

# 可視光応答型ダブルペロブスカイト酸化物半導体薄膜の創製と光触媒物性の解明

Growth of thin films and investigation of visible-light-driven photocatalytic properties on double-perovskite semiconducting oxides

研究代表者 岩手大学 理工学部 助教 谷口晴香  
Haruka Taniguchi

共同研究者 岩手大学大学院 総合科学研究科 修士課程 佐藤愛里沙  
Arisa Sato

共同研究者 岩手大学 理工学部 教授 松川倫明  
Michiaki Matsukawa

共同研究者 岩手大学 理工学部 教授 西館数芽  
Kazume Nishidate

共同研究者 物質・材料研究機構 嘱託研究員(名誉研究員) 松下明行  
Akiyuki Matsushita

The double perovskite compound  $Ba_2PrBiO_6$  exhibits a high photocatalytic activity under visible light radiation, which is probably related to the valence mixing. In order to control the photocatalytic activity of this system, we synthesized Sb-substituted compound  $Ba_2Pr(Bi_{1-x}Sb_x)O_6$  by the citrate pyrolysis method as well as by the conventional solid state reaction. Optical measurements have revealed that the band gap is enhanced from 1.1 eV for  $x = 0$  to more than 2.2 eV for  $x = 1.0$ , resulting in the suppression of the 2-propanol degradation under visible light radiation. Magnetization data indicated that the valence mixing in Pr ions is retained under the Sb substitution for citrate samples. The higher photocatalytic activity in citrate samples compared to solid-state samples suggests that the homogeneity of powder samples is important as well as the surface area.

## 要旨

ダブルペロブスカイト酸化物 $Ba_2PrBiO_6$ は可視光のもとで高い光触媒活性を示し、その一因はPrイオンの価数混合状態にあると考えられている。この系の光触媒活性を制御するために、我々はSb置換系 $Ba_2Pr(Bi_{1-x}Sb_x)O_6$ をサイトレイト・パイロリシス法および固相反応法で合成した。光学測定から $x = 0$ で1.1 eVだったバンドギャップが $x = 1.0$ で2.2 eV以上に倍増することが判明した。これに対応し、可視光照射下でのイソプロパノール分解反応の抑制が観測された。磁化測定からはサイトレイト試料ではSb置換のもとでもPrイオンの価数混合状態が維持されることが示された。サイトレイト試料では固相反応試料より高い触媒性能が得られ、試料粉末の表面積だけでなく均一性も重要である可能性が示唆された。

## 1. まえがき

ダブルペロブスカイト酸化物 $A_2BB'O_6$ は魅力的な物性および工学応用の可能性を有するため、広く研

究されてきた<sup>(1)</sup>。いくつかの $A_2BB'O_6$ 半導体は水分解による水素生成などの光触媒反応に適したバンドギャップを有し<sup>(2)</sup>、代表的な光触媒である $TiO_2$ <sup>(3)</sup>の代替材料として注目を集めている。特に $Ba_2PrBiO_6$ は触媒性能が高く、その理由はPrイオンが価数混合状態にあるからではないかと考えられている<sup>(4,5)</sup>。触媒機能の向上には、バンドギャップの最適化に加え、光エネルギーを吸収して伝導帯に励起された電子とそれによって価電子帯に生じたホールの再結合を抑制することも重要と考えられる。つまり、触媒材料中で電子とホールを空間的に分離すればよい。 $Ba_2PrBiO_6$ 中ではPr-O、Bi-O bond長および磁化の振舞から $Pr^{3+}$ と $Pr^{4+}$ の混在が指摘されており<sup>(6)</sup>、そのことが電子とホールの分離に寄与している可能性がある。Prイオン等の希土類イオンにおける結晶場効果のもとでの複雑な基底状態は、ダブルペロブスカイト化合物に限らず、4f電子系における未解決問題である。

ダブルペロブスカイト酸化物 $A_2BB'O_6$ のBサイト元素2種が秩序配列するかどうかの因子としては、

BイオンとB'イオンの価数やイオン半径の差が重要である。一般に、格子歪みや静電斥力を増大させると、無秩序配列を促すエントロピーの寄与を上回り、BイオンとB'イオンが交互に並ぶ傾向にある。A<sub>2</sub>B<sup>3+</sup>B'<sup>5+</sup>O<sub>6</sub>では、イオン半径の差 $\Delta r_B = r_B - r_{B'}$ が0.2 Åよりも大きい場合にx, y, z軸の3方向全てにおいてBサイトがほぼ交互に配列することが知られている。Ba<sub>2</sub>Pr<sup>3+</sup>Bi<sup>5+</sup>O<sub>6</sub>においては $r_{Pr^{3+}} = 0.99$  Å,  $r_{Bi^{5+}} = 0.76$  Å<sup>(7)</sup>より $\Delta r_B = 0.23$  Åとなつて上記の条件を満たし、Bサイト秩序が示唆される。

自然エネルギーの活用を考えると、太陽光の中で強度の強い可視光帯を利用できる光触媒が望まれる。そのためには触媒材料となる半導体のバンドギャップを可視光のエネルギー帯に合わせて最適化する必要がある。本研究ではバンドギャップを制御する手段としてBiサイトへのSb置換に着目した。Ba<sub>2</sub>Pr<sup>3+</sup>Sb<sup>5+</sup>O<sub>6</sub>も $\Delta r_B > 0.2$  Åの条件を満たすのでBサイト秩序が期待できる。さらに、SbイオンはBiイオン同様に3+と5+を取りうることから、Ba<sub>2</sub>Pr(Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>)O<sub>6</sub>においてもBa<sub>2</sub>PrBiO<sub>6</sub>同様にPrイオンの価数混合状態が実現しうると期待した。

また、触媒反応は表面現象であるため、表面積を増やすことで効率を上げられるはずである。そのための工夫として、研究立案段階では薄膜化を計画していたが、粉末試料作製プロセスにも改良の余地がある可能性に気づいた。そのため、本研究では従来の固相反応法に加え、サイトレイト・パイロリシス法でも試料を合成することにした。サイトレイト法は硝酸塩燃焼法<sup>(8)</sup>に類似した合成手法であり、化学量論比通りの金属イオンを含む水溶液を燃焼させることで前駆体を得る方法である。転移温度80 Kの超伝導体YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>や類似的銅酸化物について、サイトレイト法で得た前駆体を用い、常圧酸素雰囲気中で低めの温度で焼結することで、単相の純良な多結晶試料が得られたという報告がある<sup>(9,10)</sup>。我々は触媒反応を促進するには粒径の細かく均一な粉末試料が有効と考え、銅酸化物超伝導体の合成経験からそれにはサイトレイト法が有効と考えた。

