

異種半導体からなる複合化光触媒の可視光応答化に関する研究

山田憲二・橋爪隆生・山本和弥・園田達彦・谷口 学*

Study on Visible-light Activity of Photocatalytic Composites Composed of Foreign Semiconductors

Kenji YAMADA, Takao HASHIZUME, Kazuya YAMAMOTO, Tatsuhiko SONODA, and Manabu TANIGUCHI

Abstract

Band-gap narrowing is necessary for obtaining a visible-light activity in semiconductor. The band-gap narrowing is able to realize with negative shift of valence band or/and positive shift of conduction band. However the negative shift of valence band brings about a decrease in oxidative ability, whereas the positive shift of conduction band does about a decrease in reductive ability. To overcome such a confliction between the band-gap narrowing and the visible-light activity, photocatalytic composite composed of n-type and p-type semiconductors which cause strongly oxidative and reductive actions, respectively, with visible light are investigated in this work.

CuO and Bi₂O₃ particles were mixed and then sintered at 973 K for 24 h in air to prepare p-type semiconductors of CuBi₂O₄ and Cu_xBi_yO_z. Cu_xBi_yO_z prepared with molar ratio CuO/Bi₂O₃ of 50/50 was composed of CuBi₂O₄ crystallites, but two crystalline phases composed CuBi₂O₄ and residual crystallites were formed in Cu_xBi_yO_z prepared with CuO/Bi₂O₃ nonidentical to 50/50. Semiconductors of WO₃, Cu_xBi_yO, CuBi₂O₄, and CuO did not reveal visible-light activity, whereas photocatalytic composites composed of n-type and p-type semiconductors which are WO₃/Cu_xBi_yO_z, WO₃/CuBi₂O₄, and WO₃/CuO revealed visible-light activity. In the photocatalytic composites, photoexcited electrons in WO₃ are able to transfer to photoexcited p-type semiconductor, and oxidative and reductive actions take place in WO₃ and the p-type semiconductors, respectively. The visible-light activity of the composite of WO₃/Cu_xBi_yO_z is lower than that of the composite of WO₃/CuBi₂O₄, since a number of trap sites of hole and electron are formed on the interface of the two crystalline phases formed in Cu_xBi_yO_z.

Keywords : photocatalyst/ visible-light activity/ semiconductor/ composite/ electron transfer

緒言

酸化チタンは紫外光のみでしか光触媒作用を示さないことにより、光触媒作用の高感度化のために可視光でも光触媒作用を示す、所謂可視光応答性を発現させるための取組みが行われている¹⁻⁹⁾。この中で低温プラズマを用いた酸化チタンへの窒素ドーピングにより、酸化チタンの可視光応答化が実現できることが明らかにされた⁶⁻⁹⁾。また酸化チタン微粒子表面に有機化合物ガスを用いて低温プラズマCVD層を形成させることにより、炭素ドーピングが起これ可視光応答化が発現することが明らかにされた¹⁰⁾。

酸化物半導体光触媒の可視光応答性を発現するためには、価電子帯準位のネガティブシフト、伝導帯準位のポジティブシフトが必要であるが、これらの準位シフトにより酸化力、還元力が低下するという相反関係が働くことになる。この相反関係を働かせずに、高感度可視光応答性を発現するためには、酸化作用を担う光酸化系半導体と還元作用を担う光還元系半導体とを複合化させて、可視光照射により光酸化系半導体に励起された電子が、同時に励起された光還元系半導

体の価電子帯に移動して、価電子帯に取り残された正孔と結合し、光酸化系半導体の正孔により酸化作用、光還元系半導体の電子により還元作用を起こさせる、所謂Zスキーム型光触媒機構¹¹⁾を発現させることが必要となって来ると考えられる。

本研究において、p型半導体とn型半導体を複合化させて、2光子励起のZスキームにより高感度な可視光応答性光触媒を開発する。ここではn型半導体として酸化タングステン(WO₃)、p型半導体として銅ピスマス酸化物(Cu_xBi_yO_z)を用いて複合化光触媒を調製し、その可視光応答性について検討する。

実験

(1) p型半導体微粒子の調製

CuO微粒子(平均粒径:2μm、純度:3N)とBi₂O₃微粒子(平均粒径:2μm、純度:4N)を乳鉢にて混合粉砕した後、空气中で973K、24時間焼成を行い、p型半導体(Cu_xBi_yO_z)微粒子を調製した。ここで、混合モル比CuO/Bi₂O₃は25/75、50/50、75/25、95/5、100/0とし

