

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2008-24578

(P2008-24578A)

(43) 公開日 平成20年2月7日(2008.2.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 1 G 31/00 (2006.01)	C O 1 G 31/00	4 G O 4 8
B O 1 J 35/02 (2006.01)	B O 1 J 35/02	J 4 G 1 6 9
H O 1 M 14/00 (2006.01)	H O 1 M 14/00	P 5 F O 5 1
H O 1 L 31/04 (2006.01)	H O 1 L 31/04	Z 5 H O 3 2

審査請求 有 請求項の数 10 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2006-340742 (P2006-340742)	(71) 出願人	304021288
(22) 出願日	平成18年12月19日 (2006.12.19)		国立大学法人長岡技術科学大学
(31) 優先権主張番号	特願2006-169884 (P2006-169884)		新潟県長岡市上富岡町1603-1
(32) 優先日	平成18年6月20日 (2006.6.20)	(74) 代理人	100102299
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 芳村 武彦
		(72) 発明者	村上 能規
			新潟県長岡市上富岡町1603-1 国立
			大学法人長岡技術科学大学内
		(72) 発明者	野坂 芳雄
			新潟県長岡市上富岡町1603-1 国立
			大学法人長岡技術科学大学内
		(72) 発明者	五十嵐 学
			新潟県長岡市上富岡町1603-1 国立
			大学法人長岡技術科学大学内

最終頁に続く

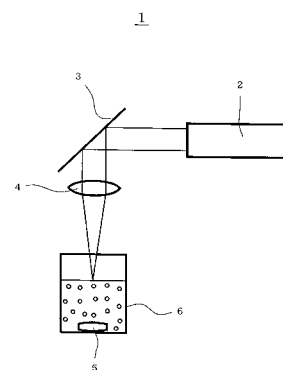
(54) 【発明の名称】 可視光領域で光触媒活性を有する薄膜の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 基板から剥離することがなく、可視光領域で高い光触媒活性を有し電極等として用いられる薄膜を効率良く低コストで製造する方法を提供する。

【解決手段】 平均粒径1 μm以下のB i V O ₄ 微粒子を水系溶媒に分散させたB i V O ₄ コロイド分散液を基板に塗布し、乾燥後焼成することにより可視光領域で光触媒活性を有する薄膜を製造する。その際に、コロイド分散液100mL中にB i V O ₄ 微粒子を0.1~10g含有するコロイド分散液を使用し、スピンコート法により分散液を基板に塗布することが好ましい。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ 以下の BiVO_4 微粒子を水系溶媒に分散させた BiVO_4 コロイド分散液を基板に塗布し、乾燥後焼成することを特徴とする可視光領域で光触媒活性を有する薄膜の製造方法。

【請求項 2】

コロイド分散液 100mL 中に BiVO_4 微粒子を $0.1 \sim 10\text{g}$ 含有するコロイド分散液を使用することを特徴とする請求項 1 に記載の薄膜の製造方法。

【請求項 3】

コロイド分散液中の BiVO_4 微粒子の結晶構造が単斜系であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の薄膜の製造方法。

10

【請求項 4】

コロイド分散液が界面活性剤を含有するものであることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の薄膜の製造方法。

【請求項 5】

基板がガラス、セラミックス、半導体、金属から選択されたものであることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の薄膜の製造方法。

【請求項 6】

コロイド分散液をスピンコート法により基板に塗布することを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の薄膜の製造方法。

20

【請求項 7】

基板表面をアルコールで前処理した後に、基板にコロイド分散液を塗布することを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の薄膜の製造方法。

【請求項 8】

基板にコロイド分散液を塗布し乾燥する工程を複数回繰り返すことを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の薄膜の製造方法。

【請求項 9】

コロイド分散液を塗布し乾燥した基板を $400 \sim 500^\circ\text{C}$ で焼成することを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の薄膜の製造方法。

30

【請求項 10】

薄膜が電極であることを特徴とする請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の薄膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、可視光領域で光触媒機能を有する電極等として使用される薄膜の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