上記の動機から、本研究ではBサイト置換ダブルペロブスカイト酸化物Ba<sub>2</sub>Pr(Bi, Sb)O<sub>6</sub>の結晶構造・磁気特性・光学特性・光触媒活性を明らかにするために、粉末X線回折・直流磁化・拡散反射スペクト

ル・イソプロパノール分解反応の測定を行った<sup>[1,3]</sup>。バンド構造については、ギャップの大きさや電子遷移の型を光学測定から実験的に求めただけでなく、第1原理計算によって詳しい電子状態を解析した<sup>[2]</sup>。

## 2. 方法

Ba<sub>2</sub>Pr(Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>)O<sub>6</sub>多結晶試料の合成にあたり、固相反応法では化学量論比のBaCO<sub>3</sub>, Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を混合し、空気雰囲気中で800–900 °Cで48時間焼成した後、さらに空気雰囲気中で1000 °Cで96時間アニールした。サイトレイト・パイロリシス法では、化学量論比のBaCO<sub>3</sub>, Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sbを70–80 °Cの硝酸に溶かし、クエン酸を添加して金属イオンをキレート錯体化した後、アンモニアで中和した。この溶液を加熱濃縮し、液中の硝酸アンモニウムを発火させることで、熱分解反応を起こして前駆体を得た。前駆体を微粉末状に碎き、空気雰囲気中で900–1000 °Cで48–96時間焼結させて目的の試料を得た。

得られた試料についてUltima IV回折計(Rigaku)を用い、Cu-Kα線を照射して室温でX線回折測定を行った。X線回折パターンをRIETAN-FPプログラムで解析して格子パラメータを求めた。直流磁化はSQUID磁束計MPMS(Quantum Design)を用い、印加磁場0.1 Tの磁場中冷却後に測定した。

光学スペクトルは拡散反射法によって分光光度計U-3500(Hitachi)で測定し、標準試料にはBaSO<sub>4</sub>を用いた。得られた反射率スペクトルにクベルカムンク関数を適用して吸収係数 $\alpha$ を求め、 $\alpha \epsilon_{ph}$ の光エネルギー $\epsilon_{ph}$ 依存性の指数から遷移の型を、 $\epsilon_{ph}$ 切片から光学バンドギャップを評価した。

粉末試料のBET比表面積はガス吸着量測定装置BELSORP-mini II(Microtrac)を用いて算出した。表面状態の観察を目的とした走査型電子顕微鏡測定の試料としては、泳動電着法によってAg基板上に多結晶膜を形成させた。泳動電着ではアセトンを分散媒、ヨウ素を帯電剤として用い、300 Vの電圧を120秒間印加した。アノードにはPt、カソードにはAgを用いた。

粉末試料の光触媒性能の評価には、イソプロパノールガスの分解実験を行った。1 gの粉末試料を入

れたガラスシャーレを0.5 Lの反応容器に設置し、反応容器内を乾燥空気で置換して不純物を除去した後、希釈イソプロパノール(IPA)ガス5 ccをシリンジで注入した。IPA分子の試料や容器表面への吸着状態が平衡となり、IPA濃度が一定になるのを確認後、可視光を照射した。可視光源には300 WのキセノンランプCermax LX300F (Excelitas Technologies)を用いた。紫外光および赤外光のフィルターを使い、キセノンランプから照射する光のスペクトルは波長390-780 nmの可視光帯に制限した。イソプロパノールは光触媒反応のもとで最終的にCO<sub>2</sub>に分解されることが知られている。そこで、ガスクロマトグラフGC-2014 (島津製作所)を用い、CO<sub>2</sub>濃度を光照射時間の関数として測定した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 結晶構造とBサイト価数

図1, 2にそれぞれ固相反応法, サイトレイト法で合成したBa<sub>2</sub>Pr(Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>)O<sub>6</sub>試料のX線回折パターンを示す。母物質Ba<sub>2</sub>PrBiO<sub>6</sub>は固相試料・サイトレイト試料ともに、先行研究と同様に空間群 $I2/m$ の単斜晶構造を取り、リートベルト解析から格子パラメータは $a = 6.204 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.169 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.701 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 89.73^\circ$ と見積もられた。回折角 $17.5^\circ$ 付近の101反射(図2(a)の挿入図)はBサイトのカチオン2種が秩序配列していることを示す。RIETAN-FPを用いて最小二乗法で解析すると、秩序相の体積分率は約70%と見積もられた。これは固相反応法の先行研究での約75%という結果と同程度である<sup>(6)</sup>。 $x < 0.5$ ではほぼ単斜晶単相となり、図1(b)と図2(b)の挿入図に示すように、Bi<sup>5+</sup>(0.76 Å)をイオン半径の小さなSb<sup>5+</sup>(0.60 Å)で置換することで格子パラメータは減少傾向を示した。 $x = 1.0$ では固相試料は空間群 $R\bar{3}$ の菱面体であるのに対し、サイトレイト試料は空間群 $Fm\bar{3}m$ の立方晶と判明した。固相反応法の先行研究では菱面体と報告されている<sup>(11,12)</sup>。空間群の違いはPrイオンの価数に応じて許容因子が変わるためと推測され、詳細については磁化の結果と併せて後述する。格子パラメータは固相試料が $a = 6.047 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 60.16^\circ$ , サイトレイト試料が $a = 8.604 \text{ \AA}$ となった。 $x = 1.0$ において101ピークはほぼ消失し、Bサイトの配列が無秩序化しているこ