*北九州工業高等専門学校専攻科 物質化学工学専攻2年

た。

(2) p型半導体微粒子の特性と構造解析

(1) で調製した p 型半導体微粒子の可視光吸収特性を検討するために、拡散反射型紫外可視スペクトル装置 (JASCO V-500、日本分光株) を用いて拡散反射紫外可視吸収スペクトルを測定した。p 型半導体微粒子の結晶構造解析を行うために、X線回折装置 (Rigaku Rint 1200、株リガク) を用いて XRD 曲線を測定した。また微粒子の表面状態解析を行うために、X線光電子分光分析装置 (ESCA750、株島津製作所) を用いて XPS スペクトルを測定した。比表面積測定装置 (Nova 1200、ユアサイオニクス株) を用いて、BET 法により p 型半導体微粒子の比表面積を測定した。

(3) 複合化光触媒微粒子の調製

(1) で調製した p 型半導体 ($\text{Cu}_x\text{Bi}_y\text{O}_z$) 微粒子と n 型半導体 (WO_3) 微粒子を乳鉢により混合粉碎を行って、複合化光触媒微粒子を調製した。ここで、重量混合比 $\text{WO}_3/\text{Cu}_x\text{Bi}_y\text{O}_z$ は 2/1、1/1、1/2 とした。また $\text{Cu}_x\text{Bi}_y\text{O}_z$ の代わりに、 WO_3/CuO (2/1) 複合化光触媒微粒子についても調製した。

(4) 複合化光触媒微粒子の光触媒特性評価

Fig. 1 に示すように、ガラス容器 (サイズ: 2×2 cm) 内に光触媒微粒子 2.0g を充填し、これを光照射用円筒ガラス容器 (容積: 110mL) に挿入した後、パッキンと蓋により密封した。円筒ガラス容器内にマイクロシリンジを用いてイソプロパノールを注入した後、イソプロパノールガス濃度が 0.14g/L^{-1} となるように暗所内に保持した。続いて可視光照射装置 (OTENTOSUN-VIS20、分光計器株) を用いて可視光 (波長: 420~750nm) 照射を行い、照射時間 0~13 時間後の分解ガスである CO_2 濃度の変化をガスクロマトグラフ (GC-8AT、株島津製作所) により測定した。ここで CO_2 濃度は空気中の N_2 に対する組成比として評価した。

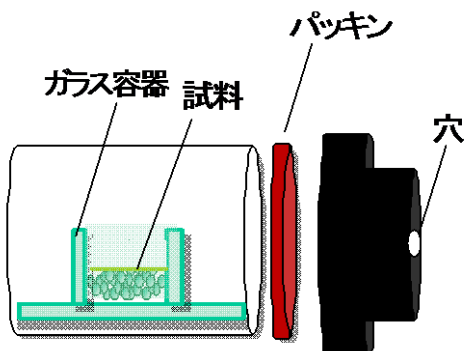


Figure 1 Schematic representation of cylindrical glass-vessel used for measurement of photocatalytic activity under visible-light irradiation.

結果及び考察

(1) p型半導体微粒子の結晶構造及び可視光吸収特性

Fig. 2(a)、2(b) にそれぞれ p 型半導体 ($\text{CuO}/\text{Bi}_2\text{O}_3=50/50$)、($\text{CuO}/\text{Bi}_2\text{O}_3=95/5$) の XRD 曲線を示す。p 型半導体 ($\text{CuO}/\text{Bi}_2\text{O}_3=50/50$) の XRD 曲線は CuBi_2O_4 の回折曲線と一致しており、本研究の調製条件で CuBi_2O_4 結晶構造が形成することが確認される。一方、p 型半導体 ($\text{CuO}/\text{Bi}_2\text{O}_3=95/5$) の XRD 曲線では CuBi_2O_4 と CuO の回折曲線が混在しており、 Bi_2O_3 に起因する回折ピークは出現しなかったことより、p 型半導体 ($\text{CuO}/\text{Bi}_2\text{O}_3=95/5$) は CuBi_2O_4 と CuO との結晶構造が形成していることが分かる。

