

Sr₂Bi₂O₅粉体の調製とキャラクターゼーション

松嶋 茂憲, 小袋 由貴*, 小畑賢次, 新井 正男**, 小林 健吉郎***

Preparation and characterization of Sr₂Bi₂O₅ powder
Shigenori MATSUSHIMA, Yuki OBUKURO*, Kenji OBATA,
Masao ARAI**, and Kenkichiro KOBAYASHI***

Abstract

Sr₂Bi₂O₅ powder was prepared by a malonic acid complex method and a solid-state reaction. These powders were characterized by X-ray diffraction, UV-vis diffuse reflectance spectrum, specific surface area measurements and a first-principles energy band calculation. In a malonic acid complex method, the Sr₂Bi₂O₅ crystal phase with high purity was obtained at 700 °C and its specific surface area was calculated to be 2.74 m²/g. From a UV-vis measurement, it was confirmed that Sr₂Bi₂O₅ is a direct band-gap material and its optical band gap was estimated to be 3.1 eV. The first-principles energy band calculation showed that the energy bands near the valence band maximum and the conduction band minimum of Sr₂Bi₂O₅ have a wide dispersion. The Sr₂Bi₂O₅ powder showed a distinct photocatalytic decomposition of methylene blue under visible light irradiation (a wavelength ≥ 420 nm).

Key words: Sr₂Bi₂O₅, Photocatalyst, Malonic acid complex, XRD, UV-vis, Surface area, First-principles energy band calculation

1. 緒言

CaBi₂O₄, Bi₂WO₆及び BiTa_{1-x}Nb_xO₄ (0<x<1)などの Bi を含む酸化物半導体は、アナターゼ型酸化チタンよりも狭いバンドギャップを持つため、新規な可視光応答型光触媒材料として注目されている¹⁻³⁾。高い光触媒活性を示す触媒材料を実現するためには、高比表面積をもつ金属酸化物の調製が重要である。しかしながら、これまで Bi 系複合酸化物は、一般的に固相反応法で調製されてきた。固相反応法は、非常に便利な手法であるため頻りに用いられるが、結晶粒の成長が無視できず、化学量論比の変化や不純物相の形成が起こり易いなどの問題点をもつ。これは、目的物質を得るために幾度も粉砕と高温での焼成が繰り返されることによる。その結果、調製される試料粉体の比表面積は著しく減少し、高い光触媒活性は達成されない。これに対して、Marcilly らは、有機酸を使用して金属酸化物微粒子を得る新規な調製法を報告した⁴⁾。彼らは、-OH 基や-COOH 基を含む有機酸(クエン酸, リンゴ酸, マロン酸 etc.) 中の水素イオンと金属イオンとを置換して、錯体を形成する調製法について述べている。Marcilly らの手法では、低温焼成により前駆体を目的酸化物へ変換できるので、高い比表面積を持つ粉体の調製が可能で

あると考えられる。本研究では、有機酸としてマロン酸を用いて金属錯体を調製し、これを空气中で熱分解して得られる SrO-Bi₂O₃系複合酸化物に関して、粉末 X 線回折測定, 比表面積測定, 吸光度測定および第一原理バンド計算を実施するとともに、その光触媒特性を評価した。

2. 実験方法

Sr₂Bi₂O₅ は、マロン酸錯体法と固相反応法により調製した。マロン酸錯体法では、出発原料として Sr(NO₃)₂, Bi(NO₃)₃・5H₂O 及びマロン酸を用い、それらを化学量論比 2:1:1 で 8M-HNO₃ 中に溶解させた。溶液をホットプレート上で蒸発乾固させ前駆体粉体とした。前駆体粉体を空气中 600, 700 及び 800 °C で 12 時間焼成し試料を得た。一方、固相反応法では出発原料に SrCO₃ と Bi₂O₃ を用い、それらを 2:1 の割合で混合し同じ条件で焼成した。昇温速度は、いずれの場合も 10 °C/min とした。得られた試料の結晶構造は、粉末 X 線回折(XRD)測定により調べた。結晶相の同定は、PDF カード及び ICSD ファイルと照合することで行った⁵⁾。XRD 測定には、粉末 X 線回折装置(理学電機製, Ultima IV)を用い、測定条件は X 線源 : Cu-Kα 線, 管電圧・管電流 : 30kV-20mA, 走査範囲 : 5° ~ 80°, スキャン速度 : 2.0 °/min, サンプリング角度 : 0.01°, 積算回数 : 3 回とした。比表面積は、Brunauer-Emmett-Teller(BET)法