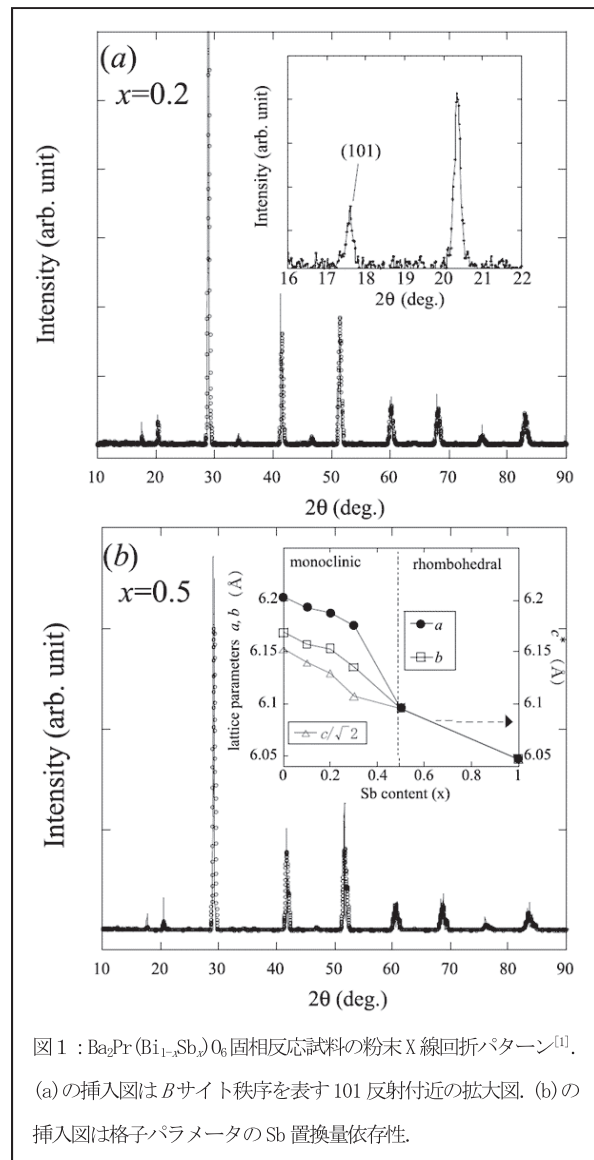


図1: Ba<sub>2</sub>Pr(Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>)O<sub>6</sub>固相反応試料の粉末X線回折パターン<sup>(1)</sup>. (a)の挿入図はBサイト秩序を表す101反射付近の拡大図。(b)の挿入図は格子パラメータのSb置換量依存性。

とを示している。サイトレイト試料の $x = 0.5$ ではX線回折パターンは単斜晶と立方晶の二相共存状態を示した(図2(c))。単斜晶および立方晶に由来するメインピークの強度は同程度であり、両相の体積分率はそれぞれ56%, 44%と判明した。

Ba<sub>2</sub>Pr(Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>)O<sub>6</sub>の0.1 Tでの逆磁化を温度の関数として図3に示す。いずれの試料も磁気秩序は示さなかった。200 K以上のデータに対してキュリー・ワイス則 $\chi = C / (T - \Theta)$ を用いて有効磁気モーメントを見積もった。ここで $C$ ,  $\Theta$ はそれぞれキュリー定数, キュリー温度である。有効磁気モーメントの値 $\mu_{\text{eff}}$ は $C = N \mu_{\text{eff}}^2 / 3k_B$ の関係から算出した( $N$ : 1mol当たりの磁性原子の数)。 $\mu_{\text{eff}}$ は $x = 0$ において固相反応試料で $3.15 \mu_B$ , サイトレイト試料で $3.07 \mu_B$ となった( $\mu_B$ : ボーア磁子)。Pr<sup>3+</sup>, Pr<sup>4+</sup>の磁気モーメントはそれぞれ $3.58 \mu_B$ ,  $2.54 \mu_B$ であり、両試料では

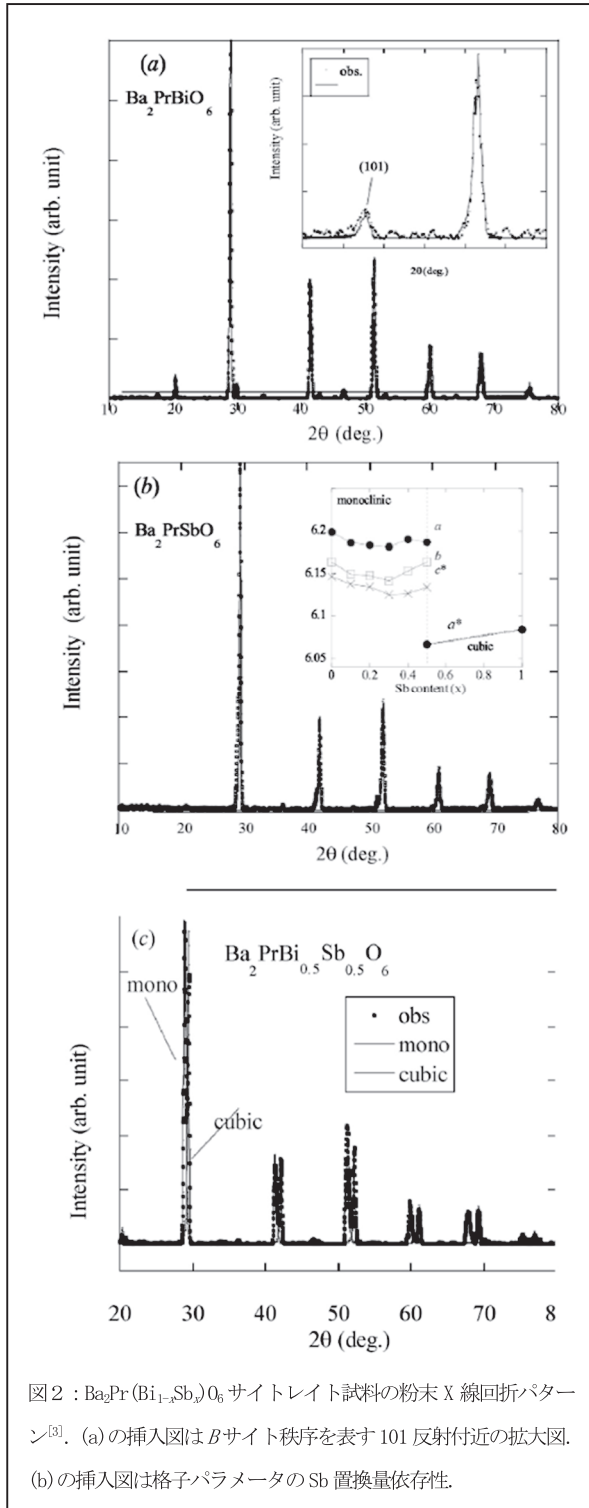


図2 :  $\text{Ba}_2\text{Pr}(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_6$  サイトレイト試料の粉末 X 線回折パターン<sup>[3]</sup>. (a) の挿入図は B サイト秩序を表す 101 反射付近の拡大図. (b) の挿入図は格子パラメータの Sb 置換量依存性.

