

Ca₄Bi₆O₁₃ へのSrのドーピング効果

小畑 賢次・上原 拓也・松嶋 茂憲

Doping Effect of Sr on the Ca₄Bi₆O₁₃

Kenji OBATA, Takuya UEHARA and Shigenori MATSUSHIMA

Abstract

Undoped and Sr-doped Ca₄Bi₆O₁₃ powders were prepared by a citric acid complex method and characterized by X-ray diffraction (XRD), UV-vis diffuse reflectance spectrum (DRS), specific surface area measurements and microstructure observation. The single phase of Ca₄Bi₆O₁₃ crystal was obtained after calcined at 700 °C for 12 h in air. The obtained Ca₄Bi₆O₁₃ powder had a crystallite size of 70 nm and a specific surface area of 1.05 m²/g. By adding Sr to Ca₄Bi₆O₁₃, the specific surface area decreased with increase of the Sr content. From a scanning electron microscopy (SEM) observation, it was found that the undoped Ca₄Bi₆O₁₃ powder was the agglomerates of smaller particles having an average size of 70 nm and the particle size was ranging from 0.5 to 1.5 μm. When Sr was added to Ca₄Bi₆O₁₃, an opening volume between Ca₄Bi₆O₁₃ particles apparently decreased, suggesting a decrease of the specific surface area. The diffused UV-vis reflectance spectra measurements showed that the optical band gap of Ca₄Bi₆O₁₃ estimates to be 2.82 eV and decreases slightly by doping of Sr. Among the photocatalysts examined, the highest activity was achieved for 1mol% Sr-doped Ca₄Bi₆O₁₃.

Keywords: Ca₄Bi₆O₁₃, Sr-doped Ca₄Bi₆O₁₃, Citric acid complex method, Photocatalyst

1. 緒言

CaO-Bi₂O₃系では、熱力学的に安定な結晶相として、CaBi₂O₄, Ca₂Bi₂O₅, Ca₄Bi₆O₁₃ 及び Ca₅Bi₁₄O₂₆ が知られている¹⁾。これらの結晶相の中で、Tangらは単斜晶系のCaBi₂O₄に着目し、可視光照射下において、有機汚染物質の分解に対して、CaBi₂O₄がアナターゼ型TiO₂よりも高い光触媒活性を示すことを示した²⁾。これは、アナターゼ(3.20eV)と比較して、CaBi₂O₄のエネルギーギャップが3.08eVと小さいことに主に起因すると考えられる³⁾。

一般に、これらのアルカリ金属ビスマス酸化物は、固相反応で調製されている。固相反応法は、容易で便利な手法であるため頻繁に用いられているが、この合成法には、結晶成長、組成比の変化、第2相が容易に生成するなどいくつかの問題点がある⁴⁾。何よりも、目的化合物を得るためには、出発原料の粉碎と高温での焼成を繰返し実施しなければならない。その結果、得られる生成物の表面積は著しく減少し、必然的にその触媒活性は低下してしまう。言うまでもなく、高比表面積は触媒特性を支配する重要な因子である。

これに対して、Marcillyらは、金属酸化物を得るために有機酸(クエン酸、マロン酸、酒石酸、グリコール酸など)を使用した新規な調製方法を報告した⁵⁾。彼らは、COOH基を持つ有機酸中のH⁺が溶液中で金属イオンと置換し、クエン酸錯体などの有機酸錯体が容易に生成されることを示した。この錯体は、目的化合物を得るための前駆体として用いることができる。その前駆体は、固相反応法の場合よりも低い焼成温度で目的の酸化物に変換されるので、その最終生成物は、大きな比表面積と均一性の高い化学組成を持つことが期待される。

我々は、CaBi₂O₄よりも小さなバンドギャップを持つCa₄Bi₆O₁₃に注目し、クエン酸錯体から調製したCa₄Bi₆O₁₃粉末が高比表面積と単一相であり、固相反応より得られた試料よりも、可視光照射下においてメチレンブルーの分解に対して高活性であることを見出した。本研究では、光触媒活性を増大させるために、Ca₄Bi₆O₁₃へのSrの添加を試み、その効果を明らかにした。