二酸化チタン等種々の金属酸化物が光触媒活性を示すことは広く知られており、その抗菌性、防汚性、脱臭性等の性能を利用して建材等広い用途に用いられている。

40

しかしながら、二酸化チタン等の光触媒反応に利用できる光は紫外光領域に限られており、エネルギーの有効利用及び屋内での利用を実現するには、可視光領域でも利用可能な光触媒が求められている。

【0003】

最近、可視光領域でも活性を有する光触媒としてバナジン酸ビスマス (BiVO_4) が注目され、 BiVO_4 を主成分とする微粒子を、必要に応じて他の金属或いは金属酸化物等と組み合わせた光触媒が提案されている。(例えば、特許文献 1 ～ 4 参照)

【特許文献 1】特開 2004-24936 号公報

【特許文献 2】特開 2004-105957 号公報

【特許文献 3】特開 2004-202335 号公報

50

【特許文献4】特開2004-330047号公報

【0004】

このような光触媒から電極等の実用製品を製造する際には、通常基板等に光触媒を塗布する等により薄膜化して利用することが必要となる。そして、均質な性状を有する薄膜を形成するには、光触媒を微粒子化して基板上に塗布することが重要となる。

従来、 BiVO_4 は尿素の存在下に NH_4VO_3 と $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ を反応させる方法（特許文献1参照）や、機械的に粉碎することにより（特許文献2参照）微粒子化されていた。しかしながら、これらの微粒子を使用して基板上に薄膜を形成した場合には、薄膜の剥離が生じ易く、均一な性状を有する薄膜を製造することは困難であり、また得られる薄膜の光触媒活性も不十分なものであった。

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

したがって、本発明はこれら従来技術の問題点を解消して、基板から剥離することがなく、可視光領域で高い光触媒活性を有し電極等として用いられる薄膜を効率良く低コストで製造する方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明では、上記課題を解決するために次の構成1～10を採用する。

1. 平均粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の BiVO_4 微粒子を水系溶媒に分散させた BiVO_4 コロイド分散液を基板に塗布し、乾燥後焼成することを特徴とする可視光領域で光触媒活性を有する薄膜の製造方法。
2. コロイド分散液 100mL 中に BiVO_4 微粒子を $0.1\sim 10\text{g}$ 含有するコロイド分散液を使用することを特徴とする1に記載の薄膜の製造方法。
3. コロイド分散液中の BiVO_4 微粒子の結晶構造が単斜系であることを特徴とする1又は2に記載の薄膜の製造方法。
4. コロイド分散液が界面活性剤を含有するものであることを特徴とする1～3のいずれかに記載の薄膜の製造方法。
5. 基板がガラス、セラミックス、半導体、金属から選択されたものであることを特徴とする1～4のいずれかに記載の薄膜の製造方法。
6. コロイド分散液をスピンコート法により基板に塗布することを特徴とする1～5のいずれかに記載の薄膜の製造方法。
7. 基板表面をアルコールで前処理した後に、基板にコロイド分散液を塗布することを特徴とする1～6のいずれかに記載の薄膜の製造方法。
8. 基板にコロイド分散液を塗布し乾燥する工程を複数回繰り返すことを特徴とする1～7のいずれかに記載の薄膜の製造方法。
9. コロイド分散液を塗布し乾燥した基板を $400\sim 500^\circ\text{C}$ で焼成することを特徴とする1～8のいずれかに記載の薄膜の製造方法。
10. 薄膜が電極であることを特徴とする1～9のいずれかに記載の薄膜の製造方法。

20

30

【発明の効果】

40

【0007】

本発明によれば、基板から剥離することがなく、可視光領域で高い光触媒活性を有し電極等として用いられる薄膜を効率良く低コストで製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明では、はじめに BiVO_4 粉末を水、又は少量のアルコール類等の水溶性有機溶媒を含有する水系溶媒に分散させ、攪拌しながらレーザー光を照射することによって BiVO_4 粉末を微粒子化し、平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以下、通常は $10\sim 500\text{nm}$ 程度の BiVO_4 コロイド分散液を製造する。

