BiVO4へのボールミル処理効果

(東北大多元 1 ・豊田工大院工 2) 宮崎 健志郎 1 ・奥野 和哉 1 ・加藤 康作 2 ・山方 啓 2 ・熊谷 啓 1 ・〇加藤 英樹 1

Influences of ball-milling treatment on photocatalytic properties of BiVO₄ (¹Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, ²Graduate School of Engineering, Toyota Technological Institute) Kenshiro Miyazaki, ¹ Kazuya Okuno, ¹ Kosaku Kato, ² Akira Yamakata, ² Hiromu Kumagai, ¹ OHideki Kato

Monoclinic BiVO₄ with a sheelite structure is a well known visible-light-driven photocatalyst for O₂ evolution and is frequently used as O₂-evolving photocatalysts for Z-scheme system and photoanodes. The photocatalytic activity of BiVO₄ strongly depends on the synthesis method. For O₂ evolution, BiVO₄ obtained by a unique method called liquid-solid reaction method (LSR) exhibits high activity. However, the LSR encounters the difficulty in element substitution, which is a common method to control photocatalytic properties. The element substitution is easily achieved by a solid-state reaction method (SSR), however the photocatalytic activity of BiVO₄ obtained by SSR is very low. Recently, we have found that ball-milling treatment is a method to improve the activity of BiVO₄. In this study, we investigated influences of ball-milling treatment upon BVO₄ obtained by SSR.

External quantum yields (EQY) of LSR samples for O₂ evolution from Fe(ClO₄)₃ solution were of 12-16% while that of the SSR sample was very low, 0.5%. Activity of the SSR sample was significantly improved by pulverization treatment, giving 9% of EQY.

Keywords: Photocatalyst; O2 evolution; Ball-milling treatment; Solid-state reaction

シーライト型の単斜晶 $BiVO_4$ は酸素生成に活性な可視光応答性光触媒としてよく知られており、Z スキーム型水分解における酸素生成光触媒や光アノードとして利用されている。様々な手法で $BiVO_4$ の合成が可能であり、光触媒活性は合成法に大きく左右される。例えば、酸素生成に対しては液固相法と呼ばれるユニークな方法で合成した試料が酸素生成に対して高活性であることが知られている $^{1,2)}$ 。しかしながら、液固相法は元素置換に不向きであるという短所を有している。一方、固相法では元素置換試料を合成しやすいが、固相法試料の活性は非常に低い。最近、我々はボールミル処理により液固相法試料の活性を向上できることを見出した $^{3)}$ 。本研究では、固相法で合成した 3 0、本研究では、固相法で合成した 3 1)に対するボールミル処理効果について調べた。

 $2\,\mathrm{mM}$ の $\mathrm{Fe}(\mathrm{ClO_4})_3$ 水溶液からの酸素生成反応に対して、液固相法で合成した $\mathrm{BiVO_4}$ の外部量子収率(EQY)は 12-16%,固相法で合成した $\mathrm{BiVO_4}$ の EQY は 0.5%であった。固相法試料をボールミル処理すると光触媒活性は劇的に向上し, EQY は 9%となった。このように、ボールミル処理によって固相法で合成した $\mathrm{BiVO_4}$ の活性を劇的に向上できることを見出した。

- 1) A. Kudo, K. Omori, H. Kato, J. Am. Chem. Soc., 1999, 121, 11459.
- 2) Y. Miseki, K. Sayama, Chem. Commun., 2018, 54, 2670.
- 3) 奥野和哉,熊谷啓,垣花眞人,加藤英樹,日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表 会,2A04 (2019).