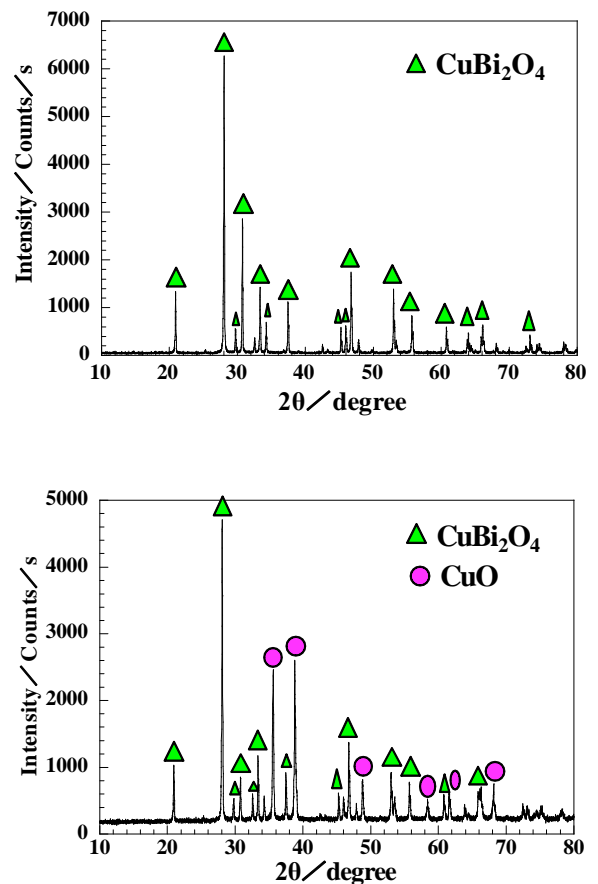


Figure 2 XRD curves of p-type semiconductors of (a) $\text{CuO}/\text{Bi}_2\text{O}_3=50/50$ and (b) $\text{CuO}/\text{Bi}_2\text{O}_3=95/5$.

Fig. 3にp型半導体 $Cu_xBi_yO_z$ 微粒子、 CuO 微粒子、 Bi_2O_3 微粒子の拡散反射紫外可視吸収スペクトルを示す。波長460nm以上の $Cu_xBi_yO_z$ の吸光度は CuO 含有率の増加に伴って増加する傾向を示した。

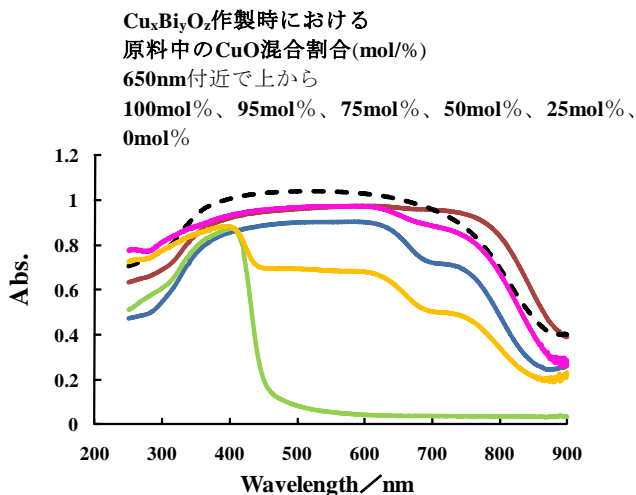


Figure 3 Diffuse reflectance UV-vis spectra of p-type semiconductors of CuO , $CuO/Bi_2O_3=95/5$, $CuO/Bi_2O_3=75/25$, $CuBi_2O_4$, $CuO/Bi_2O_3=25/75$, and Bi_2O_3 .

(2) 複合化光触媒の可視光吸収特性及び光触媒特性
 n型半導体 WO_3 とp型半導体 $Cu_xBi_yO_z$ を質量混合比で2:1として調製した複合化光触媒の可視光吸収特性をFig. 4に示す。 WO_3 はバンドギャップが2.7eVであり、吸収端は460nm付近に存在する。複合化光触媒の吸収端は800~900nm付近に存在し、Fig. 3に示したように、吸収端の長波長シフトはp型半導体に起因する。

Fig. 5に複合化光触媒におけるガスクロマトグラムのピーク面積比 CO_2/N_2 の可視光照射時間依存性を示す。いずれの複合化光触媒においても、可視光照射時間に伴って、 CO_2 濃度が増加しており、可視光応答性を示すことが明らかになった。

Fig. 6に比較のために、それぞれp型半導体単独、n型半導体単独におけるピーク面積比 CO_2/N_2 の可視光照射時間依存性を示す。いずれの半導体も単独では、全く可視光応答性を発現しなかった。p型半導体では可視光吸収により生成する正孔の酸化力が弱く、n型半導体では可視光吸収により生成する電子の還元力が弱いと考えられ、両者とも単独では電子-正孔の再結合が優先的に起こると考えられる。

