

可視光応答型光触媒の合成とその特性評価

栗原亜弥* 高木喜樹** 栗林清**

(平成 18 年 12 月 4 日受理)

Synthesis of Visible Light Responsive Photocatalyst and its Properties

Aya KURIHARA* Yoshiki TAKAGI** Kiyoshi KURIBAYASHI**

Vanadyl sulfate n-hydrate (0.04 mol) and Indium (III) nitrate n-hydrate (0.04 mol) were dissolved into 100 cm³ three different solvents. The solutions were refluxed at 70°C for 20 h under N₂ gas flowing. And a solvent was evaporated by rotary vacuum evaporator. Thus obtained Indium vanadate precursor powder was calcined at 650°C in air for 2 h. The resultant powder was then characterized by powder x-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and BELSORP Mini porosimeter. Photocatalytic activity of InVO₄ was evaluated from measurements of decomposition of methylene blue under irradiation of fluorescent light and black light, i.e. 50 cm³ methylene blue solution with 0.10g photocatalyst was used for the experiments at room temperature. The solutions were exposed to fluorescent light or black light for various times between 30 min. and 480min. And concentration of methylene blue of the solution was measured by the absorptiometry.

Key word: InVO₄, 光触媒, メチレンブルー分解, 可視光, 蛍光灯, ブラックライト, TiO₂

1. 緒言

紫外光照射による TiO₂ 上での水の完全分解実験¹⁾以来、半導体光触媒についての多くの研究がなされてきた。半導体光触媒として TiO₂ は最も有望な物質の一つと考えられており、環境浄化用の商品として多数市販されている²⁾。しかしながら、TiO₂ (アナターゼ型) は 3.2eV のバンドギャップエネルギーを持ち、可視光をほとんど吸収することが出来ない。すなわち、太陽光全エネルギーの 3~4% 程度しか TiO₂ 上で利用出来ないことになる。

工業的な応用を考えた場合、太陽光に効率良く応答する半導体光触媒の開発が切望されている。可視光応答型光触媒に関する報告としては、InNbO₄ と InMTaO₄ (M=Cu, Ni, Co, Fe, Mn) といった Wolframite 構造の化合物が 500nm より短波長側の可視光を吸収するという報告がある^{3,4)}。また、オキシナイトライド⁵⁾なども注目され研究が行われている。最近特に注目される研究としては、J.Ye 等⁶⁾に

よる InVO₄ がある。彼らは固相反応法により InVO₄ を合成し、この化合物が 650nm よりも短波長側の可視光を吸収することを報告している。しかしながら、半導体光触媒としての InVO₄ の詳細は、あまり明らかになっていない。

そこで、本研究では、より低温での合成が可能と考えられる溶液法を用い InVO₄ 粉体を合成することを試みた。そして、合成した InVO₄ 粉体のキャラクタリゼーションと光触媒特性を評価したので報告する。

2. 実験方法

硫酸バナジル n 水和物 (0.04mol) と硝酸インジウム (III) n 水和物 (0.04mol) とを、3 種類の異なる溶媒、すなわちエタノール、2-メトキシエタノール、そして等体積のエタノールと 2-メトキシエタノールの混合溶液 100 cm³ に溶解させた。

* 大学院理工学研究科環境マテリアル専攻修士

** 理工学部環境科学科

これらの溶液を、窒素雰囲気下 70°C で 20 時間還流した。還流後、ロータリーエバポレーターで溶媒を蒸発させ、InVO₄原料粉を得た。得られた原料粉体を空气中で 650°C の温度で 2h 焼成した。焼成した試料を粉末 X 線回折(XRD) により生成相の同定を、走査型電子顕微鏡(SEM)により合成した InVO₄ 粉体の粒径および形態を、Belsorp-mini 比表面積測定計で粉体の比表面積をそれぞれ調べた。また、InVO₄ の光学吸収端を測定する目的で、InVO₄ 前駆体溶液を石英ガラスにスピコートした後、空气中、650°C で 2h 焼成を行い、薄膜を作製した。薄膜の吸収スペクトルは UV-VIS 分光光度計で測定した。InVO₄ の光触媒特性については、1.0×10⁻² g/dm³ メチレンブルー溶液 50cm³ に 0.10g の InVO₄ 光触媒を懸濁し、蛍光灯(東芝(株)・10W)照射下及びブラックライトランプ(NEC ライティング(株)・10W)照射下に 30 分から 480 分間放置した後、メチレンブルー溶液の濃度を吸光度分光法で測定することにより評価した。