原料となる BiVO_4 粉末は、平均粒径が $10\sim 20\mu\text{m}$ 程度のものが市販品として入

50

手可能であり、これを利用する。この市販品を分散させた分散液は、攪拌を中止すると BiVO_4 粉末が直ちに沈降し、相分離を生じる。

【0009】

BiVO_4 粉末の結晶構造としては、正方晶系、単斜系が知られているが、コロイド分散液から調製される薄膜の光触媒活性の点で、結晶構造が単斜系のものを使用することが好ましい。

原料となる BiVO_4 粉末は、水又は水系溶媒 100 mL に対して、0.1～10 g 程度、通常は 0.8～3.2 g 程度、好ましくは 1.2～1.6 g 程度使用する。

【0010】

この BiVO_4 粉末を分散させた水系分散液を攪拌しながら、レーザー光を照射して BiVO_4 粉末を粉砕することにより平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以下、通常は 10～500 nm 程度、好ましくは 50～500 nm 程度の BiVO_4 コロイド分散液を得る。

照射するレーザー光としては特に制限はないが、可視光領域に近い XeCl レーザーの 308 nm、又は YAG レーザー 3 倍波 355 nm を使用した場合には、 BiVO_4 の結晶構造を変えずに微粒子することができるので好ましい。結晶構造の変化を防ぐには、レーザー光のパルス幅は 10～50 ns 程度、特に 20～30 ns 程度、繰返し速度は 1～20 Hz 程度、特に 10 Hz 程度とすることが好ましい。また、50～100 mJ/pulse 程度と比較的低いエネルギーで、 BiVO_4 粉末に集光し、微粉末化することが好ましい。

【0011】

BiVO_4 粉末を分散させた分散液には、分散性を改善するためにレーザー光を照射する前に、攪拌下に超音波を 10～30 分程度照射してもよい。

分散液の攪拌は、マグネットスターラー等通常の攪拌装置を使用し、100～1000 rpm 程度で行うことができる。レーザー光の照射時間は、原料となる BiVO_4 粉末の粒径や含有量等に応じて適宜選択されるが、通常は 30 分～3 時間程度、好ましくは 1～2 時間程度である。

【0012】

このようにして得られた BiVO_4 コロイド分散液は、分散性が良好で極めて安定であり、170 時間静置した後にも相分離を生じない。

この BiVO_4 コロイド分散液には、所望により分散性や基板への塗布性等を改善するために、界面活性剤等を混合してもよい。好ましい界面活性剤としては、例えば花王株式会社製の「デモール P」、「デモール EP」、「デモール ST」や、「ボイズ 532 A」等の特殊カルボン酸型高分子界面活性剤が挙げられる。界面活性剤の使用量は適宜選択することができるが、通常はコロイド分散液を基準として 0.01～20 重量%、好ましくは 0.1～10 重量%程度である。

【0013】

BiVO_4 コロイド分散液を塗布する基板としては特に制限はなく、ガラス、セラミックス、半導体、金属等の通常光触媒膜を形成するのに使用される基板は、いずれも使用することができる。これらの基板の表面は、コロイド分散液を塗布する前に、エタノール等のアルコール類やケトン類、エステル類等の各種の有機溶媒で洗浄することが好ましい。

基板に BiVO_4 コロイド分散液を塗布する方法は任意であり、刷毛、ロール、へらなどを使用する方法や、浸漬法、スピンコート法等の塗布方法はいずれも使用することができるが、性状の均一な薄膜を得るにはスピンコート法を使用することが好ましい。

【0014】

BiVO_4 コロイド分散液を塗布した基板は、乾燥機に入れて 100～200℃程度の温度で 2～10 分程度加熱して乾燥する。この分散液の塗布、乾燥の操作を複数回、通常は 2～10 回程度、好ましくは 3～5 回程度繰返し基板上にコロイド分散液の塗膜を形成する。ついで、この塗膜を形成した基板を 400～500℃で 10～60 分程度焼成し、光触媒活性を有する薄膜を形成する。

【実施例】

10

20

30

40

50

【0015】

つぎに、実施例により本発明の BiVO_4 コロイド分散液から可視光領域で光触媒活性を有する薄膜を製造する方法についてさらに説明するが、以下の具体例は本発明を限定するものではない。