Fig. 5とFig. 6の結果から、複合化光触媒はZスキ-

ムが作動していることを裏付けることが可能である。 WO_3 の価電子帯準位、伝導帯準位はそれぞれ+3V (vs. NHE)、+0.3V (vs. NHE)であり、 $CuBi_2O_4$ の価電子帯準位、伝導帯準位はそれぞれ+1V (vs. NHE)⁶⁾、-0.5V (vs. NHE)⁶⁾であり、酸化作用を示す WO_3 の伝導帯準位は還元作用を示す $CuBi_2O_4$ の価電子帯準位よりも0.7Vと十分にネガティブ側にあるので、可視光照射により WO_3 の伝導帯準位に励起された電子は $CuBi_2O_4$ の価電子帯に移動して、価電子帯に生成した正孔と結合して消失

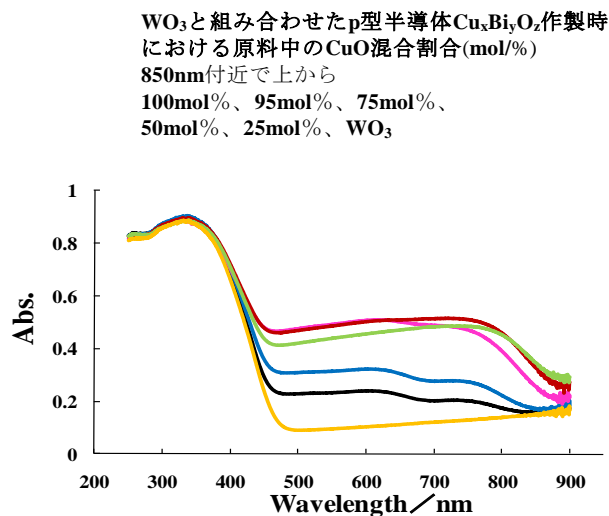


Figure 4 Diffuse reflectance UV-vis spectra of the composites of WO_3 /p-type semiconductor and WO_3 . CuO , $CuO/Bi_2O_3=95/5$, $CuO/Bi_2O_3=75/25$, $CuBi_2O_4$, and $CuO/Bi_2O_3=25/75$ were used as p-type semiconductors. Weight ratio of WO_3 /p-type semiconductor was 2/1.

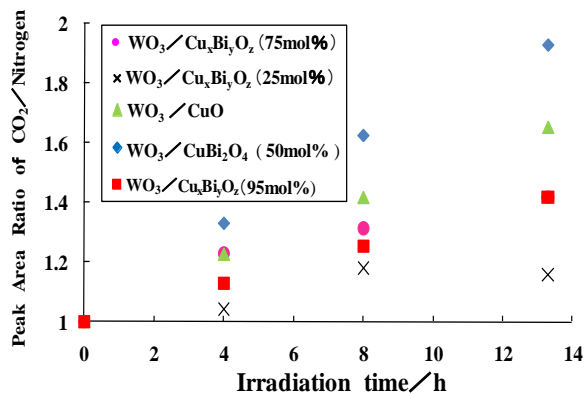


Figure 5 Peak area ratio of CO_2/N_2 as a function of irradiation time in the composites of WO_3 /p-type semiconductor. CuO , $CuO/Bi_2O_3=95/5$, $CuO/Bi_2O_3=75/25$, $CuBi_2O_4$, $CuO/Bi_2O_3=25/75$ were used as p-type semiconductors. Weight ratio of WO_3 /p-type semiconductor was 2/1.

する。これより WO_3 の伝導帯に残存した正孔は酸化作用を行い、一方 $CuBi_2O_4$ の伝導帯に残存した電子は還元作用を行うことにより、可視光応答性が発現すると考えられる。また複合化光触媒 $WO_3/Cu_xBi_yO_z$ 及び WO_3/CuO においても可視光応答性が発現したことから、 $Cu_xBi_yO_z$ 及び CuO の価電子帯準位は WO_3 の伝導帯準位よりもポジティブ側に位置していることが推測される。

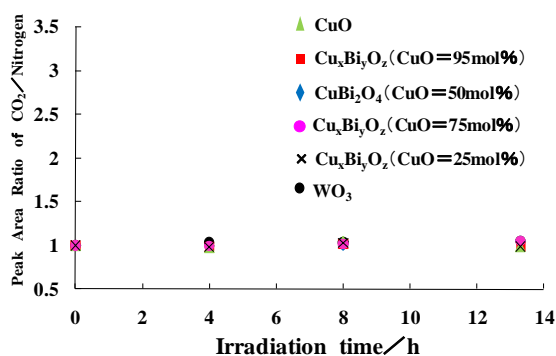


Figure 6 Peak area ratio of CO_2/N_2 as a function of irradiation time in WO_3 and p-type semiconductors. CuO , $CuO/Bi_2O_3=95/5$, $CuO/Bi_2O_3=75/25$, $CuBi_2O_4$, $CuO/Bi_2O_3=25/75$ were used as p-type semiconductors.