$\mu_{\text{eff}}$  の値がこれらの間に位置することから  $\text{Pr}^{3+}$  と  $\text{Pr}^{4+}$  の混在が確認できた. 固相反応試料では X 線光電子分光において,  $\text{Pr}^{3+}$  の顕著なピークと, それに付随した  $\text{Pr}^{4+}$  のピーク位置での肩構造が観測されたことから, Pr イオンの価数混合状態が確認されている<sup>(13)</sup>.  $\text{Pr}^{3+}$  の割合  $y$  を  $\mu_{\text{eff}}^2 = y\mu_{\text{eff}}^2(\text{Pr}^{3+}) + (1-y)\mu_{\text{eff}}^2(\text{Pr}^{4+})$  の関係から求めると, 固相反応試料では  $\text{Pr}^{3+}:\text{Pr}^{4+} = 0.55:0.45$ , サイトレイト試料では  $\text{Pr}^{3+}:\text{Pr}^{4+} =$

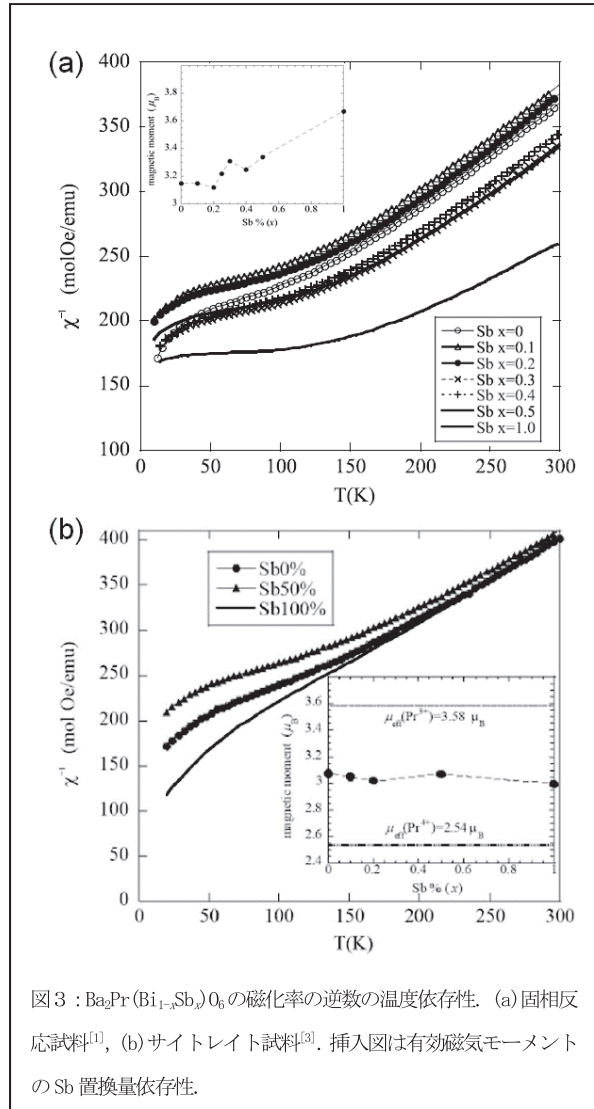


図3 :  $\text{Ba}_2\text{Pr}(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_6$  の磁化率の逆数の温度依存性. (a) 固相反応試料<sup>[1]</sup>, (b) サイトレイト試料<sup>[3]</sup>. 挿入図は有効磁気モーメントの Sb 置換量依存性.

0.47:0.53 である. Sb 置換効果に着目すると, 図3の挿入図に示すように, 固相反応法では Sb 置換によって  $\text{Pr}^{3+}$  の割合が増加して  $x = 1.0$  では価数混合状態の消失が示唆される一方, サイトレイト試料では Sb 置換による Pr イオンの価数変化はほとんど見られず全試料が価数混合状態にあることが明らかになった.

結晶構造について許容因子から考察する. ダブルペロブスカイト  $\text{Ba}_2\text{PrMO}_6$  の許容因子  $t$  は

$$t = \frac{r_{\text{Ba}} + r_{\text{O}}}{\sqrt{2}\left(\frac{r_{\text{Pr}} + r_{\text{M}}}{2} + r_{\text{O}}\right)}$$

と記述される ( $r_{\text{Ba}}$ ,  $r_{\text{Pr}}$ ,  $r_{\text{M}}$ ,  $r_{\text{O}}$  は各イオンの半径).  $M = \text{Bi}$  の場合, ( $\text{Pr}^{3+}$ ,  $M^{5+} = \text{Bi}^{5+}$ ), ( $\text{Pr}^{4+}$ ,  $M^{4+} = \text{Bi}^{3+}_{0.5}\text{Bi}^{5+}_{0.5}$ ) の許容因子はそれぞれ 0.9356, 0.9366 であり, いずれも  $\text{Ba}_2\text{LnMO}_6$  ( $\text{Ln}$ : 希土類元素) における単斜晶と菱面体の相境界として知られる  $t \sim 0.960$ <sup>(12)</sup> よりも小さいことから,  $\text{Pr}^{3+}$  相も  $\text{Pr}^{4+}$  相も単斜晶と予測される. これはリートベルト解析で  $x = 0$  試料が



単斜晶であったことと一致する。一方、 $M = \text{Sb}$  の場合、 $(\text{Pr}^{3+}, M^{5+} = \text{Sb}^{5+})$ ,  $(\text{Pr}^{4+}, M^{4+} = \text{Sb}^{3+}_{0.5}\text{Sb}^{5+}_{0.5})$  の許容因子はそれぞれ 0.9697, 0.9831 となり、菱面体と立方晶の相境界は  $t \sim 0.974^{(12)}$  であることから、 $\text{Pr}^{3+}$  相は菱面体、 $\text{Pr}^{4+}$  相は立方晶と予測される。磁化測定から  $x = 1.0$  では固相反応試料はほぼ  $\text{Pr}^{3+}$  相の単相であるのに対し、サイトレイト試料では  $\text{Pr}^{4+}$  相の方が多く (体積分率 60%) が判明している。従って、許容因子からの予測と併せると、リートベルト解析において固相反応試料では菱面体、サイトレイト試料では立方晶が得られたことが説明できる。 $x = 0.5$  のサイトレイト試料は単斜晶  $\text{Ba}_2\text{PrBiO}_6$  と立方晶  $\text{Ba}_2\text{PrSbO}_6$  で構成されることが示唆された。

表1  $\text{Ba}_2\text{Pr}(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_0_6$  の固相反応試料の晶系, 有効磁気モーメント, バンドギャップ, BET 比表面積, IPA 分解における照射 120 分後の  $\text{CO}_2$  発生量<sup>[1,3]</sup>.