2. 実験方法

2.1 試料調製

クエン酸錯体法では、Bi(NO₃)₃・5H₂O(和光純薬(株)、純度99.9%)とCa(NO₃)₂・4H₂O(和光純薬(株)、純度99.9%)をそれぞれ3M-HNO₃中に溶解させ、クエン酸・1水和物(和光純薬(株)、純度99.5%)を金属イオンに対して等モルずつ加えることで前駆体溶液を準備した。不純物の添加には、Sr(NO₃)₂(和光純薬(株)、純度98.0%)を使用し、Srの添加量は、Caに対して1, 5, 10 mol%とした。こうして得られた前駆体溶液は、ホットプレート上で攪拌しながら蒸発乾固された。この際、試料の爆発に留意しながら加熱を行った。Ca_{4-x}Sr_xBi₆O₁₃(x = 0.01, 0.05, 0.1)複合酸化物の前駆体粉末は、有機物を除去するために、蒸発乾固後に空气中400°Cで30分間処理された。前駆体粉末は、昇温速度を10°C/minとして、空气中600, 700, 800°Cで12時間、あるいは700°Cで6, 12, 18, 24時間で焼成された。

2.2 調製した試料の物性評価

結晶構造は、粉末X線回折装置(理学電機製, Ultima IV)を用いて、ICSDファイルと照合することで同定した⁶⁾。測定条件はX線源: Cu-Kα線, 管電圧・管電流: 30kV・20mA, 走査範囲(2θ): 5°- 60°とした。結晶子径は、Scherrer法により算出した。Scherrerは、結晶に不完全性がなく、回折線の拡がり(θ)が結晶子の大きさに依存すると仮定して、以下の実験式を導いた(式(1))⁷⁾。

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

ここで、D: 結晶子の大きさ[Å], K: Scherrer定数(= 0.9), λ: 測定X線波長[Å], β: 回折線の拡がり[rad], θ: 回折線のブラッグ角[°]である。Scherrer式による結晶子径の算出では、Ca₄Bi₆O₁₃において最も強い回折強度を示す(112)反射を用いた。比表面積は、S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Tellerらにより導出された、いわゆるBET式(2)を用いて測定した⁸⁾。

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \times \frac{P}{P_0} \quad (2)$$

ここで、 V_m ：第一層に吸着したガス容積、 V ：吸着されたガスの容積、 P ：サンプルセル内の圧、 P_0 ：飽和蒸気圧を表している。試料の表面積測定は、吸着ガスに N_2 ガスを用い、表面積測定装置 (QUANTACHROME INSTRUMENTS 社製, NOVA 1200e)により行なった。(2)式は、通常 P/P_0 が0.05~0.35の範囲において適用されるため、 $P/P_0 = 0.1, 0.2, 0.3$ で実施した。BETプロットより得られた直線の切片と傾きから V_m を求め、(3)式を用いた。

$$S_A = V_m \times N \times A_m \quad (3)$$

ここで、 S_A ：試料の表面積、 N ：アボガドロ数、 A_m ：窒素ガス1分子の占める面積 (0.162 nm²)である。また、比表面積： S (m²/g)、密度： d (g/cm³)とすると、表面積/体積 = $3/r$ であるから、 $S \times d / 10000$ (m²/cm³) = $3/r$ となり、比表面積測定からも粒子径 r (cm)を求めた。試料表面の微細構造の観察は、走査型電子顕微鏡 (SEM)により実施した。粉体試料の拡散反射スペクトル測定には、UV-vis 分光装置 (日本分光製, JASCO V-550)を用い、測定条件は測定モード：Abs, レスポンス：Medium, バンド幅：5.0nm, 走査速度：400 nm/min, 測定波長：250 - 800 nmとした。測定されたスペクトルは、Kubelka-Munk (KM) 変換された後、以下の解析で用いられた⁹⁻¹¹⁾。KM変換では、次式で与えられるK-M関数 ($f(R_\infty)$) が用いられる。

