算回数: 3 回とした。粉体試料の拡散反射吸光度測定には、UV-vis分光計 (日本分光製, JASCO V-550) を用いた。測定条件は、測定モード: Abs, レスポンス: Medium, バンド幅: 5.0 nm, 走査速度: 400 nm / min, 開始波長: 800 nm, 終了波長: 250 nm, データ取り込み間隔: 1.0 nmとした。光触媒活性試験は、イソプロパノールの光酸化分解から評価した。可視光照射には、Xeランプの光源とカットオフ・フィルター ($\lambda \geq 420$ nm) を使用した。イソプロパノールの分解量は、TCD付属のガスクロマトグラフィーにより、 CO_2 生成量から見積もった。

3. 結果及び考察

3.1 BiVO_4 の調製

最初に、固相反応法から得られた試料について XRD 測定を実施した。Fig. 1 には、固相反応法から得た BiVO_4 に関

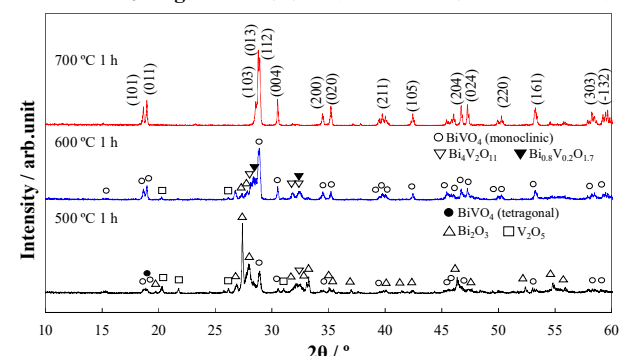


Fig.1 固相反応法から合成した BiVO_4 の XRD パターン

*北九州工業高等専門学校専攻科 生産デザイン工学専攻

する XRD パターンを示している。XRD 測定の結果から、空气中 500 °C、1 時間で焼成した試料では、未反応の原料を多く含んでいることがわかる。600 °C 焼成した試料では、単斜晶の BiVO_4 の生成が確認されるが、不純物相として $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ や $\text{Bi}_{0.8}\text{V}_{0.2}\text{O}_{1.7}$ が確認された。さらに 700 °C で焼成すると、単相の単斜晶系の BiVO_4 が得られることがわかった。次に、錯体重合法により種々の熱処理条件下で BiVO_4 粉末を調製し、XRD 測定を行った。Fig. 2 に XRD 測定結果を示している。空气中 500 °C で焼成すると、単斜晶の BiVO_4 が得られるが、不純物相として Bi_2O_3 , $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ や V_2O_5 が含まれることがわかった。一方、600 °C で焼成すると、単相の BiVO_4 が得られた。700 °C 以上で焼成しても、不純物相の生成は確認されなかった。錯体重合法を利用すると、固相反応法と比較して 100 °C 低温で、単相の単斜晶系 BiVO_4 が得られることがわかった。

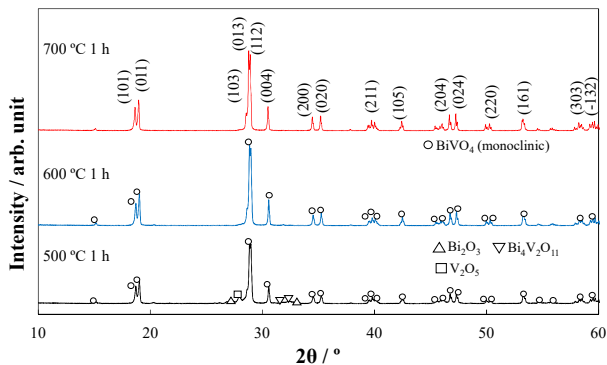
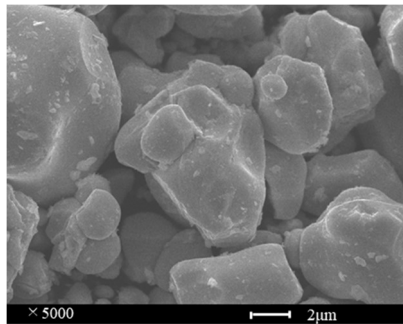
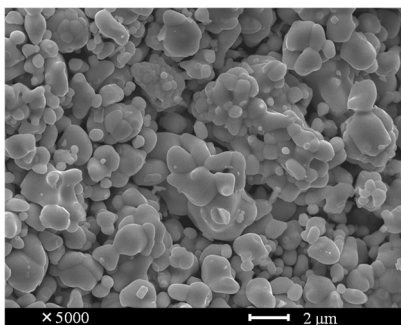