次に複合化光触媒の中で最も高感度可視光応答性を示したのは、 $WO_3/CuBi_2O_4$ であった。この要因として、以下の四つが考えられる。① WO_3 と $CuBi_2O_4$ の光励起の量子収率がより近い値となっている、② WO_3 の伝導帯準位と $CuBi_2O_4$ の価電子帯準位の差が0.7Vと十分あり、 WO_3 で励起された電子が $CuBi_2O_4$ に移動する効率は極めて高い、③ WO_3 と $CuBi_2O_4$ との電子的接触面積が大きく、 WO_3 で励起された電子が $CuBi_2O_4$ に移動する割合が高い、④ $CuBi_2O_4$ で光励起された電子の還元力を大きい。

Fig. 3に示したように、 CuO は $CuBi_2O_4$ よりも長波長光

Table 1 Specific surface areas of p-type semiconductors.

| Sample | Specific Surface Area (m^2/g) |
|----------------------------|-----------------------------------|
| $Cu_xBi_yO_z$ (CuO=25mol%) | 0.530 |
| $CuBi_2O_4$ (CuO=50mol%) | 0.471 |
| $Cu_xBi_yO_z$ (CuO=75mol%) | 0.589 |
| $Cu_xBi_yO_z$ (CuO=95mol%) | 1.151 |
| CuO | 1.170 |
| Bi_2O_3 | 0.264 |
| WO_3 | 5.124 |

を吸収し、バンドギャップは1.2eVと狭窄化している。しかし複合化光触媒 WO_3/CuO は $WO_3/CuBi_2O_4$ と比較して可視光応答性は低下した。Table 1 に p 型半導体微粒子の比表面積を示す。 CuO は $CuBi_2O_4$ と比較して比表面積が大きく、複合化光触媒における電子的接触面積は大きくなると推測される。したがって $WO_3/CuBi_2O_4$ と比較して WO_3/CuO で可視光応答性が低下したのは、上述の WO_3 と CuO との光励起の量子収率の一致、 WO_3 から CuO への光励起電子の移動効率、 CuO の励起電子の還元力、の3点について劣っていると考えられる。

複合化光触媒 $WO_3/Cu_xBi_yO_z$ (CuO : 95mol%) については、いずれも $WO_3/CuBi_2O_4$ 及び WO_3/CuO よりも可視光応答性は低下した。Fig. 2 (b) で示したように、 $Cu_xBi_yO_z$ においては $CuBi_2O_4$ と CuO の結晶構造の2相から構成されており、2相の相界面が光励起により生成した正孔及び電子のトラップサイトとなると考えられる。したがってFig. 3及びTable 1 で示したように、 $Cu_xBi_yO_z$ の可視光吸収特性及び比表面積が CuO と同程度であっても、可視光応答性は低下したと考えられる。複合化光触媒 $WO_3/Cu_xBi_yO_z$ (CuO : 75mol%、 CuO : 25mol%) についても同様に相界面の形成が可視光応答性の低下の要因の一つになっていると考えられる。

(3) 複合化光触媒 ($WO_3/CuBi_2O_4$) における複合組成と光触媒特性の関係

Fig. 7に複合化光触媒の各複合比 (WO_3 /p 型半導体) におけるピーク面積比 CO_2/N_2 の可視光照射時間依存性を示す。 WO_3 /p 型半導体を1/2から2/1に変化させることにより、可視光応答性が増加することが分かる。これより WO_3 の複合化割合の増加により、光励起による WO_3 からp 型半導体への電子移動の量子収率が増加す

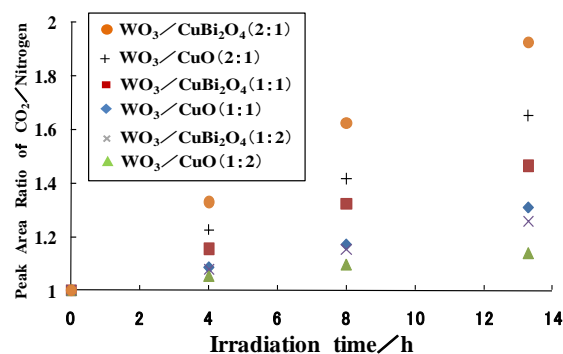


Figure 7 Peak area ratio of CO_2/N_2 as a function of irradiation time in $WO_3/CuBi_2O_4$ composites. The composite ratios of the composites were 2/1, 1/1, and 2/1.