$$f(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{K}{S} \quad (4)$$

ここで、 R_∞ ：反射率、 K ：吸光係数、 S ：散乱係数である。光触媒活性は、メチレンブルー(MB)分解法により評価した。可視光照射は、Xeランプの光源と420nm Cut-off フィルターを使用することで実施した。試料は、約0.1gを直径10mmのディスク状に成型し、5ppmメチレンブルー溶液 10 mL に浸漬させた後、可視光を120分間まで照射した。メチレンブルーの分解量は、可視光照射後のMB溶液について、メチレンブルーの最大吸収波長668nmの吸収強度から見積もった。

3. 結果及び考察

3.1 XRD測定

Fig. 1 には、クエン酸錯体法で得られた前駆体粉末を空气中600, 700及び800 °Cで12時間焼成した試料に関するXRDパターンを示している。XRD測定の結果から、前駆体を空气中600°Cで処理すると、主相の $Ca_4Bi_6O_{13}$ が生成し、微量の $Ca_3Bi_8O_{15}$ 相が含まれていた。この結晶相は700°C以上で加熱すると消滅した。

1, 5, 10 mol%のSrを添加し、クエン酸錯体法で得られた前駆体粉末を、空气中700 °Cで12時間焼成した。Fig. 2 には、Srを添加した試料に関するXRDパターンをそれぞれ示している。この結果より、1, 5, 10mol%のSrを添加した前駆体においても、空气中700°C, 12時間の熱処理をすると、単一の $Ca_4Bi_6O_{13}$ 相が得られた。

Scherrer式(1)を用いて、試料の結晶子径を見積もったところ、0, 1, 5, 10mol%のSrを添加した試料について、各々64.7, 69.6, 70.2, 70.2 nmであった。Vegard則によると、格子定数は化学組成変化に比例して変化することが知られている¹²⁾。Fig. 3 には、 $Ca_4Bi_6O_{13}$ の各格子定数とSr添加量との関係を示している。1から5mol%までSrを添加すると、各格子定数が大きくなっている。八配位における有効イオン半径は、 $Ca^{2+} = 106$ pm, $Sr^{2+} = 127$ pmであ

る。添加した Sr^{2+} が全て Ca^{2+} サイトへ置換されたとすれば、 $Sr/Ca = 0.01, 0.05, 0.10$ では、格子定数変化量は各々+0.2%, +1.0%, 2.0%に相当する。Fig. 3 より、 $Sr/Ca = 0.01, 0.05, 0.10$ の格子定数変化量は、各々a軸では+0.04%, 0.08%, 0.04%, b軸では+0.04%, 0.07%, 0.06%, c軸では+0.02%, 0.03%, 0.01%と見積もられた。従って、 $Ca_4Bi_6O_{13}$ の格子定数の拡張は、 Ca^{2+} サイトへの Sr^{2+} 置換によるものかどうかは不確かである。Fig. 1 に示すように、Srを含む不純物相は、XRD測定では観測されなかったことから、 $Ca_4Bi_6O_{13}$ に添加された過剰のSrは、アモルファス相として存在しているかもしれない。

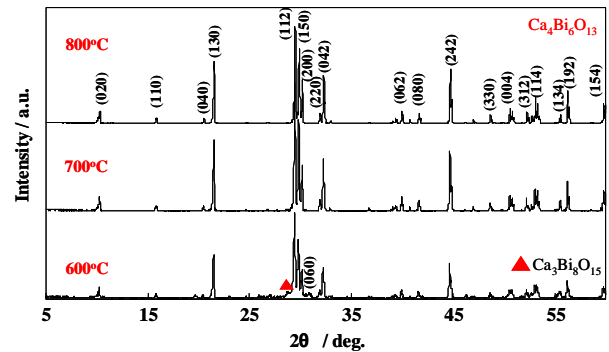


Fig. 1 種々の温度で12時間焼成した $Ca_4Bi_6O_{13}$ のXRDパターン (クエン酸錯体法)