$x$	0	0.1	0.2	1.0
晶系	単斜晶	単斜晶	単斜晶	菱面体
$\mu_{\text{eff}} (\mu_B)$	3.15	3.15	3.12	$\sim 3.58$
$E_g$ (eV)	1.10	1.17	1.24	2.22
BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	1.23	1.58	1.49	未測定
$\text{CO}_2$ 量 ( $\text{ppm}/\text{m}^2$ )	42	33	22	5

表2:  $\text{Ba}_2\text{Pr}(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_0_6$  のサイトレイト試料の晶系, 有効磁気モーメント, バンドギャップ, BET 比表面積, IPA 分解における照射 120 分後の  $\text{CO}_2$  発生量<sup>[3]</sup>.

$x$	0	0.1	0.5	1.0
晶系	単斜晶	単斜晶	単斜晶/ 立方晶	立方晶
$\mu_{\text{eff}} (\mu_B)$	3.08	3.05	3.07	3.0
$E_g$ (eV)	1.06	1.13	1.43/ 1.12	2.71
BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	1.31	2.88	2.72	未測定
$\text{CO}_2$ 量 ( $\text{ppm}/\text{m}^2$ )	111	102	< 5	< 5

### 3.2 バンドギャップ

図4に示すように、光学特性を拡散反射法で調べ

た。まず、反射率の測定値をケルカ・ムンク関数によって吸収係数  $\alpha_{\text{KM}}$  に変換した。次に、吸収係数  $\alpha_{\text{KM}}$ 、格子エネルギー  $\varepsilon_{\text{ph}}$ 、光学バンドギャップ  $E_g$  についての関係  $(\alpha_{\text{KM}})^n \propto (\varepsilon_{\text{ph}} - E_g)$  を用いて光学バンドギャップを求めた。指数  $n$  は光吸収による電子遷移の型を表し、直接遷移、間接遷移の場合にそれぞれ 2, 1/2 となることが知られている。合成法によらず  $x \leq 0.2$  の結果は  $n = 1/2$  で記述でき間接遷移が示唆される一方、 $x \geq 0.5$  の結果は  $n = 2$  で記述でき直接遷移が示唆された。この差は結晶の空間群の違いに起因する可能性が考えられる。粉末X線回折において単斜晶と立方晶の共存が観測された  $x = 0.5$  のサイトレ

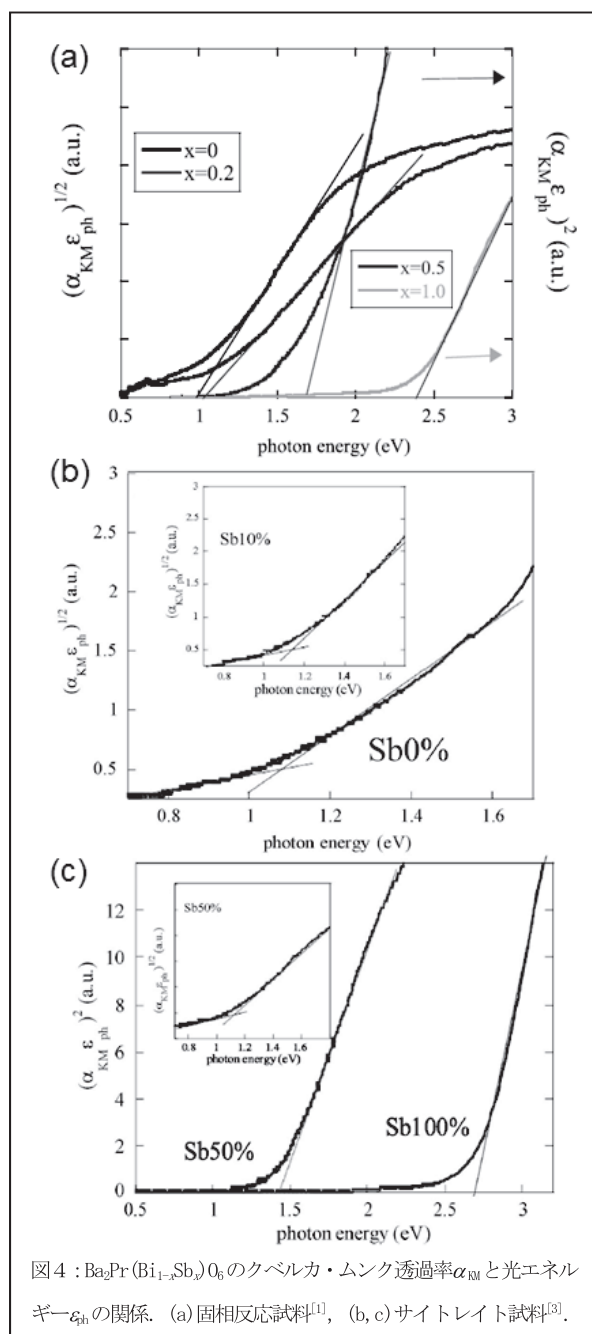
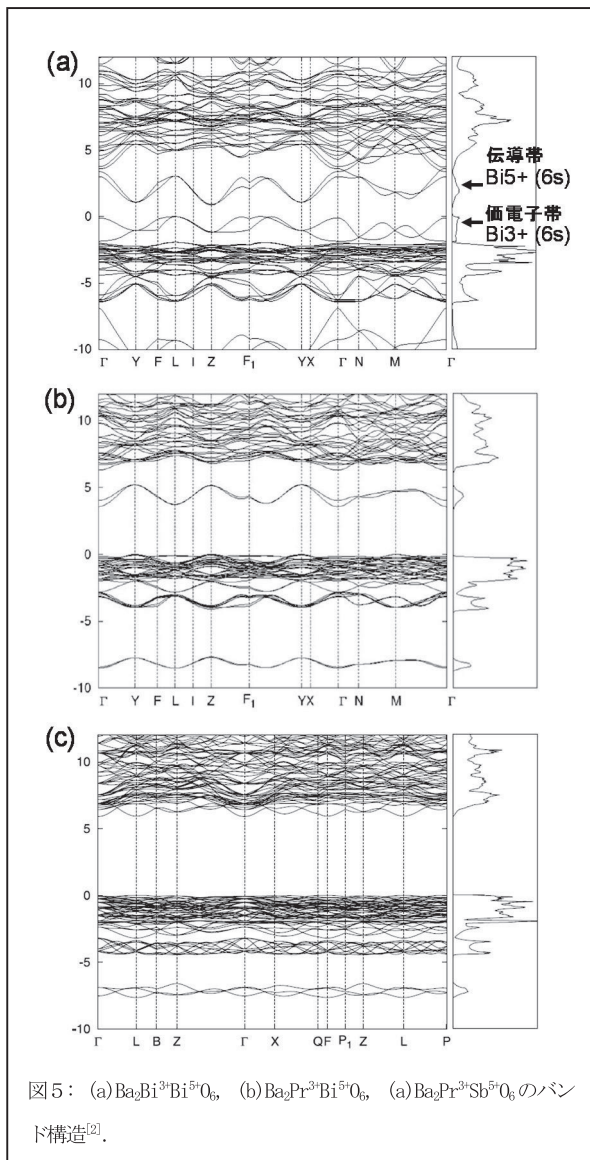