*物質化学工学専攻 1 年

**物質材料研究機構

***静岡大学工学部

(QUANTANCHROME INSTRUMENTS 社製, NOVA 1200e) により測定した⁶⁾。測定は、吸着ガスに N_2 ガス (99.999%以上) を用い、多点法 (3 点法: 相対圧 $0.1 < P/P_0 < 0.3$) で実施した。粉体試料の拡散反射スペクトル測定は、UV-vis 分光光度計 (日本分光製, JASCO V-550) を用いて行ない、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, データ取込間隔: 1.0 nm とした。 $Sr_2Bi_2O_5$ の光触媒活性は、可視光照射下においてメチレンブルー (MB) 溶液の分解濃度から見積もった。光源には Xe ランプ (500W) を使用し、カットオフフィルター ($\lambda=420$ nm) を通した可視光を MB 溶液に浸した $Sr_2Bi_2O_5$ ペレットに照射した。また、 $Sr_2Bi_2O_5$ の電子構造に関する知見を得るために、一様な電子密度で記述される局所密度近似 (LDA) の交換相関項に密度勾配を考慮した一般化密度勾配近似法 (GGA) に基づく第一原理計算を実施した⁷⁾。バンド計算には、最も高精度な scalar-relativistic full-potential linearized augmented plane wave (FLAPW) 法を採用した⁸⁾。 $Sr_2Bi_2O_5$ は空間群 $Cmcm$ (No.63) に帰属される斜方晶であり、格子定数は $a=0.38268$ nm, $b=1.43142$ nm, $c=0.61724$ nm と報告されている⁹⁾。Ca, Bi, O の MT 球半径 (R_{MT}) はそれぞれ 2.06, 1.88, 1.88 a.u. とし、平面波のカットオフは $R_{MT} * K_{max}=7.0$ とした。

3. 結果及び考察

Fig. 1 には、マロン酸錯体法と固相反応法により得られた試料に関する XRD パターンを比較している。いずれも空气中 700°C で 12 時間焼成した。固相反応法では、回折ピークは $Sr_{2.25}Bi_{6.75}O_{12.38}$ と $SrBi_2O_4$ に帰属された。一方、マロン酸錯体法ではほぼ全ての回折ピークが $Sr_2Bi_2O_5$ に帰属された。**Table 1** には試料粉体の比表面積を示している。 700°C では、マロン酸錯体法で調製した試料の比表面積は、 $2.74\text{ m}^2/\text{g}$ と算出された。これは、固相反応法で調製した試料の比表面積 ($0.34\text{ m}^2/\text{g}$) の約 9 倍に相当する。これらの結果は、マロン酸錯体法が固相反応法に比べて、高純度で高比表面積の $Sr_2Bi_2O_5$ を調製するための有効な手法であることを示している。

Fig. 2 には、空气中 700°C , 12 時間で焼成したマロン酸錯体に関する拡散反射スペクトル (UV-vis 曲線) を示している。その基礎吸収領域は 370 nm から 500 nm の範囲に広がっており、大まかに 370 nm から 395 nm と 395 nm から 550 nm の 2 つの領域に分割することが