ることが考えられる。この理由として、 WO_3 と CuBi_2O_4 のバンドギャップはそれぞれ2.7eV、1.5eVであり、 WO_3 の励起フォトン数は CuBi_2O_4 と比較して大きく減少するためであり、 WO_3 の混合割合を増加させる必要があることによる。また可視光応答性が複合比に強く依存することからも、 WO_3 からp型半導体への光励起電子移動機構、すなわちZスキーム機構が作動していることが支持される。高感度可視光応答性を実現するためには、複合比 ($\text{WO}_3/\text{p型半導体}$) の最適化を図る必要があると言える。

結 論

CuO 微粒子と Bi_2O_3 微粒子を混合して、空气中973Kで焼成することで得られるp型半導体 $\text{Cu}_x\text{Bi}_y\text{O}_z$ においては、 CuBi_2O_4 結晶相と残存結晶相の2相構造となっており、また両者が等モルの場合は、 CuBi_2O_4 結晶構造のみが形成する。

WO_3 、 $\text{Cu}_x\text{Bi}_y\text{O}_z$ 、 CuBi_2O_4 、 CuO それぞれ単独では可視光応答性を示さなかったが、n型半導体とp型半導体との複合化光触媒である $\text{WO}_3/\text{Cu}_x\text{Bi}_y\text{O}_z$ 、 $\text{WO}_3/\text{CuBi}_2\text{O}_4$ 、 WO_3/CuO はいずれも可視光応答性を発現することが明らかになった。複合化光触媒ではn型半導体である WO_3 で光励起された電子がp型半導体に移動することにより、 WO_3 で酸化作用、p型半導体で還元作用が働くと考えられる。 $\text{Cu}_x\text{Bi}_y\text{O}_z$ では2相構造に伴い相界面で正孔-電子のトラップサイトが形成されることにより、複合化光触媒 $\text{WO}_3/\text{Cu}_x\text{Bi}_y\text{O}_z$ の可視光応答性は $\text{WO}_3/\text{CuBi}_2\text{O}_4$ と比較して低下したと考えられる。

文 献

1. R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, and Y. Taga, *Science*, **293**, 269-271 (2001).
2. G. R. Torres, T. Lindgren, J. Lu, C.-G. Granqvist, S.-E. Lindquist, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 5995-6003 (2004).
3. H. Irie, Y. Watanabe, and K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 5483-5486 (2003).
4. H. Irie, Y. Watanabe, and K. Hashimoto, *Chem. Lett.*, **32**, 772-773 (2003).
5. T. Ohno, T. Tsubota, K. Nakajima, and Z. Miyamoto, *Chem. Lett.*, **33**, 750-751 (2004).
6. K. Yamada, H. Nakamura, S. Matsushima, H. Yamane, T. Haishi, and K. Kumada, *C. R. Chimie*, **9**, 788-793 (2006).

7. K. Yamada, H. Yamane, S. Matsushima, H. Nakamura, K. Ohira, M. Kouya, and K. Kumada, *Thin Solid Films*, **516**, 7482-7487 (2008).
8. K. Yamada, H. Yamane, S. Matsushima, H. Nakamura, T. Sonoda, S. Miura, and K. Kumada, *Thin Solid Films*, **516**, 7560-7564 (2008).
9. K. Yamada, H. Nakamura, and S. Matsushima, in: *Handbook of Photocatalysts: Preparation, Structure and Applications*, G. K. Castello (Ed.), pp.239-275, Nova Science Publishers, New York (2010).
10. K. Yamada, N. Iwasawa, T. Sonoda, H. Yamane, S. Matsushima, and H. Nakamura, *J. Vac. Soc. Jpn.*, **50**, 629-634 (2007).
11. T. Arai, M. Yanagida, Y. Konishi, Y. Iwasaki, H. Sugihara, and K. Sayama, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 7574-7577 (2007).

(2010年10月12日 受理)