図4:  $\text{Ba}_2\text{Pr}(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_0_6$  のケルカ・ムンク透過率  $\alpha_{\text{KM}}$  と光エネルギー  $\varepsilon_{\text{ph}}$  の関係。(a) 固相反応試料<sup>[1]</sup>, (b, c) サイトレイト試料<sup>[3]</sup>.

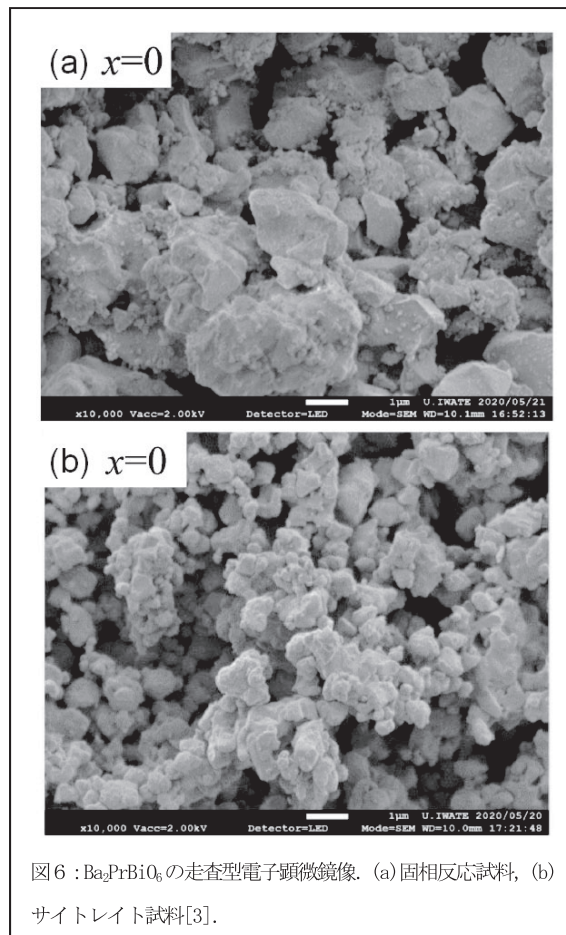


イト試料については、 $n = 1/2$  と 2 の両方についてバンドギャップを評価した。得られたバンドギャップの値は表 1, 2 の通りであり、Sb 置換によって増大する傾向にある。

第一原理計算によって電子構造を解析したところ<sup>[2]</sup>、図 5 のように  $\text{Ba}_2\text{Pr}^{3+}\text{Bi}^{5+}\text{O}_6$  の伝導帯は Bi 軌道で構成されており、Sb 置換のもとではこのバンドが消失することでバンドギャップが拡大することが判明した。

### 3.3 表面状態

固相反応法とサイトレイト法で作製した母物質のミクロ構造を図 6 に示す。固相反応試料の粒径は数ミクロンオーダーであるのに対し、サイトレイト試料の粒径は約 0.2–0.5  $\mu\text{m}$  と 1 桁小さくなった。また、サイトレイト試料の方が結晶粒のサイズが均一であ



った。Bi サイトを Sb で置換すると試料がより微粒子化する傾向が観測され、Sb 置換試料で比表面積が大きい結果 (表 1, 2) と一致した。

### 3.4 光触媒性能

光触媒活性の評価としては可視光照射のもとで IPA ガスの分解実験を行った。図 7 は IPA の分解生成物である  $\text{CO}_2$  の濃度を光照射時間の関数として示したものである。 $\text{CO}_2$  濃度は表 1, 2 に示す試料の比表面積の値で規格化した。 $x \leq 0.1$  では最初の 20 分で  $\text{CO}_2$  濃度が顕著に上昇し、その後も 5 時間以上増加し続けた。20 分後に  $\text{CO}_2$  濃度上昇の傾きが緩やかになる理由としては、発生した  $\text{CO}_2$  の一部が試料や容器に吸着され始め  $\text{CO}_2$  濃度に寄与しなくなるためと推察される。一方、 $x \geq 0.5$  では明確な  $\text{CO}_2$  の発生は検出されなかった。その理由はバンドギャップが拡大して電子遷移が起こりにくくなり、酸化反応である IPA 分解に必要なホール数が減ったためと考えられる。合成方法で比較すると、固相反応試料では  $\text{CO}_2$  発生量がサイトレイト試料の半分程度にとどまった。比表面積で規格化してもなおサイトレイト試料の方が高