図1は、本発明で原料として使用する、 BiVO_4 コロイド分散液を製造するのに使用する装置の1例を示す模式図である。この装置1は、レーザー発生装置2、反射板（鏡）3、集光レンズ4、及び攪拌子5を備えた反応槽6により構成されている。レーザー発生装置2から照射されたレーザー光は、反射板3で反射されて方向を変更された後に集光レンズ4により集光されて、攪拌子5により攪拌され懸濁状態の反応槽6内の BiVO_4 粉末に照射され、該粉末を微粉碎する。以下の実施例では、この装置1を使用して BiVO_4 コロイド分散液を調製した。

また、得られたコロイド分散液中の BiVO_4 粉末の平均粒径は、動的散乱法により次の手順で測定した。

（粉末粒径の測定）

レーザー照射した BiVO_4 懸濁液 25 mL を 1 日静置し、その上澄液を数 mL 採取、全体を 10 mL 程度になるように蒸留水で薄めた後、10 秒ほど超音波照射し、その液を大塚電子製動的散乱粒子径測定装置（DLS-7000）にて測定した。励起光源はアルゴンイオンレーザーでフィルター等で光量を調整し、散乱光を計測器内部の光電子増倍管で散乱光強度の揺らぎを計測、自己相関関数から粒子径を算出した。

【0016】

（実施例1）

（ BiVO_4 コロイド分散液の製造）

図1に示す装置1の反応槽6内に水 25 mL を入れ、市販の BiVO_4 粉末（Alfa Aesar 社製、商品名「Bismuth vanadium oxide, 99.9%」：粒径 10～20 μm ）0.4 g を分散し、攪拌子5により攪拌（100～1000 rpm）して懸濁させた。この懸濁液は、攪拌を中止すると粉末が沈降して相分離する。

この懸濁液を攪拌（100～1000 rpm）しながら、30 分間超音波を照射した。ついで、エキシマレーザー（XeCl：308 nm、100 mJ／パルス）を焦点距離 15 cm で、攪拌下（100～1000 rpm）に懸濁液中の BiVO_4 粉末にパルス幅 20～30 ns で 2 時間照射して、コロイド分散液を得た。この分散液は、良好な安定性を有し、170 時間以上静置した後にも相分離を生じなかった。このコロイド分散液中の BiVO_4 粉末の平均粒径は、200～400 nm であった。

このコロイド分散液中の BiVO_4 粉末の走査型電子顕微鏡（SEM）写真を図2に、また比較のために、レーザー照射前の粉末の SEM 写真を図3に示す。

【0017】

（光触媒薄膜電極の製造）

基板となる市販の FTO ガラス電極（サイズ：4 cm×1.5 cm×1 mm）をエタノールで洗浄した後に、ガラス電極表面に KOH 0.05 重量% を含有するエタノール溶液を 1～2 滴垂らし、2000 rpm で 10 秒間スピンコートすることにより、基板を洗浄した。

このガラス電極表面に、上記で得られた BiVO_4 コロイド分散液を 1～2 滴垂らし、2000 rpm で 10 秒間スピンコートした。得られた表面に BiVO_4 被膜を有するガラス電極を乾燥機に入れて、150℃で5分間乾燥した。乾燥後に、このコロイド分散液のスピンコートと乾燥の操作を5回繰り返した後に、450℃で30分焼成することにより、表面に BiVO_4 薄膜（厚さ：0.8～1.0 μm ）が形成された光触媒薄膜電極を得た。なお、焼成温度は 400～500℃程度とすることもできる。

【0018】

この光触媒薄膜電極について、図4の光電流測定装置を使用して、つぎのようにして光触媒特性を測定した結果を、図5に実線で示す。

図4は、光電流測定装置の構成を示す模式図である。この光電流測定装置11は、電解

10

20

30

40

50

液及び攪拌子 13 を収容する容量 50 mL のビーカー 12、電解液中に浸漬される光触媒薄膜電極 14、Ag/AgCl を用いた参照電極 15、Pt からなる対極 16 に接続されたポテンシオスタット 17、及び Xe ランプからなる光源 18 に接続された分光器 19 により構成される。

