

WO₃ / CaFe₂O₄ ヘテロ系光触媒材料の調製

小畑 賢次・藤野 高彰*・松嶋 茂憲・水野 康平

Preparation and characterization of CaFe₂O₄/WO₃-based photocatalyst

Kenji OBATA, Takaaki FUJINO, Shigenori MATSUSHIMA, and Kouhei MIZUNO

Abstract

In the present study, it was improved the photocatalytic decomposition of isopropanol over CaFe₂O₄/WO₃ based composite photocatalyst under visible light irradiation, emphasizing the microstructural control of CaFe₂O₄ with additional element. From the scanning electron microscope (SEM) observation, WO₃ powders from a citric acid complex method were very small and the particle size was distributed from 30 to 150 nm. On the other hand, it was found that Si or Zr-added CaFe₂O₄ particles had a porous structure in a malic acid complex method. The photocatalyst based on Zr-added CaFe₂O₄ with three dimensional network structure and WO₃ nanoparticle could effectively decompose isopropanol under visible-light irradiation ($\lambda \geq 420$ nm).

Keywords: WO₃, CaFe₂O₄, Zr addition, Si addition, photocatalyst

1. 緒言

WO₃は、約 2.7 eV のバンドギャップを持つ n 型半導体であり、可視光線を吸収可能な光触媒として注目されている [1]。特に、WO₃の価電子帯の頂上は深いエネルギー位置に存在するため、光励起したホールの酸化力が強く、有機化合物に対して高い酸化分解活性を持つことが期待される。これに対して、伝導帯の底は、標準水素電極電位に対して 0.3 ~ 0.5 V の範囲に位置するため、励起された電子の還元力が弱い。このことは、WO₃ の光触媒活性があまり高くない主な原因と考えられる。光触媒反応を効率的に進行させるためには、光生成したホールと電子を効率的に分離することが肝要である。WO₃の低活性を改善するために、Ag担持 [2] や他の酸化物半導体 (CaFe₂O₄ [3] や CuBi₂O₄ [4]) と組合せたヘテロ型光触媒の検討が進められている。また、光触媒活性を改善するためには、WO₃を微粒子化し、その比表面積を大きくすることも有効と考えられる [5]。

筆者らは、CaFe₂O₄に異種元素を添加すると結晶子成長が大きく抑制されることを見出した [6, 7]。Tiの添加ではCaFe₂O₄の微粒子化が進行し、ZrやSiの添加ではCaFe₂O₄が多孔質化することがわかった。本研究では、これらの知見に基づいて、WO₃とZrまたはSiを添加したCaFe₂O₄を組合せることで、pnヘテロ接合型光触媒を調製し、そのキャラクターゼーションを実施した。

2. 実験方法

2.1 WO₃の調製

WO₃は、アンモニウム塩及びクエン酸錯体の熱分解により調製した。アンモニウム塩の熱分解では、パラタングステン酸アンモニウム (APT, (NH₄)₁₀W₁₂O₄₁·5H₂O) を用い、空气中 500 °C で 2 時間処理した [8]。クエン酸錯体法では、APT、クエン酸及びアンモニア水 (28 wt.%) を 2 : 1 : 1 のモル比で攪拌しながら混合し、得られた溶液を 140 °C で蒸発乾固した後、空气中 500 °C で 2 時間処理した [5]。

2.2 CaFe₂O₄の調製

CaFe₂O₄は、有機酸錯体法により調製した [5, 6]。出発原料には、Ca(NO₃)₂·4H₂O, Fe(NO₃)₂·9H₂O及びリンゴ酸を使用した。前駆体溶液は、エタノールに各硝酸塩を溶解させた後、金属イオンの総モル数と等量のリンゴ酸を加えて調製した。異種元素 (Si, Zr) の添加には、各金属アルコキッドを使用した。この溶液を攪拌しながら、ホットプレート上で脱水及び蒸発乾固して前駆体とした。前駆体中の有機物を除去するために、空气中 400 °C で 30 分仮焼した。その後、電気炉を用いて、空气中で 700 及び 800 °C で 12 時間焼成した。昇温速度は、いずれの場合も 10 °C min⁻¹とした。

2.3 キャラクターゼーション

試料に関するキャラクターゼーションは、粉末X線回折 (XRD)測定、紫外可視拡散反射スペクトル (UV-vis)測定、走査型電子顕微鏡 (SEM)観察、イソプロパノールの分解活性試験により実施した。XRD 測定は、粉末 X 線回折装置 (理学電機製、Ultima IV) を用いて行い、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, サンプリング角度の刻み: 0.01°, 積算回数: 3回とした。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、イソプロパノール分解法により評価した。光源にはXeランプを用い、カットオフ・フィルターで420 nm以下の光を遮断し、4時間照射した。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を用いて、CO₂生成量から見積もった。