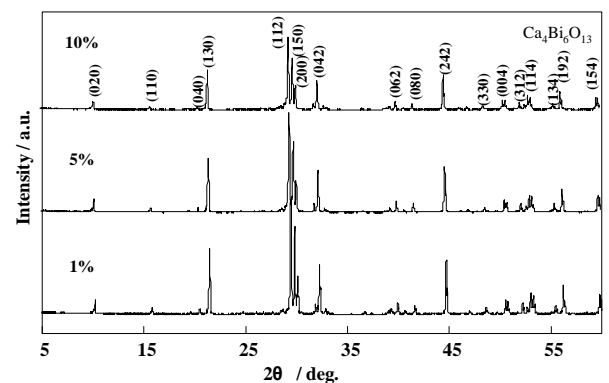


Fig. 2 700°C, 12時間焼成したSr-doped $Ca_4Bi_6O_{13}$ のXRDパターン

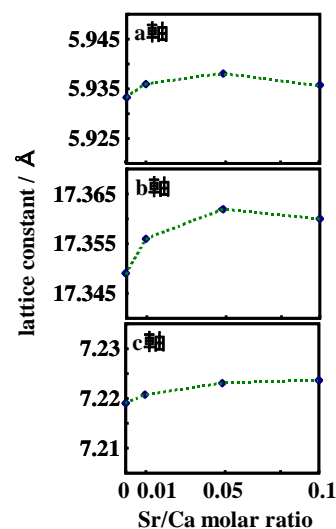


Fig. 3 Sr-doped $Ca_4Bi_6O_{13}$ の格子定数とSr添加量の関係 (熱処理条件：700°C, 12時間)

3.2 比表面積測定

比表面積測定は、各温度において12時間熱処理した試料について、液体窒素温度 (77K) 下において実施された。Fig. 4 には、クエン酸錯体法により前駆体を調製し、これを空气中700 °Cで12時間熱処理して得たCa₄Bi₆O₁₃に関するBETプロットを示している。0.1 < P/P₀ < 0.3 の範囲で良好な直線性が得られ、式 (2) が適用できることがわかる。Fig. 4 の測定データに最小二乗法を適用して、直線の傾き及び切片からV_mを求め、式(3)より比表面積を算出した。Table 1 は、Srを添加した試料に関する比表面積測定の結果を比較している。1mol%のSrを添加すると、Ca₄Bi₆O₁₃ の比表面積はほぼ半減し、Srドープ量の増加に伴いそれ以降の表面積が減少した。Table 2 は、BET法より求めたSrを添加した試料の粒子径の結果を比較している。この結果より、Srの添加量が増加すると粒子径が増大していることがわかった。

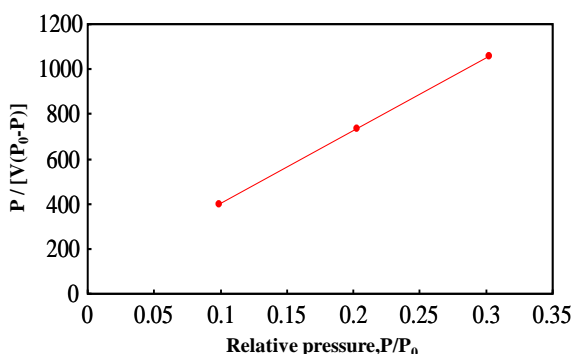


Fig. 4 クエン酸錯体法より調製したCa₄Bi₆O₁₃のBETプロット (熱処理条件：700°C, 12時間)

Table 1 Srを添加した試料のBET比表面積

Sr/Ca molar ratio	Specific surface area / m ² g ⁻¹
0	1.05
0.01	0.55
0.05	0.36
0.10	0.18