3. 結果及び考察

図 1 に各種溶媒を用いて合成した InVO₄ 粉体試料の粉末 X 線回折(XRD)結果を示した。エタノール溶媒およびエタノールと 2-メトキシエタノールを 1:1 の体積分率で混合した溶媒を使用して合成した粉体試料では、回折パターンが ASTM 回折データベース(No.480898)と一致しており、単相で InVO₄ が合成されていることが確認できた。2-メトキシエタノール溶媒を使用して合成した粉体試料では、同定不能な第 3 相および未反応出発原料の In₂O₃ が残留していた。

図 2 に InVO₄ 薄膜試料の分光感度測定結果を示した。これより InVO₄ が 590nm より短波長側の光を吸収することが確認できた。図 3 には InVO₄ 粉体試料によるメチレンブルー分解試験の結果を示した。すなわち、溶媒としてエタノール、2-メトキシエタノール、あるいはエタノールと 2-メトキシエタノール

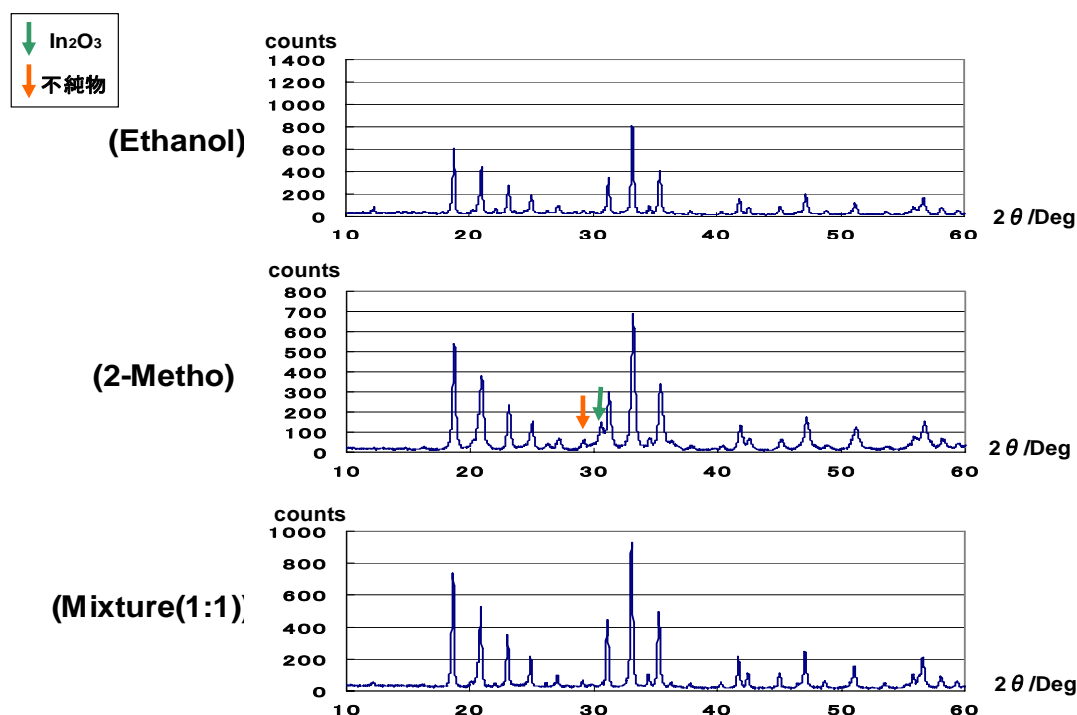


図 1. 各種溶媒を用い 650°C で 2 時間焼成し、合成した試料の XRD パターン
 上図：エタノールを溶媒として合成、中図：2メトキシエタノールを溶媒として合成、
 下図：2メトキシエタノールとエタノールの混合溶媒。