【0019】

光電流を測定する際に使用する電解液としては、還元剤として 1 mM の KI、KSCN、KBr を含有する 0.5 M 硫酸ナトリウム (Na_2SO_4) 水溶液 50 mL を用いた。光電流の測定にはポテンシオスタット 17 を用いて、測定中には N_2 バブリングを行い、一室セルで測定した。

薄膜電極 14 (照射面積: 1.5 cm^2) の対極 16 には Pt、参照電極 15 には Ag/AgCl を用い、印加電圧を +1.0 V に固定した。暗所で電流が安定するまで放置し、その後測定を開始した。光源 18 には 150 W の Xe ランプを使用し、薄膜電極 14 の基板ガラス側から光を照射した。光照射の際には、分光器 19 を用いて光の波長を 5 nm ずつ変化させ、電流値が安定する 60 秒後の値を読み取り、その電流値とした。

【0020】

(比較例 1)

以下に示す手順で、従来のゾルーゲル法により BiVO_4 薄膜電極を作製した。

(1) 硝酸ビスマス 0.291 g を酢酸 10 mL に溶解した硝酸ビスマスの 0.3 M 酢酸溶液と、 $\text{VO}(\text{acac})_2$ 0.160 g をアセチルアセトン 20 mL に溶解した 0.03 M アセチルアセトン溶液を、当モル混合した。

(2) この溶液を FTO ガラス電極に 1~2 滴垂らし、4000 rpm、10 秒でスピコートした。

(3) 電気炉にて 500 $^{\circ}\text{C}$ で、30 分間空气中で焼成した。

(4) 空冷した後、(2)、(3) の操作を 5 回繰り返し、薄膜電極を作製した。

【0021】

上記手順 (1) で作製した溶液は深緑色で、数時間放置しても粉末の沈澱は確認されず、コロイド溶液であることが確認された。このコロイド溶液をスピコート後、電気炉で焼成することにより黄色の均一膜が得られ、最終的に FTO ガラス電極上に約 1 μm の厚さの薄膜が形成された。この薄膜は、FTO ガラスと非常に強く結合しており、指で擦る程度の物理力を加えても剥がすことはできなかった。

得られた薄膜電極を使用して、上記実施例 1 で得られた薄膜電極と同様にして、光電流を測定した結果を図 5 に点線で示した。図 5 によれば、本発明の BiVO_4 コロイド分散液を使用して作製した光触媒薄膜電極は、従来のゾルーゲル法により作製した光触媒薄膜電極に比較して、紫外域において IPCE (光電変換効率: ある波長において入射した光子数に対する電子へ変換されたものの割合) が大幅に増加していることが判明した。

【0022】

(実施例 2)

実施例 1 において、レーザーを照射する前の懸濁液として、水 25 mL に BiVO_4 粉末をそれぞれ 0.2 g、0.6 g、0.8 g 分散させた懸濁液を使用した以外は、実施例 1 と同様にしてコロイド分散液を製造した。

これらのコロイド分散液は、いずれも 170 時間以上静置した後にも相分離を生じず、実施例 1 で得られたコロイド分散液と同様に良好な分散性と安定性を示した。また、これらの分散液を使用し、実施例 1 と同様の手順により、実施例 1 と同様の性状を有する光触媒薄膜電極を製造することができた。

【0023】

(実施例 3)

実施例 1 において、エキシマレーザーの照射時間をそれぞれ 30 分、1 時間、3 時間とした以外は、実施例 1 と同様にしてコロイド分散液を製造した。

レーザーの照射時間が 1 時間及び 3 時間のコロイド分散液は、いずれも 170 時間以上静置した後にも相分離を生じず、実施例 1 で得られたコロイド分散液と同様に良好な分散

10

20

30

40

50

性と安定性を示した。また、これらの分散液を使用し、実施例 1 と同様の手順により、実施例 1 と同様の性状を有する光触媒薄膜電極を製造することができた。

これに対して、レーザーの照射時間が 30 分のものは、 BiVO_4 粉末の微細化が不十分であり、相分離が発生した。

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図 1】本発明において、 BiVO_4 コロイド分散液を製造するのに使用する装置の 1 例を示す模式図である。