Table 2 BET法より求めたSrを添加した試料の粒子径

Sr/Ca molar ratio	Particle size / μ m
0	4.0
0.01	7.6
0.05	11.6
0.10	23.4

3.2 SEM観察

次に、SEMによるCa₄Bi₆O₁₃ 粉体の表面形態を観察した。Fig. 5 には、空气中700 °C, 12時間熱処理後の無添加と5 mol%のSrを添加したCa₄Bi₆O₁₃のSEM像を示している。SEM観察から、700°Cで12時間熱処理したSr無添加のCa₄Bi₆O₁₃試料の粒子サイズは、0.5-1.5μm であり、XRD測定から見積もられた平均結晶子サイズの約70nmよりかなり大きいことがわかる。XRD測定とSEM観察との結果から、SEMで観測されるCa₄Bi₆O₁₃粒子の単一相は、Sherrer式から見積もった平均約70nmの小さな粒子の塊であることがわかった。Srを添加すると、Ca₄Bi₆O₁₃ 粒子間の微細孔が消失する傾向にあることがわかる。これは、添加されたSrがCaサイトに置換されず、Srを含むアモルファス相が表面に生成したためと考えられる。XRD測定とBET測定の結果も考慮すると、Caサイトに置換されなかったSrに起因する化合物が、Ca₄Bi₆O₁₃の試料表面を覆い、比表面積を減少させたと考えられる。

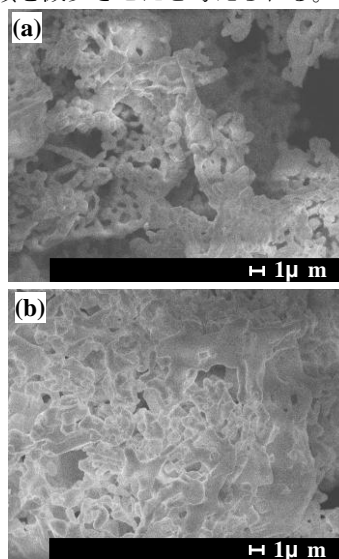


Fig. 5 Sr-doped Ca₄Bi₆O₁₃のSEM像 (a) undoped and (b) 5 mol%

3.3 UV-vis測定

続けて、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、クエン酸錯体法より調製したCa₄Bi₆O₁₃について拡散反射スペクトル測定を実施した。Fig. 6 は、700 °Cで6, 12, 18, 24時間焼成した試料に関する吸光度スペクトルを示している。この結果より、バンド間吸収の吸収端は、試料の焼成時間を延長しても大きな変化は見られなかった。

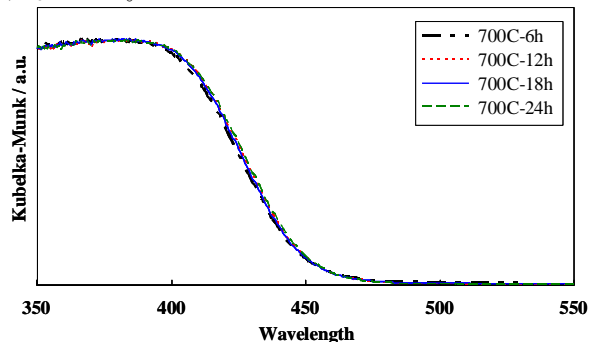


Fig. 6 700 °Cで6, 12, 18, 24時間焼成したCa₄Bi₆O₁₃のUV-vis曲線

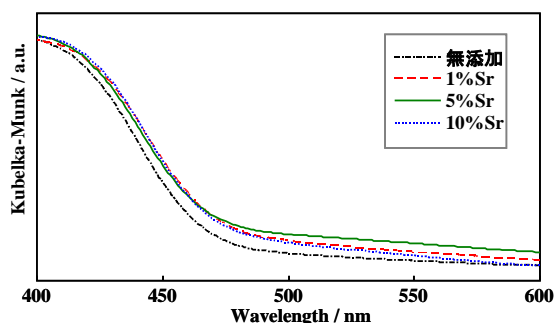


Fig. 7 Srを種々のmol%で添加し、700°Cで12時間焼成したCa₄Bi₆O₁₃のUV-vis曲線

Fig. 7 は、1, 5, 10 mol%のSrを添加し、700°Cで12時間焼成した試料に関する吸光度スペクトルを示している。この結果より、バンド間吸収の吸収端は、Srを添加するとわずかに長波長側へシフトした。