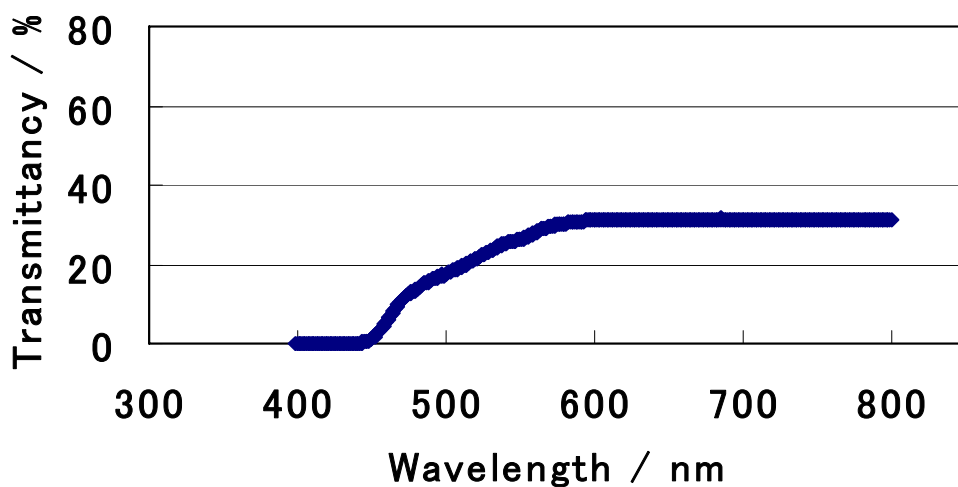


図2. InVO₄薄膜の分光感度測定結果

ルの混合液をそれぞれ用い、原料粉体を調製した後、650°C、2h 焼成で合成した粉体試料 0.1g を 1.0×10^{-2} g/dm³ メチレンブルー溶液 50cm³ に懸濁し、蛍光灯照射下、またはブラックライト照射下にそれぞれ 30min、1h、2h、5h、8h 放置した。光照射後、メチレンブルー溶液の吸光度測定を行い、メチレンブルー濃度を算出した。同様の実験を TiO₂（アナターゼ）についても行い比較した。合成直後の試料で

は、蛍光灯あるいはブラックライト 8h 照射により、共に 1.0×10^{-2} g/dm³ から 3.0×10^{-3} g/dm³ 程度の濃度にまでメチレンブルーを分解していた。また、InVO₄ の安定性を確かめる目的で、室内に一週間放置した粉体試料の光触媒特性を調べた。その結果を図 4 に示した。エタノールと 2-メトキシエタノールの混合溶媒を用いた試料は合成直後の粉体試料に比べて著しくメチレンブルー濃度が減少している結果が得ら