【図 2】実施例 1 で得られたコロイド分散液中の BiVO_4 粉末の SEM 写真である。

【図 3】実施例 1 でレーザーを照射する前の懸濁液中の BiVO_4 粉末の SEM 写真である。 10

【図 4】光電流測定装置の構成を示す模式図である。

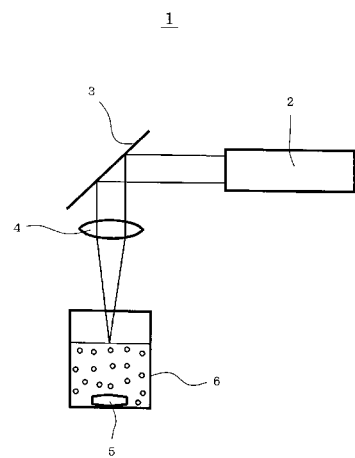
【図 5】実施例 1 及び比較例 1 のコロイド分散液を使用して得られた光触媒薄膜電極について、光電流を測定した結果を示す図である。

【符号の説明】

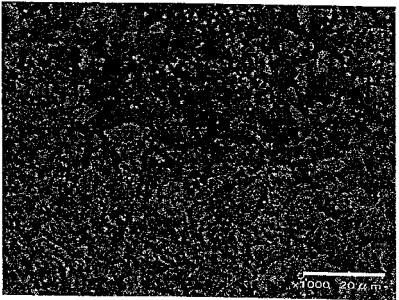
【0025】

1	コロイド分散液製造装置	
2	レーザー発生装置	
3	反射板	
4	集光レンズ	20
5、13	攪拌子	
6	反応槽	
11	光電流測定装置	
12	ビーカー	
14	薄膜電極	
15	参照電極	
16	対極	
17	ポテンシオスタット	
18	光源	
19	分光器	30

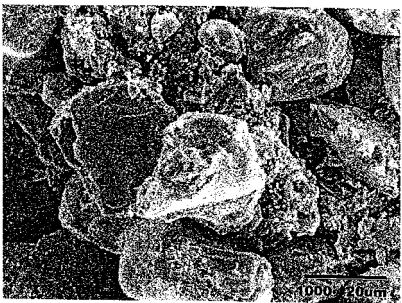
【図 1】



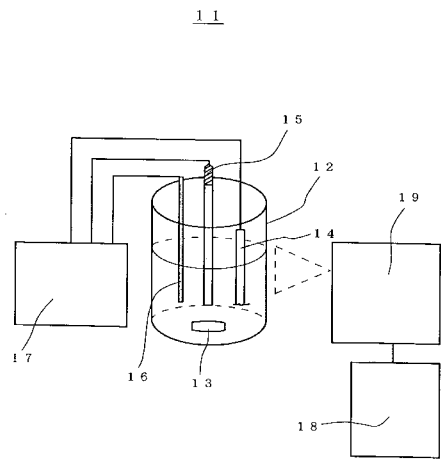
【図 2】



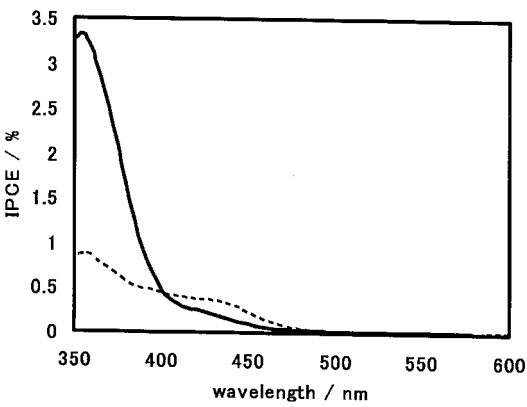
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G048 AA03 AB02 AB04 AC06 AC08 AD02 AD06 AD10 AE05
4G169 AA03 AA08 BA13A BA14A BA14B BA17 BA48A BB06A BB06B BC25A
BC25B BC54A BC54B CA17 CC40 EA08 EB18Y EB19 EC22X ED04
FA03 FB23 FB30 FC07 FC08 HA02 HA14 HB06 HC02 HC37
HD10 HE06 HE07
5F051 AA14 FA30
5H032 AA06 AS06 AS16 BB02 BB05 HH02 HH06