バンド間遷移の吸収端では、吸収係数 α は次式従うことが知られている¹³⁾。

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

ここで、 $h\nu$ は光のエネルギー、 E_g はバンド間のエネルギーギャップ、 n は遷移の型を表す定数である。直接許容遷移の場合は $n=1/2$ 、間接許容遷移の場合は $n=2$ 、間接禁制遷移は $n=3$ となる。Ca₄Bi₆O₁₃のバンド間吸収が直接型と間接型のどちらで生じているのか調べるため各 n 値に対して検討した。Fig. 8 には、700°Cで12時間焼成したCa₄Bi₆O₁₃の $(f(R_\infty) h\nu)^2 - h\nu$ プロットを示している。これより、 $n=1/2$ の時に最も直線性が得られることが判明した。このことは、Ca₄Bi₆O₁₃のバンド間吸収が直接遷移型であることを示している。さらに、Fig. 8 から、光学的バンドギャップを見積もった。バンド間吸収の吸収端は、吸収スペクトル強度が大きく変化している波長領域においてスペクトルに沿って接線を引き、接線と波長軸との交点から見積もった。Sr 無添加のCa₄Bi₆O₁₃では、価電子帯-伝導帯間のバンド間吸収に起因する吸光度スペクトルの増大は、440 nm (2.82 eV) 付近から認められた。また、同様にして、Srを添加した試料についても見積もった。その結果、1, 5, 10 mol%のSrを添加した試料は、各々445nm (2.79eV) , 446nm (2.78eV) , 446nm (2.78eV) と見積もられた。その結果をTable 3 にまとめている。

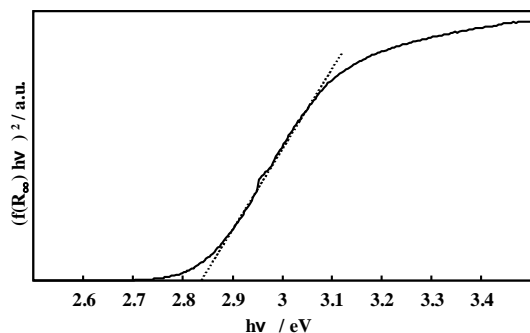


Fig. 8 700°Cで12時間焼成したCa₄Bi₆O₁₃の $(f(R_\infty) h\nu)^2 - h\nu$ プロット

Table 3 Srを添加した試料の光学的バンドギャップ

Sr/Ca molar ratio	E _g / eV (nm)
0	2.82 (440)
0.01	2.79 (445)
0.05	2.78 (446)
0.10	2.78 (446)

3.4 光触媒活性

Fig. 9 には、TiO₂とSrを添加したCa₄Bi₆O₁₃に対する光触媒活性を比較している。この結果より、可視光領域では、Ca₄Bi₆O₁₃は、TiO₂よりも高活性であることを示している。また、クエン酸錯体法では、1mol%のSrを添加したCa₄Bi₆O₁₃は、試料が最も高い活性を示した。1mol%以上Srを添加すると、逆に光触媒活性は低下した。5, 10 mol%のSrを添加すると、比表面積は大きく低下するが、これらの光触媒特性は無添加の試料よりも高い活性を示した。メチレンブルー分解法による光触媒活性試験の結果は、比表面積よりも、Ca₄Bi₆O₁₃のバンドギャップの方が大きな影響を与えていることを示唆している。