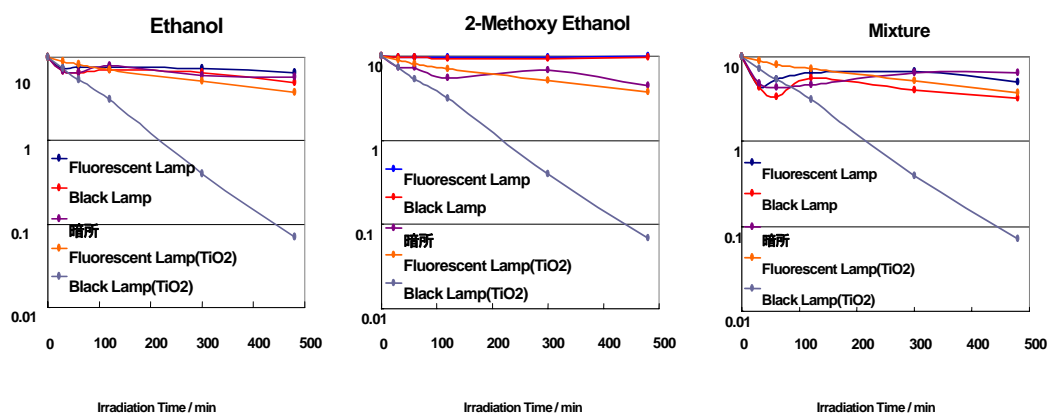


図3. 合成直後のInVO₄試料の蛍光灯照射下、ブラックライト照射下、および暗所下でのメチレンブルー分解特性

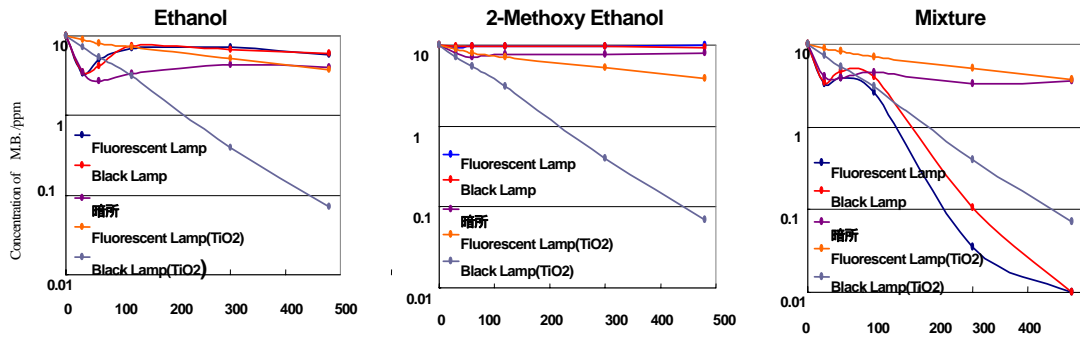


図4. 合成後1週間室内放置した InVO_4 試料の蛍光灯照射下、ブラックライト照射下、および暗所下でのメチレンブルー分解特性

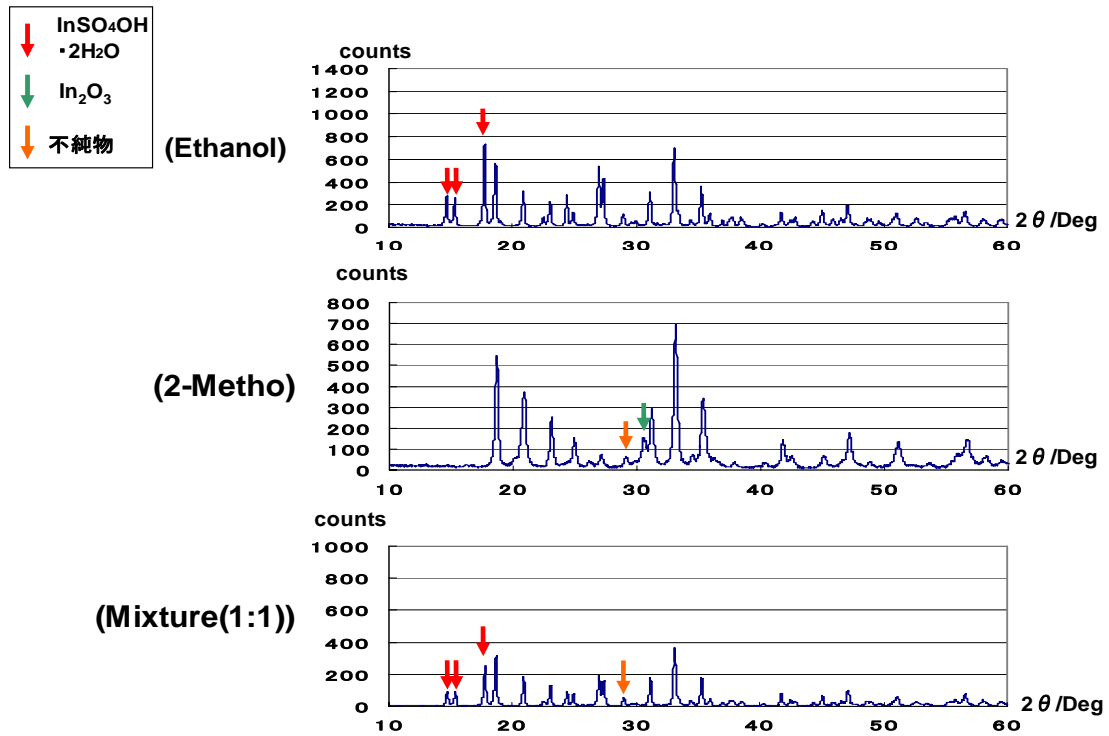


図5. 合成後1週間室内に放置した InVO_4 粉体のXRDパターン

れた。8h 蛍光灯照射した溶液では、メチレンブルー濃度が $1.0 \times 10^{-5} \text{ g/dm}^3$ に、8h ブラックライト照射した溶液でも $1.0 \times 10^{-5} \text{ g/dm}^3$ まで低下していた。なぜ1週間室内に放置することでメチレンブルー濃度の減少が顕著になるのか調べるため、1週間室内放置した InVO_4 粉体のキャラクタリゼーションを行った。図5に合成後一週間放置した InVO_4 粉体試料