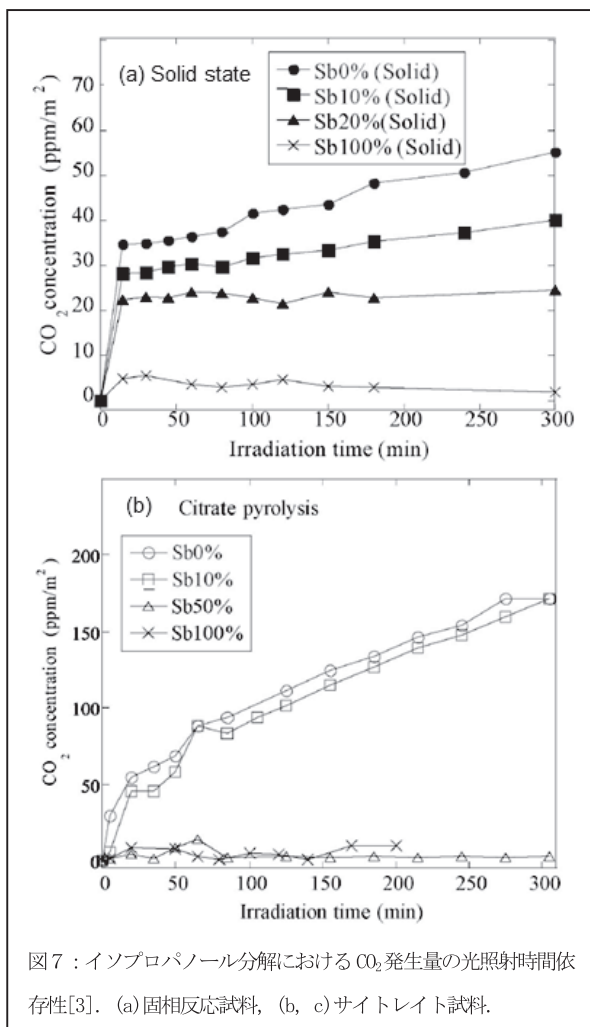


図7：イソプロパノール分解におけるCO<sub>2</sub>発生量の照射時間依存性[3]。(a)固相反応試料, (b, c)サイトレイト試料。

い触媒性能を示す理由としては、表面状態が均一である点が表面反応である触媒現象に有利に働いたという可能性が考えられる。

母物質 Ba<sub>2</sub>PrBiO<sub>6</sub> の高い光触媒活性について電荷分離モデルで考察する。光触媒性能を向上させるポイントとしては、バンドギャップの最適化および光励起で生成された電子とホールの分離（再結合抑制）が挙げられる。本研究ではバンドギャップを制御する手段として、Bi サイトをイオン半径の大きなSbで置換した。電荷分離の観点ではPr<sup>3+</sup>とPr<sup>4+</sup>の価数混合状態に着目した。Pr<sup>4+</sup>O<sub>6</sub>八面体のクラスターではPr<sup>3+</sup>O<sub>6</sub>八面体クラスターに比べてバンドギャップが狭いと考えられる。なぜなら、電気的中性の条件からPr<sup>3+</sup>の周りのBiは全て5+であるのに対し、Pr<sup>4+</sup>の周りではBi<sup>3+</sup>とBi<sup>5+</sup>が1:1の比で存在するため、Pr<sup>4+</sup>クラスターではBi<sup>3+</sup>由来のバンドが存在する分だけギャップサイズが小さくなるからである（図5）。このとき光によって励起された電子はPr<sup>4+</sup>側、ホールはPr<sup>3+</sup>側に偏るため再結合が抑制される（図8）。Ba<sub>2</sub>LnBiO<sub>6</sub> (Ln:

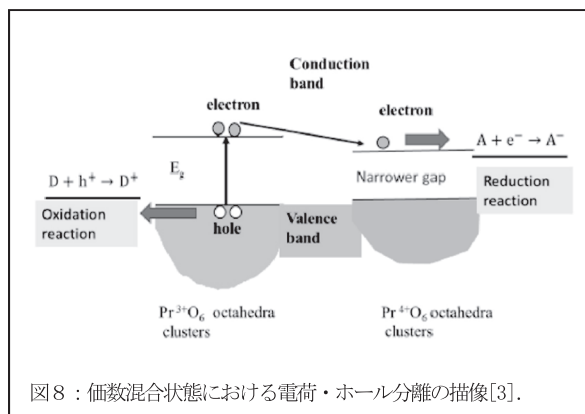


図8：価数混合状態における電荷・ホール分離の描像[3]。

希土類元素 La, Pr, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy) において Ln サイトが 3+ と 4+ の混合状態を取るの Pr と Ce だけであり<sup>(12)</sup>、光触媒活性は Ln = Pr の場合に特に高いことが報告されている<sup>(4)</sup>。従って、価数混合状態による局所的なバンドギャップの違いが、光励起電子とホールの再結合を抑制して光触媒活性を高めるという上記の仮説は、一連の実験結果と一致する。

#### 4. まとめ

本研究では可視光応答型光触媒 Ba<sub>2</sub>PrBiO<sub>6</sub> 系の触媒性能を制御するために、①イオン半径の大きなSb置換によるバンドギャップの調整、②Pr イオンの価数混合状態を利用した光励起電荷の分離、③サイトレイト・パイロリシス前駆体法を用いた粉末試料合成による表面状態の改善、という3つのアプローチを試みた。

拡散反射スペクトルの測定から Ba<sub>2</sub>Pr(Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>)O<sub>6</sub> のバンドギャップを求めたところ、母物質 x = 0 の値 1.06–1.10 eV に比べ、Sb 置換 (x = 1.0) によってギャップサイズは 2.22–2.71 eV へと倍増した。また、定性的な変化も見られ、x = 0.5 を境に光吸収による電子遷移は間接型から直接型になった。磁化測定から Pr イオンの価数を評価したところ、サイトレイト試料では x = 1.0 まで価数混合状態が維持される一方、固相反応試料では Sb 置換によって Pr<sup>3+</sup> 単相に近づくことが示された。この価数の違いを反映し、x = 1.0 試料の結晶構造は固相反応法では菱面体、サイトレイト法では立方晶となった。第一原理計算によるバンド構造の解析からは、フェルミエネルギー近傍にある Bi<sup>3+</sup> 由来のバンドの分だけ Ba<sub>2</sub>Pr<sup>4+</sup>Bi<sup>3+</sup><sub>0.5</sub>Bi<sup>5+</sup><sub>0.5</sub>O<sub>6</sub> の方が Ba<sub>2</sub>Pr<sup>3+</sup>Bi<sup>5+</sup>O<sub>6</sub> よりもバンドギャップが小さいことが示唆された。表面状態についてはサイトレイト法において、より粒径の小さく均