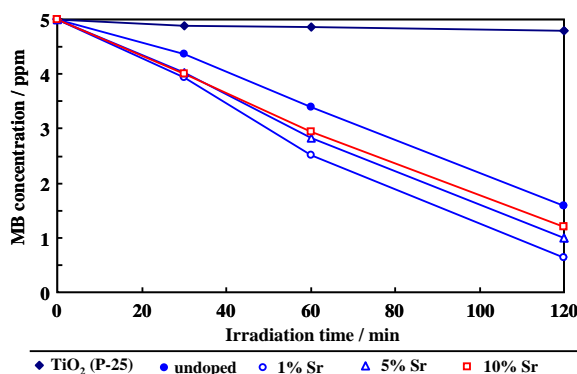


Fig. 9 Srを添加した試料の光触媒活性

4. 結論

本研究では、クエン酸錯体法によりCa-Bi-O系複合酸化物の調製を行い、また、不純物としてSrを添加し、熱処理条件を変えた粉体試料を用いて粉末X線回折測定、比表面積測定、UV-vis測定、蛍光X線測定を実施し、以下の知見を得た。

- (1) 粉末X線回折測定から、クエン酸錯体法ではCa₄Bi₆O₁₃の単相が空気中700°C、12時間の焼成で得られた。また、700°C、12時間焼成後のSrを添加した試料では、SrOやSrCO₃等のSrに起因する不純物相の生成は確認されなかった。
- (2) SEM観察の結果から、Ca₄Bi₆O₁₃粉体は、Srを添加すると微細孔が消失する傾向にあることがわかった。
- (3) BET法による比表面積測定から、Srを添加すると、比表面積が低下した。
- (4) UV-vis測定から、Ca₄Bi₆O₁₃のバンド間吸収は間接遷移型ではなく直接遷移型と考えられた。さらに、光

学的バンドギャップを見積もったところ、Sr 無添加の $\text{Ca}_4\text{Bi}_6\text{O}_{13}$ では440 nm (2.82 eV)であったが、1, 5, 10 mol%のSrを添加した試料は、各々445nm (2.79eV), 446nm (2.78eV), 446nm (2.78eV)であった。メチレンブルー分解法による光触媒活性試験では、比表面積よりも、 $\text{Ca}_4\text{Bi}_6\text{O}_{13}$ のバンドギャップの方が大きな影響を与えていた。

<参考文献>

- 1) B. Hallstedt, D. Risold and L.J. Gauckler, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 2629 (1997).
- 2) J. Tang, Z. Zou and J. Ye, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 4463 (2004).
- 3) W. Luo, J. Tang, Z. Zou and J. Ye, *J. Alloys Compd.*, **455**, 346 (2008).
- 4) M. Sakamoto, P. Nunziante, E. Traversa, S. Matsushima, M. Miwa, H. Aono and Y. Sadaoka, *J. Ceram. Soc. Jpn*, **105**, 963 (1997).
- 5) C. Marcilly, P. Courty and B. Delmon, *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**, 56 (1970).
- 6) $\text{Ca}_4\text{Bi}_6\text{O}_{13}$ (No. 00-042-1459), $\text{Ca}_3\text{Bi}_8\text{O}_{15}$ (No. 00-049-0021), $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$ (No. 00-048-0213).
- 7) B. D. Cullity, 「新版 X線回折要論 (松村訳)」, p.94, アグネ (1994).
- 8) 上松敬禧, 中村潤児, 内藤周式, 三浦弘, 工藤昭彦, 「触媒化学」, p.110, 朝倉書店 (2004).
- 9) P. Kubelka, *J. Opt. Soc. Am. A*, **38**, 448 (1948)
- 10) P. Kubelka, *J. Opt. Soc. Am. A*, **44**, 330 (1954)
- 11) Y. J. Kim, S. J. Athertou, E. S. Brighaw, T. E. Mallouk, *J. Phys. Chem.*, **97**, 11802 (1993).
- 12) Denton, A.R., Ashcroft, N.W. *Physical Review A (Atomic, Molecular, and Optical Physics)*, **43**, pp.3161-3164 (1991).
- 13) 野坂芳雄, 野坂篤子, 「入門 光触媒」, p.43, 東京図書株式会社 (2004).

(2011年11月4日 受理)