のXRD結果を示した。溶媒としてエタノール、エタノールと2-メトキシエタノールの混合溶液を用いて合成した InVO_4 粉体試料では、 $\text{InSO}_4\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のピークが検出された。 $\text{InSO}_4\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 生成の原因については、出発原料として硫酸バナジルを使用したため、 650°C 焼成後も試料中に硫黄成分が残り、これが空気中の水分と反応することで

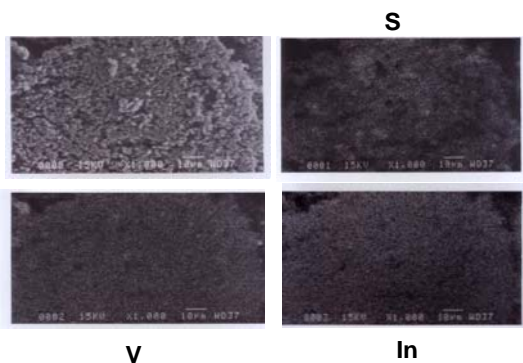


図6. 合成直後の InVO_4 粉体のEPMA測定結果。各成分元素の特性X線像。

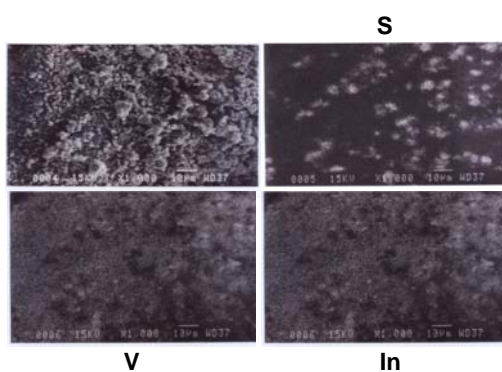


図7. 合成後1週間室内に放置した InVO_4 粉体のEPMA測定結果。各成分元素の特性X線像。

$\text{InSO}_4\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が生成したものと考えた。そこでエタノールと 2-メトキシエタノールの混合溶媒を用いて合成した InVO_4 試料中の硫黄の分布を EPMA で調べ、図 6 および図 7 に示した。合成直後の試料では、硫黄がほぼ均一に分布して存在していることが確認された。これに対し、一週間室内放置後の粉体試料では、硫黄の偏析が観測された。XRD の結果と併せて考えると、化合物が生成されることにより硫黄の偏析が起こったものと考えられる。図 8 に合成直後と一週間放置後の InVO_4 粉体の SEM 測定結果を示した。合成直後の粉体試料は、いずれの溶媒を用いた場合でも、細かい粒子がそれぞれ生

成しており、その粒径は約 100~150nm と確認できた。また、一週間放置後の粉体試料では、粒径の変化や表面微細構造の変化は観測されなかった。表 1 に Belsorp-mini 気孔率測定計による比表面積の測定結果を示した。合成直後の InVO_4 粉体の比表面積は、エタノールを用いた溶媒では $11.8\text{m}^2/\text{g}$ 、2-メトキシエタノールを用いた溶媒では $12.2\text{m}^2/\text{g}$ 、エタノールと 2-メトキシエタノールの混合溶媒では $18.4\text{m}^2/\text{g}$ であった。また、一週間室内放置後の試料の比表面積は、エタノール溶媒を用いた試料では $18.1\text{m}^2/\text{g}$ 、2-メトキシエタノール溶媒を用いた試料では $12.9\text{m}^2/\text{g}$ 、エタノールと 2-メトキシエタノール

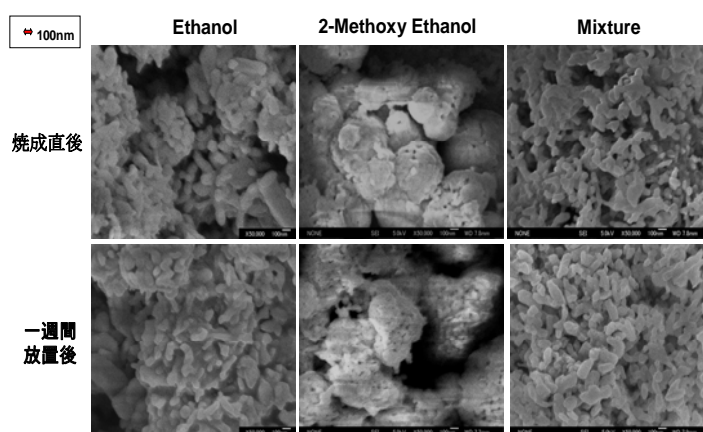


図8. 各種溶媒を用い、650°C、2h焼成で合成したInVO₄粉体の焼成直後と1週間放置後のSEM写真

表1. 各種溶媒を用いて合成したInVO₄粉体の焼成直後と1週間放置後の比表面積

	Ethanol	2-Methoxy Ethanol	Mixture
焼成後(m ² /g)	11.8	12.2	18.4
一週間後(m ² /g)	18.1	12.9	24.5