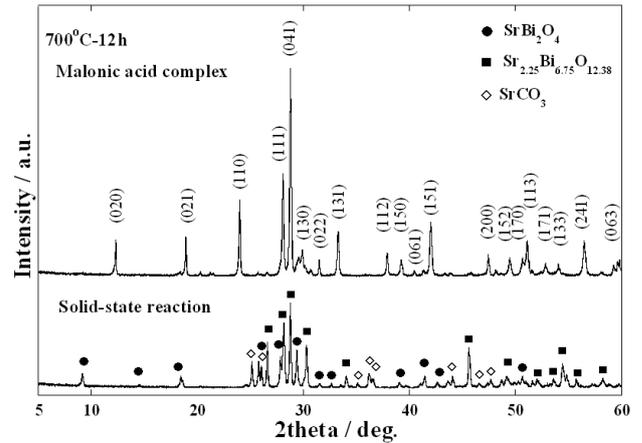


Fig. 1 XRD patterns of the precursor powders prepared from a malonic acid complex method and a solid-state reaction after calcined at 700°C in air for 12h.

Table 1. Specific surface area of $Sr_2Bi_2O_5$ by BET method.

Preparation method	Temperature / $^\circ\text{C}$	Specific surface area / m^2g^{-1}
Malonic acid complex	700	2.74
	800	2.04
Solid-state reaction	700	0.34
	800	0.06

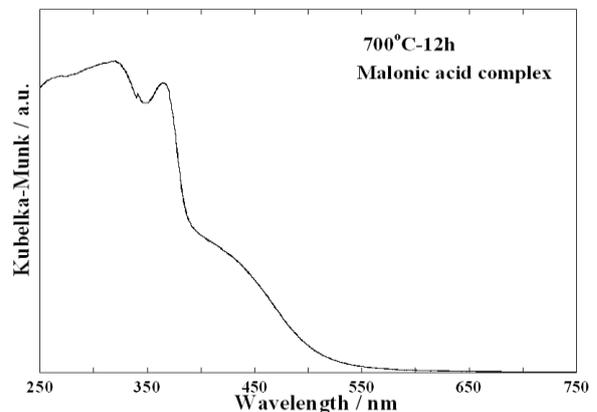


Fig. 2 UV-vis diffused reflectance spectrum for the precursor powder calcined at 700°C in air.

可能である。前者の吸収は、 $Sr_2Bi_2O_5$ のバンドギャップに対応するものと考えられる。後者については明らかでないが、試料調製時に発生した酸素空孔などの格子欠陥による吸収と思われる¹⁰⁾。

さらに、測定された光学スペクトルを Kubelka-Munk (KM) 変換することにより、 $Sr_2Bi_2O_5$ の光学バンドギャップ E_g を求めた。KM 変換では、次式で与えられる

KM 関数が用いられる^{11, 12)}。

$$f(R_\infty) = (1 - R_\infty)^2 / 2R_\infty = \alpha / S$$

ここで R_∞ : 絶対反射率, α : 吸収係数, S : 散乱係数である。吸収係数 α は、バンド間遷移の吸収端において次式に従う。

$$\alpha = A(h\nu - E_g)^n / h\nu$$

ここで、 h : Planck 定数, ν : 光の振動数, E_g : バンド間のエネルギーギャップ, A は定数である。直接遷移の場合は $n=1/2$, 間接許容遷移の場合は $n=2$, 間接禁制遷移の場合は $n=3$ となる。 $\ln f(R_\infty)h\nu$ vs. $\ln (h\nu - E_g)^n$ プロットにおいて、最もよい直線性は $n=1/2$ に得られることから、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ は直接遷移型の固体物質であることが判明した。この結果は、以下で述べる第一原理計算結果とよく一致する。また、 $\{\ln f(R_\infty)h\nu\}^2$ vs. $h\nu$ プロットの外挿から、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ のエネルギーギャップ値は 3.1eV であると見積もられた。