一な粉末試料を得られた。

イソプロパノールの CO<sub>2</sub> への分解反応から触媒活性を評価したところ、低置換量の  $x = 0, 0.1$  試料が高い活性を示した。これはSb置換量が多いとバンドギャップが開きすぎて可視光では電子を励起できなくなるためと理解できる。同程度のバンドギャップの半導体の中でBa<sub>2</sub>PrBiO<sub>6</sub>が高い光触媒活性を示す理由については、第一原理計算の結果に基づきBa<sub>2</sub>Pr<sup>4+</sup>Bi<sup>3+</sup><sub>0.5</sub>Bi<sup>5+</sup><sub>0.5</sub>クラスターとBa<sub>2</sub>Pr<sup>3+</sup>Bi<sup>5+</sup>O<sub>6</sub>クラスターの間での光励起電子-ホール分離モデルで理解できる。合成法に着目すると、サイトレイト試料では比表面積で規格化してもなおCO<sub>2</sub>発生量が固相反応試料の2倍以上となり、触媒反応において面積に加え表面の均質性なども重要であることが示唆された。

## 謝辞

本研究を支援していただいたマツダ財団に御礼申し上げます。

## 発表論文

- [1] H. Taniguchi, M. Matsukawa, K. Onodera, K. Nishidate, and A. Matsushita, Magnetic States and Bandgaps of B-Site Substituted Double-Perovskite Ba<sub>2</sub>Pr(Bi, Sb)O<sub>6</sub>, IEEE Transactions on Magnetics **55**, 2400404 (2019).
- [2] K. Nishidate, A. Adiko, M. Matsukawa, H. Taniguchi, A. Sato, A. Matsushita, S. Tanibayashi, and M. Hasegawa, Electronic Properties and Crystal Structures of Double-Perovskites, Ba<sub>2</sub>Bi<sup>III</sup>Bi<sup>V</sup>O<sub>6</sub>, Ba<sub>2</sub>PrBiO<sub>6</sub>, and Ba<sub>2</sub>PrSbO<sub>6</sub>: First-principles study, Materials Research Express **7**, 065505 (2020).
- [3] A. Sato, M. Matsukawa, H. Taniguchi, S. Tsuji, K. Nishidate, S. Aisawa, A. Matsushita and K. Zhang, Structural, physical and photocatalytic properties of mixed-valence double-perovskite Ba<sub>2</sub>Pr(Bi, Sb)O<sub>6</sub> semiconductor synthesized by citrate pyrolysis technique, Solid State Sciences **107**, 106352 (2020).

## 参考文献

- (1) S. Vasala, M. Karppinen, A2B' B'' O6 perovskites: A review, Prog. Solid State Chem. **43** (2015) 1-31.
- (2) H.W. Eng, P.W. Barnes, B.M. Auerand, P.M. Woodward, Investigations of the electronic structure of d0 transition metal oxides belonging to the perovskite family, J. Solid State Chem. **175** (2003) 94.

- (3) A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, Nature **238** (1972) 37.
- (4) T. Hatakeyama, S. Takeda, F. Ishikawa, A. Ohmura, A. Nakayama, Y. Yamada, A. Matsushita, J. Yea, Photocatalytic activities of Ba<sub>2</sub>/BiO<sub>6</sub> (R = La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy) under visible light irradiation, J. Ceram. Soc. Jpn. **118** (2010) 91-95.
- (5) A. Matsushita, T. Nakane, T. Naka, H. Isago, Y. Yamada, Y. Yamada, Valence States of Rare-Earth Ions and Band Gaps in RBiBa206 (R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Eu, and Dy) Photocatalysts, Jpn. J. Appl. Phys. **51** (2012), 121802-1-5.
- (6) W.T.A. Harrison, K.P. Reis, A.J. Jacobson, L.F. Schneemeyer, J.V. Waszczak, Syntheses, Structures, and Magnetism of Barium/ Rare-Earth/Bismuth Double Perovskites. Crystal Structures of Ba<sub>2</sub>MBiO<sub>6</sub> (M = Ce, Pr, Nd, Tb, Yb) by Powder Neutron Diffraction, Chem. Mater. **7** (1995) 2161-2167.
- (7) R.D. Shannon, Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides, Acta Cryst. **A32** (1976) 751.
- (8) L.A. Chick, L.R. Pederson, G.D. Maupin, J.L. Bates, L./E. Thomas, G.J. Exarhos, Glycine-nitrate combustion synthesis of oxide ceramic powders, Mater. Lett. **10** (1990) 6-12.
- (9) K. Koyama, A. Junod, T. Graf, G. Triscone, J. Muller, Synthesis of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>8</sub> under one bar oxygen pressure by the citrate pyrolysis method, Physica C **185-189** (1991) 66-70.
- (10) M. Hagiwara, T. Shima, T. Sugano, K. Koyama, M. Matsuura, Ambient pressure synthesis of Pr124 and Pr247 using citrate pyrolysis precursor method, Physica C **445-448** (2006) 111-114.
- (11) W.T. Fu, D.J.W. IJdo, X-ray and neutron powder diffraction study of the double perovskites Ba<sub>2</sub>LnSbO<sub>6</sub> (Ln = La, Pr, Nd and Sm), J. Solid State Chem. **178** (2005) 2363-2367.
- (12) S. Otsuka, Y. Hinatsu, Structures and magnetic properties of rare earth double perovskites containing antimony or bismuth Ba<sub>2</sub>LnMO<sub>6</sub> (Ln = rare earths; M = Sb, Bi), J. Solid State Chem. **227** (2015) 132-141.
- (13) K. Onodera, T. Kogawa, M. Matsukawa, H. Taniguchi, K. Nishidate, A. Matsushita, M. Shimoda, Magnetic, thermodynamic and optical properties of Sb-substituted Ba<sub>2</sub>PrBiO<sub>6</sub> double perovskite oxides, J. Phys. Conf. Ser. **969** (2018), 012122-1-6.