Fig. 2 異種元素未添加の前駆体試料のXRDパターン



(a) 固相反応法

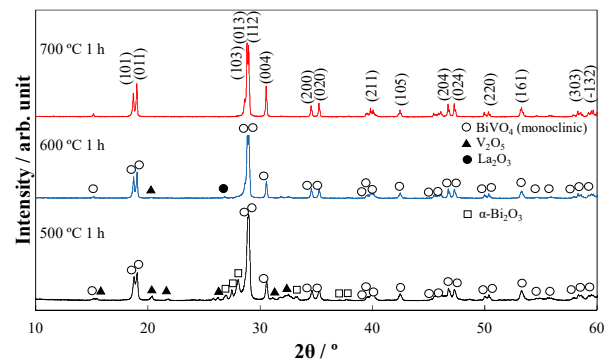


(b) 錯体重合法

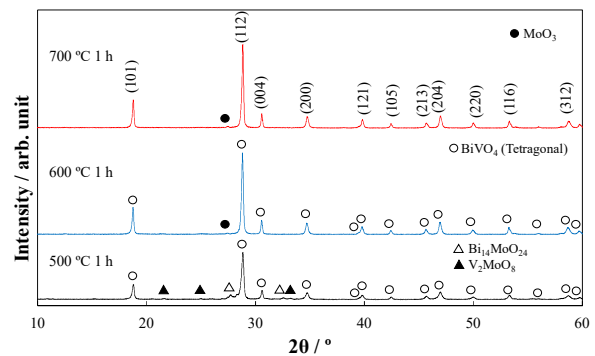
Fig. 3 各調製法から得られた BiVO_4 のSEM写真

試料の表面形態を調べるために、SEM 観察を実施した。Fig. 3 には、各調製法から得られた BiVO_4 粉末に関する SEM 写真を示している。写真から、固相反応法よりも、錯体重合法の方が微粒子調製に適していることが明らかである。

以下では、 BiVO_4 に異種元素を添加することで粒子の微細化を図った。異種元素としてLaとMoを選択し、その添加による結晶構造変化を調べた。Fig. 4 には、空气中600 °Cで1時間において5 mol%のLa及びMoを添加した前駆体を処理したときのXRDパターンを示している。XRD測定から、5 mol% Laを添加した試料では、未添加の場合と同様に単斜晶系の BiVO_4 が得られるが、5 mol% Moを添加すると、正方晶系の BiVO_4 相が生成することがわかった。Fig. 5 には、結晶子サイズと熱処理温度との関係を示している。結晶子サイズは、単斜晶系 BiVO_4 では (004) 反射, 正方晶系 BiVO_4 では (112) 反射に帰属される回折ピークにScherrer式を適用して求めた。空气中600 °Cで1時間焼成した試料の結晶子サイズは、未添加, 5 mol% Mo, 5 mol% Laを添加した試料の順に、それぞれ76.2, 41.0及び57.6 nmであった。この結果より、MoやLaの添加によって BiVO_4 の結晶子成長が抑制されること、La添加よりもMo添加によって結晶子成長は一層抑制されることが明らかとなった。



(a) La-added BiVO_4



(b) Mo-added BiVO_4

Fig. 4 LaとMoを5 mol%添加した試料のXRDパターン

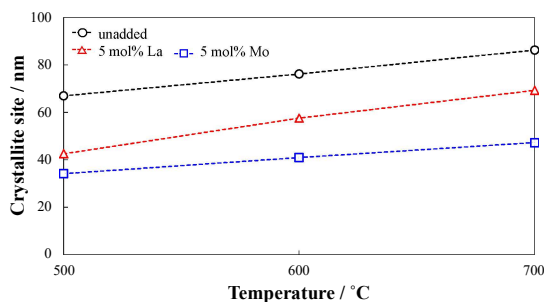


Fig. 5 La及びMoを添加したBiVO₄の処理温度と結晶子サイズとの関係

3.2 光吸収特性

BiVO₄粉末の光吸収特性を拡散反射型UV-vis測定から調べた。Fig. 6 には、空气中600 °Cで1時間処理した試料の拡散反射スペクトルを示している。いずれの試料も550 nm以下の波長の光を吸収することがわかった。基礎吸収の立ち上がりから、BiVO₄の光学的バンドギャップは約2.4 eVと見積もられた。また、基礎吸収領域の拡散反射スペクトルの形状や位置は、LaやMoの添加によってほとんど変化しなかった。