Fig. 3 には、可視光線照射において実施した光触媒活性試験の結果を示している。測定試料には、マロン酸錯体及び固相反応法から調製した $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$, 及び参照試料として TiO_2 (Degussa P-25) を用いた。図から、420 nm 以上の可視光領域では、 TiO_2 はほとんど光触媒活性を示さないことが明らかである。これに対して、2つの方法から調製された $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ は、いずれの場合も高いメチレンブルー分解活性を示している。特に、マロン酸錯体から得られた $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ では、固相反応法で調製したものよりも、より短時間でメチレンブルーの光退色反応が進行することがわかる。

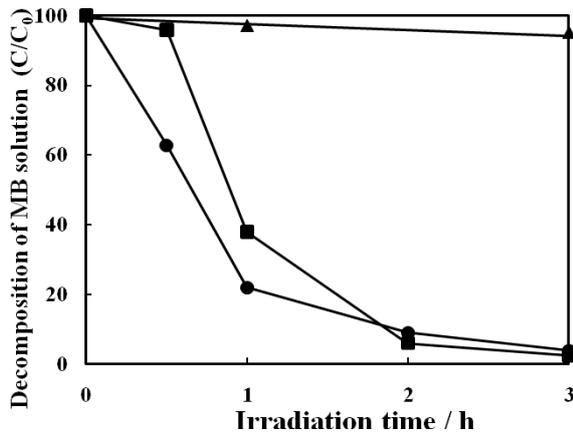


Fig. 3 Decomposition of MB solution as a function of irradiation time under visible light ($\lambda \geq 420$ nm): $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ prepared from a malonic acid complex (●, calcined at 700 °C), the solid-state reaction (■, calcined at 700 °C) and TiO_2 (▲).

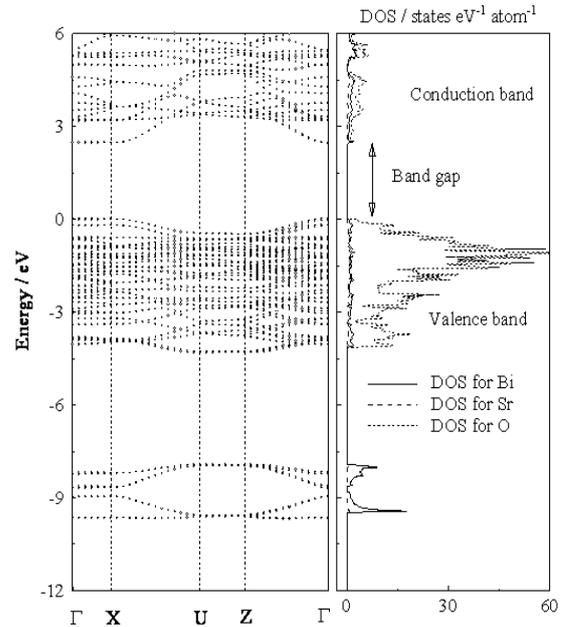


Fig. 4 Calculated self-consistent energy band structure (a) and the densities of states (DOS) for each constituent atom (b) of $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$.

次に、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ が高い光触媒特性を示す理由を明らかにするために、第一原理固体電子構造計算を実施した。実際の計算では、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ は Wyckoff 4e サイトにある酸素原子が統計的な占有を持つため、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ の単位構造を a 軸方向に 2 倍伸長したスーパーセルを用いた⁹⁾。**Fig. 4** には、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ のエネルギーバンド図と状態密度図を示している。価電子帯の頂上及び伝導帯の底は共に Γ 点にあり、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ が直接遷移型の固体物質であることがわかる。直接遷移型では、価電子帯から伝導帯へ電子が光学遷移するときその波数ベクトルは変化しないので、間接遷移型の固体物質と比較して効率的な光吸収が可能である。また **Fig. 4** より、光触媒特性と関連の深い価電子帯頂上及び伝導帯の底付近では、エネルギーバンドが比較的大きな分散を持つことがわかる。即ち、価電子帯頂上付近や伝導帯底付近に光生成した電子とホールは、小さな有効質量を持つことが期待される。実際に、 $\Gamma \rightarrow Z$ 方向におけるホール及び電子の有効質量は、価電子帯頂上と伝導帯底においてそれぞれ 0.22m, 0.58m と算出される (m: 自由電子の質量)。これは、 CaBi_2O_4 や InTaO_4 など他の酸化物が、非常に大きなホールの有効質量を持つことと対照的である^{13, 14)}。Shan らは、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ の骨格構造が歪んだ Bi-O 多面体で構成されていることに注目した¹⁵⁾。歪んだ BiO_6 多面体では、 Bi^{3+} に配位した O^{2-} の電荷の重心が Bi^{3+} と