3. 結果及び考察

3.1 XRD 測定

前駆体の焼成温度と生成する結晶相との関係を調べるために、XRD測定を実施した。Fig. 1には、種々の温度で処理

*北九州工業高等専門学校専攻科 生産デザイン工学専攻

した試料のXRDパターンを示している。熱処理温度は、アンモニウム塩の場合は400, 500, 600 °Cの各温度で2時間、クエン酸錯体では500 °Cで2時間とした。前者では、**Fig. 1 (a)**に示すように、空气中400 °Cの熱処理によってWO₃相が確認されるが、単斜晶系、三斜晶系、六方晶系の各WO₃相が混在していた。空气中500 °C以上で焼成すると、単斜晶系のWO₃単相へと変化した。後者では、空气中500 °Cの焼成によって単斜晶系WO₃の単相が得られた (**Fig. 1 (b)**)。 **Fig. 2** には、Feに対してZrやSiを5 mol%添加したCaFe₂O₄に関するXRDパターンを示している。XRD測定には、800 °Cで12 時間焼

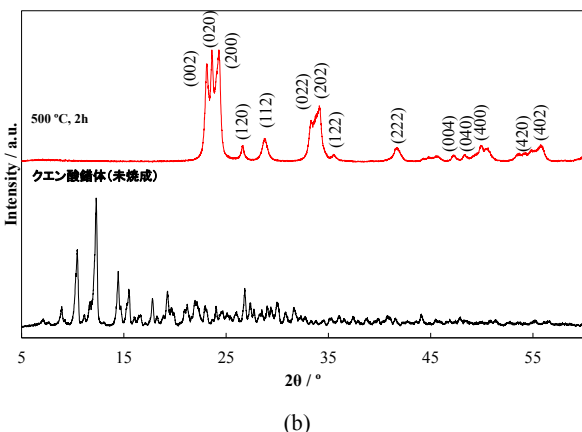
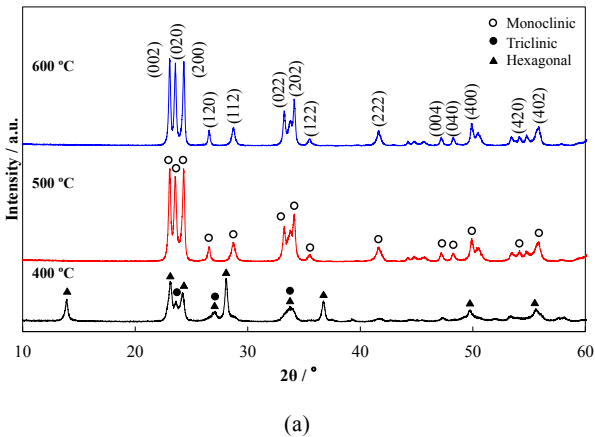


Fig. 1 種々の温度で熱処理した (a) アンモニウム塩及び (b) クエン酸錯体に関するXRDパターン

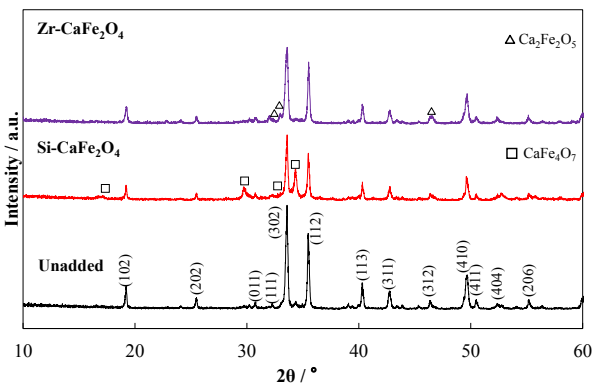


Fig. 2 各元素を添加したCaFe₂O₄に関するXRDパターン

成した5 mol% Siを添加したCaFe₂O₄ (Si-CaFe₂O₄) , 700 °Cで12 時間焼成した5 mol% Zrを添加したCaFe₂O₄ (Zr-CaFe₂O₄)を用いた。 **Fig. 2**に見られるように、異種元素を添加すると、CaFe₂O₄相以外に不純物相が確認された。

3.2 UV-vis 測定

次に、調製した試料の光吸収特性 (光学的バンドギャップ, 吸光波長領域) をUV-vis測定により調べた。 **Fig. 3 (a)**にはWO₃, **(b)**にはCaFe₂O₄に関する拡散反射スペクトルをそれぞれ示している。WO₃の吸収端は、アンモニウム塩由来のWO₃ (APT_WO₃)では466 nm, クエン酸錯体由来のWO₃ (CAC_WO₃)では472 nmに位置しており、バンドギャップは各々2.66 eVと2.63 eVであった。一方、CaFe₂O₄の吸収端は、未添加 (Unadded) では637 nm, Zr-CaFe₂O₄では667 nm, Si-CaFe₂O₄では676 nmであり、バンドギャップはそれぞれ1.95 eV, 1.86 eV, 1.83 eV と見積もられた。CaFe₂O₄では、異種元素の添加によって、わずかにバンドギャップ値が減少した。