の混合溶媒を用いた試料では 24.5m²/g であった。エタノール、エタノールと2-メトキシエタノール混合溶媒を用いた試料では、焼成直後の粉体試料に比べ一週間放置した後の粉体試料で比表面積の若干の増加が見られた。この増加はInSO₄OH・2H₂Oの生成に関係しているものと考えられる。しかし、図4に示された著しいメチレンブルー濃度の減少は、比表面積の増大のみの効果とは考えにくい。InSO₄OH・2H₂Oとメチレンブルーが反応したためと考えられ、試験後のメチレンブルー水溶液中にはInVO₄とは異なるゾル状沈殿が確認された。また、

試験後のメチレンブルー水溶液中のInおよびV元素の濃度をICP装置により測定した結果、両元素とも数十μmol/Lの濃度で溶液中に溶解していることが明らかとなった。以上のことより、光照射下でInSO₄OHからの硫酸イオンとメチレンブルーが複塩を形成した可能性がある。以上述べたように、硫黄が残留したInVO₄は水に対して不安定であり、光触媒特性の向上が確認されたとは言い難く、InVO₄合成には硫黄が残留しない温度での焼成が不可欠と考えられる。

4. 結論

エタノール、2-メトキシエタノール、およびエタノールと 2-メトキシエタノールの混合溶媒を用い合成した InVO_4 は、初期濃度 $1.0 \times 10^{-2} \text{ g/dm}^3$ のメチレンブルー溶液を蛍光灯照射下でも、ブラックライトランプ照射下でも共に $3.0 \times 10^{-3} \text{ g/dm}^3$ 程度まで分解した。一週間放置した InVO_4 粉体試料では、メチレンブルー濃度が $1.0 \times 10^{-5} \text{ g/dm}^3$ 程度まで低下した。しかし、試験終了後のメチレンブルー溶液中には、数十 $\mu\text{mol/L}$ の In および V が溶出していた。これは、 InVO_4 粉体中に残った硫黄が、空気中の水分と反応し、 $\text{InSO}_4\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が合成されたためであり、メチレンブルー濃度の減少は、水溶液中に $\text{InSO}_4\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が存在するため、光照射下、メチレンブルーが陰イオンと複塩を形成し、沈殿したことに起因する溶液の無色化であり、見かけ上のものと考えられた。

under visible light irradiation, Chem. Phys. Lett., 356 221-226(2002)

5. 参考文献

- 1) K.Honda and A.Fujisima, Electrochemical photocatalysis of water at a semiconductor electrode, Nature, Vol.238, pp.37-38(1972)
- 2) A.Fujishima, N. Negishi, S.Kato, S.Ishikawa, H.Noguti, M.Murabayashi, H.Hidaka, Y.Saeki, K. Abe, H.Yamamoto, S.Yamazaki, H.Yamaoka, T.Nonami, M.Wakamura, T.Ohdaira, and Y.Ohko, 特集：光触媒の応用最前線、Bull. Ceram. Soc. Jpn., Vol.39(7), pp.499-547(2004)
- 3) Z.Zou, J.Ye and H.Arakawa, Structural properties of InNbO_4 and InTaO_4 : correlation with photocatalytic and photophysical properties, Chem. Phys. Letter, Vol.332, pp.271-277(2000)
- 4) Z.Zou, J.Ye, K.Sayama and H.Arakawa, Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst, Nature, Vol.414, pp.625-627(2001)
- 5) 原亮和、堂免一成：可視光応答型オキシナイトライド光触媒、橋本和仁、大谷文章、工藤昭彦、光触媒・基礎、材料開発、応用、エヌ・ティ・エス、2005, pp389-396
- 6) J.Ye, Z.Zou, M.Oshikiri, A.Matsushita, M.Shinoda, M.Imai, and T.Shishido, A novel hydrogen- evolving photocatalyst InVO_4 active