一致しないため、多面体中には局所的な電場が発生することが予想される。可視光を照射することによって生成した電子とホールが Bi-O 多面体中の電場によって効率的に分離される場合、それらは小さな有効質量を持つため、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ 表面まで容易に到達することが可能となる。このような理由により、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ は高い光触媒活性を呈すると考えられる。

4. 結言

本研究では、マロン酸錯体法により $\text{SrO-Bi}_2\text{O}_3$ 系複合酸化物を調製し、粉末 X 線回折測定、比表面積測定、吸光度測定、光触媒活性試験および第一原理バンド計算を実施した。粉末 X 線回折測定から、固相反応法よりもマロン酸錯体法によって高純度の $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ が低温焼成において生成することがわかった。比表面積測定から、マロン酸錯体法で得られる試料粉体は固相反応法の場合よりも約 9 倍大きな比表面積を持つこと、UV-vis 測定から、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ は直接遷移型の物質であり、光学的バンドギャップは 3.1 eV であることを見出した。マロン酸から調製した $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ は、固相反応法から得た場合よりも高い光触媒活性を示し、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ の高い光触媒活性は、価電子帯頂上や伝導帯底の広いバンドの分散や Bi-O 多面体のゆがみ構造に起因すると考えられる。

参考文献

1. J. Tang, Z. Zou and J. Ye, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 4463 (2004).
2. A. Kudo and S. Hiji, *Chem. Lett.*, **1999**, 1103.
3. Z. Zou, J. Ye, K. Sayama and H. Arakawa, *Chem. Phys. Lett.* **343**, 303 (2001).
4. C. Marcilly, P. Courty and B. Delmon, *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**, 56 (1970).
5. $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ (PDF No.01-081-0516), SrBi_2O_4 (PDF No.00-039-1424), $\text{Sr}_{2.25}\text{Bi}_{6.75}\text{O}_{12.38}$ (PDF No.00-045-0609).
6. S. Brunauer, P.H. Emmet and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309 (1938).
7. J.P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865 (1996).
8. P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (K. Schwarz, Techn. Universitat Wien, Austria ISBN 3-9501031-1-2), 2001.
9. C.C. Torardi, J.B. Parise, A. Santoro, C.J. Rawn, R.S. Roth and B.P. Burton, *J. Solids State Chem.*, **93**, 228 (1991).
10. I. Nakamura, N. Negishi, S. Kutsuna, T. Ihara, S. Sugihara and K. Takeuchi, *J. Mol. Catal. A*, **161**, 12441 (2000).
11. P. Kubelka, *J. Opt. Soc. Am. A*, **38**, 448 (1948).
12. H. Demiryont and J. R. Sites, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **2**, 1457 (1984).
13. H. Nakamura, S. Ishii, K. Yamada, S. Matsushima, M. Arai and K. Kobayashi, *Mater. Chem. Phys.*, **121**, 385 (2010).
14. S. Matsushima, H. Nakamura, M. Arai and K. Kobayashi, *Chem. Lett.*, **32**, 64 (2003).
15. Z. Shan, Y. Xia, Y. Yang, H. Ding and F. Huang, *Mater. Lett.*, **63**, 75 (2009).

(2011 年 11 月 7 日 受理)