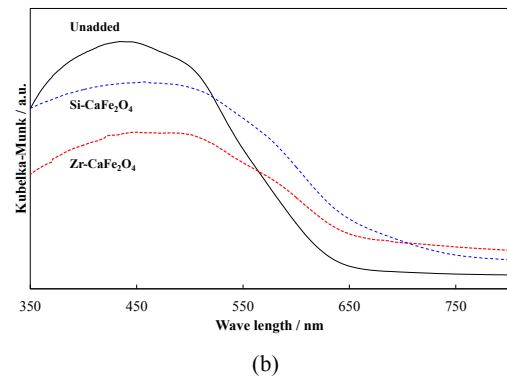
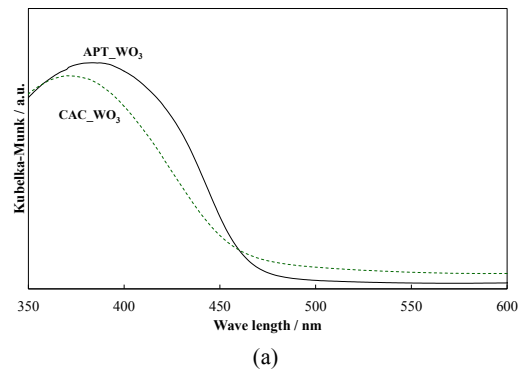
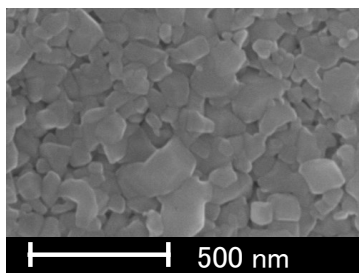


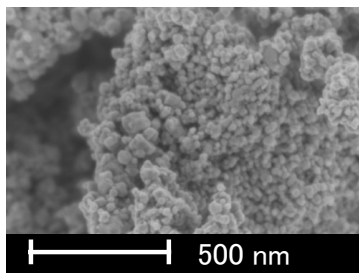
Fig.3 WO₃ 及び CaFe₂O₄ に関する拡散反射スペクトル

3.3 SEM 観察

得られたWO₃及びCaFe₂O₄の表面形態を調べるために、SEM 観察を実施した。 **Fig. 4 (a)** からわかるように、アンモニウム塩由来のWO₃は50 ~300 nm程度の大きさを持つ平板状粒子であった。一方、 **Fig. 4 (b)** に示すように、クエン酸由来のWO₃は、30 ~150 nm程度の微粒子であった。未添加のCaFe₂O₄では、 **Fig. 5 (a)** に示すように大きな細孔は観察されなかった。これに対して、Si-CaFe₂O₄では、 **Fig. 5 (b)** に示すように300 ~ 500 nmの細孔を持つ形態が観察され、Zr-CaFe₂O₄では、 **Fig. 5 (c)** に示すように粒子表面に三次元ネットワーク構造 (細孔半径: 約20 ~ 100 nm) が確認された。