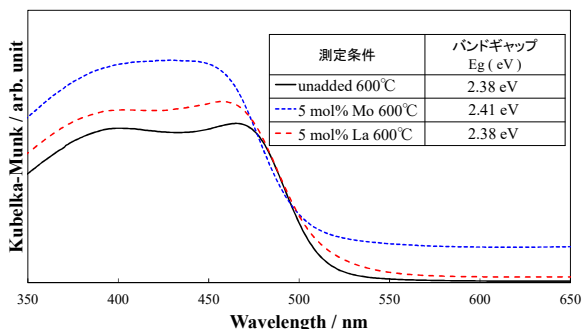


Fig. 6 各条件で調製したBiVO₄のUV-vis曲線

3.3 光触媒活性試験

続いて、可視光 ($\lambda \geq 420$ nm) 照射下で試料の光触媒活性を調べた。光触媒活性試験は、イソプロパノールの光酸化分解活性から評価した。Fig. 7 に示すように、TiO₂(P-25,

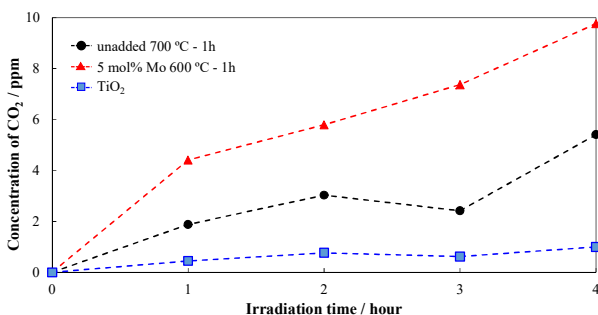


Fig. 7 未添加及び5 mol% Moを添加したBiVO₄に関する可視光照射下における光触媒活性

約48 m² g⁻¹) よりも、未添加のBiVO₄の方が高い活性を示すことが明らかである。異種元素の添加では、LaよりもMoの添加によってBiVO₄の光分解活性が大きく向上することが判明した。

4. 結論

本研究で得られた成果を以下に列挙する。

- (1) 空气中600 °Cで焼成することで、単一相の単斜晶系のBiVO₄が得られた。5 mol% Laを添加した試料では、単斜晶系のBiVO₄が得られた。一方、5 mol% Moを添加すると、正方晶系のBiVO₄相が生成した。
- (2) 結晶子サイズを求めたところ、Moを添加した場合のほうがLaよりも結晶子サイズが抑制された。
- (3) UV-vis測定の結果から、未添加、5 mol% Mo、5 mol% Laを添加したBiVO₄の光学的バンドギャップは、順に2.38, 2.41, 及び2.38 eV と見積もられた。
- (4) 光触媒活性試験を実施したところ、未添加のBiVO₄は、TiO₂ よりも高い活性を示し、BiVO₄に対して、5 mol% Moを添加すると、光分解活性が改善された。

謝辞

本研究の一部は、JSPS科研費JP15K05658の助成を受けて実施した。

<参考文献>

- [1] A. Kudo, K. Omori, H. Kato, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 11459 (1999).
- [2] M. Popa, J. Frantti, M. Kakihana, *Solid State Ionics*, **154-155**, 437 (2002).
- [3] Y. Obukuro, H. Nakamura, K. Obata, S. Matsushima, M. Arai, K. Kobayashi, *J. Phys. Chem. Solids*, **72**, 1477 (2011).
- [4] Y. Obukuro, S. Matsushima, K. Obata, M. Arai, K. Kobayashi, *J. Phys. Chem. Solids*, **75**, 427 (2014).
- [5] Y. Obukuro, G. Sakai, Y. Okuyama, N. Matsunaga, S. Matsushima, K. Obata, E. Asato, *Chem. Lett.*, **44**, 890 (2015).
- [6] Y. Obukuro, S. Matsushima, K. Obata, T. Suzuki, M. Arai, E. Asato, Y. Okuyama, N. Matsunaga, G. Sakai, *J. Alloys. Compd.*, **658**, 139 (2016).

(2017年11月 6日 受理)