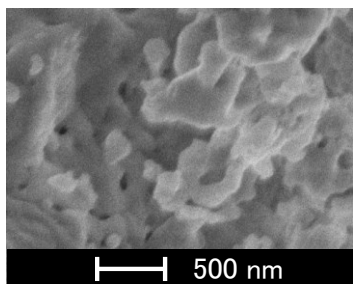


(a) APT_WO₃

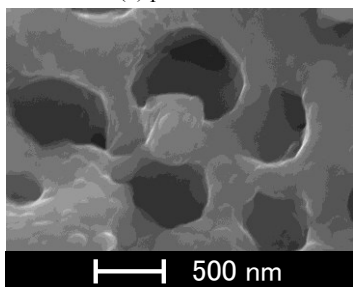


(b) CAC_WO₃

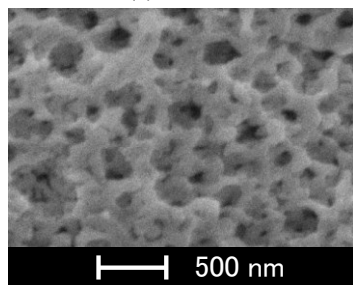
Fig. 4 調製した WO₃ に関する SEM 写真



(a) pure CaFe₂O₄



(b) Si-CaFe₂O₄



(c) Zr-CaFe₂O₄

Fig. 5 未添加 (a), Si (b) 及びZr (c) を添加したCaFe₂O₄ の SEM 写真

3.4 イソプロパノールの分解活性試験

WO₃とCaFe₂O₄を用いてヘテロ系光触媒を調製し、その光触媒活性を評価した。WO₃ / CaFe₂O₄ ヘテロ系光触媒は、WO₃とCaFe₂O₄を機械的に混合することで準備した。Fig. 6 には、種々の試料に関して得られたイソプロパノールの分解活性試験結果を示している。CaFe₂O₄単独では、光触媒活性を示さないことがわかった。WO₃単独では、アンモニウム塩由来のWO₃よりも、クエン酸錯体法によるWO₃ 微粒子の方が高い活性を示した。これは、WO₃の比表面積が向上したためと考えられる。WO₃ / CaFe₂O₄ ヘテロ系光触媒では、単独系よりも高い光触媒活性が得られた。これは、n型半導体であるWO₃ とp型半導体であるCaFe₂O₄ を組合せてヘテロ接合を形成することで、電荷分離が促進され、触媒活性が改善されたためと考えられる。ヘテロ接合系においても、WO₃微粒子とZrを添加した多孔質CaFe₂O₄ を組合せた試料 (CAC_WO₃ + Zr-CaFe₂O₄) が最も効果的にイソプロパノールを分解できることがわかった。Fig. 4 及び Fig. 5 のSEM写真からもわかるように、平板上WO₃ 粒子と無孔性CaFe₂O₄ 粒子よりも、WO₃ 微粒子と多孔質 CaFe₂O₄ 粒子を組合せて方が、ヘテロ界面の接合性が向上し、電荷分離がより促進されて光触媒活性が向上したと考えられる。

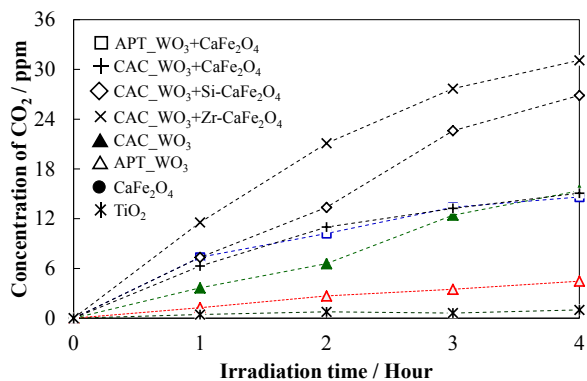


Fig. 6 可視光照射下でのイソプロパノール分解活性

4. 結論

- 本研究で得られた知見を以下に列挙する。
- (1) アンモニウム塩熱分解法とクエン酸錯体法では、空気中 500 °Cで2時間焼成することにより単相のWO₃ が得られた。また、SEM観察の結果から、前者は平板状粒子であるのに対し、後者は微細な粒子であることがわかった。
 - (2) CaFe₂O₄ にSiやZrを添加すると、多孔質構造が確認された。特に、Zrの添加では、CaFe₂O₄ 粒子表面に3次元ネットワーク構造が形成された。
 - (3) クエン酸錯体法由来のWO₃ 微粒子とSi, Zrを添加した多孔質CaFe₂O₄ 粉体を組合せると、単独のWO₃ やCaFe₂O₄ よりも光触媒活性が向上した。

謝辞

本研究の一部は、マツダ研究助成14KK-144及びJSPS科研費JP16K06782の助成を受けて実施した。

<参考文献>

- [1] J. Kim, C. Lee, W. Choi, *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 6849–6854 (2010).
- [2] A. Hameed, I.M.I. Ismail, M. Aslam, M.A. Gondal, *Appl. Catal. A-Gen.*, **470**, 327–335 (2014).
- [3] Z. Liu, M. Miyauchi, *Chem. Commun.*, **2009**, 0, 2002-2004 (2009).
- [4] T. Arai, M. Yanagida, Y. Konishi, Y. Iwasaki, H. Sugihara, K. Sayama, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 7574-7577 (2007).
- [5] 山下洋子, 原田智洋, 牧野晃久, 粉体および粉末冶金, **59**, p. 333-334 (2012).
- [6] A. Doi, M. Nomura, Y. Obukuro, R. Maeda, K. Obata, S. Matsushima, K. Kobayashi, *J. Ceram. Soc. Japan*, **122**, 175 (2014).
- [7] Y. Obukuro, K. Obata, R. Maeda, S. Matsushima, Y. Okuyama, N. Matsunaga, G. Sakai, *J. Ceram. Soc. Japan*, **123**, 995-998 (2015).
- [8] 山本良治, 松本明英, 本川惺, 志垣憲良, 「粉体および粉末冶金」, **40** (8), 784-788 (1993).

(2017年11月 6日 受理)