

宮崎大学大学院

博士学位論文

機能性複合酸化物の組成制御と特性評価  
および固体電子構造解析に関する研究

2017年3月

宮崎大学大学院農学工学総合研究科  
物質・情報工学専攻

小袋由貴

## 目次

第1章 序論 .....	1
1.1 金属酸化物の特性 .....	1
1.2 複合酸化物の調製法 .....	3
1.2.1 固相反応法 .....	3
1.2.2 液相合成法 .....	3
1.3 金属酸化物における機能性の制御 .....	6
1.3.1 酸化チタン光触媒 .....	6
1.3.2 固体電解質 .....	7
1.3.3 透明導電膜 .....	7
1.3.4 強誘電体 .....	8
1.4 光触媒作用の発現機構 .....	8
1.5 第一原理エネルギーバンド計算 .....	10
1.5.1 密度汎関数理論, LDA, GGA .....	11
1.5.2 LDA を超える取り組み .....	13
1.6 本論文の目的 .....	17
参考文献 .....	19
第2章 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ 系複合酸化物の合成と物性評価及び La の添加効果 .....	21
2.1 緒言 .....	21
2.2 実験方法 .....	24
2.2.1 試料調製 .....	24
2.2.2 キャラクターリゼーション .....	27
2.2.3 光触媒活性試験 .....	30
2.3 結果及び考察 .....	31
2.3.1 固相反応法と有機酸錯体法による $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ の合成 .....	31
2.3.2 ヘテロ金属多核錯体法による $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ 単相の合成 .....	39
2.3.3 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ へのランタノイド添加 .....	45
2.3.4 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ への La 添加 .....	47
2.3.5 La の存在状態と局所配位環境 .....	53
2.3.6 La 添加量と可視光吸収特性の関係 .....	55
2.4 本章のまとめ .....	59
参考文献 .....	60

第 3 章 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ と La-doped $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ に関する固体電子構造解析 .....	62
3.1 緒言 .....	62
3.2 計算方法 .....	63
3.2.1 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ 構造モデルの作成 .....	63
3.2.2 FLAPW+ <i>lo</i> 計算条件 .....	66
3.2.3 スーパーセルの作成と計算条件 .....	68
3.3 結果及び考察 .....	71
3.3.1 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ 結晶の電子構造 .....	71
3.3.2 スーパーセルの安定性と電子構造 .....	83
3.3.3 電子構造と光触媒機能の関係 .....	88
3.4 本章のまとめ .....	89
参考文献 .....	90
第 4 章 $\text{Ag}_6\text{M}_2\text{O}_7$ ( $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$ )系複合酸化物に関する固体電子構造解析 .....	92
4.1 緒言 .....	92
4.2 計算方法 .....	93
4.3 結果及び考察 .....	93
4.3.1 結晶構造と結合距離の特徴 .....	94
4.3.2 エネルギーバンドと有効質量 .....	96
4.3.3 状態密度解析 .....	100
4.3.4 光学的性質の導出 .....	103
4.4 本章のまとめ .....	107
参考文献 .....	108
第 5 章 $\text{LaYbO}_3$ に関する第一原理計算 .....	109
5.1 緒言 .....	109
5.2 計算方法 .....	111
5.3 結果及び考察 .....	112
5.3.1 結晶構造と結合距離 .....	112
5.3.2 各手法による状態密度の比較 .....	114
5.3.3 複素誘電関数と吸収係数の予測 .....	122
5.4 本章のまとめ .....	124
参考文献 .....	125

第 6 章 Zr 添加による $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ 多孔質構造体の合成.....	127
6.1 緒言 .....	127
6.2 実験方法 .....	129
6.2.1 試料調製 .....	129
6.2.2 キャラクターリゼーション .....	130
6.3 結果及び考察 .....	131
6.3.1 リンゴ酸錯体法による $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ の合成と Zr 添加.....	131
6.3.2 化学結合状態及び局所配位環境 .....	139
6.3.3 光学吸収スペクトル .....	141
6.3.4 比表面積と粒子形態に及ぼす Zr の添加効果 .....	142
6.4 本章のまとめ .....	148
参考文献 .....	149
第 7 章 総括 .....	151
付録 1 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ に対する焼成雰囲気の影響 .....	155
付録 2 FLAPW 法の計算フローチャート .....	161
付録 3 第一原理分子動力学法の計算フローチャート .....	162
付録 4 WIEN2k 計算で使用した結晶構造データ .....	163
(1) 構造最適化された $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ の結晶構造.....	163
(2) La-doped $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ スーパーセル type 1 の結晶構造 .....	164
(3) La-doped $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ スーパーセル type 2 の結晶構造 .....	167
(4) $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ の原子座標.....	170
(5) $\text{Ag}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$ の原子座標 .....	171
付録 5 計算機環境 .....	172
謝 辞 .....	173

## 第 1 章 序論

### 1.1 金属酸化物の特性

金属酸化物は、物理的な破碎や研磨による天然鉱物の利用、それに続く粘土やケイ砂を焼成した陶磁器として、古代から人類に利用されてきた材料である。基本的に絶縁性であり、展延性を示さず脆性破壊するため、その主な用途は構造物材料であった。20 世紀後半から科学技術の進歩に伴って、高純度な人工合成原料や優れた材料製造プロセスが開発され、利用できるようになったことで、天然原料にはない新しい機能や特性を持つ金属酸化物、複合酸化物が得られるようになった。このように、使用する原料、化学組成、合成方法、形状付与の全ての過程において精密に制御された高機能性セラミックスをファインセラミックスと呼び、現在、日常生活のあらゆる場面を支える基盤材料になっている。

金属酸化物の特性は、きわめて多彩であり、機械的、磁氣的、電子的、光学的及び化学的性質などのあらゆる物理的・化学的分野にわたる[1-4]。Table 1-1 に、機能性セラミックスの特性と主な材料をまとめて示した。エレクトロニクスの主役であるシリコンが、電子やホールの移動を利用しているのに対して、金属酸化物では電荷キャリアによる伝導だけでなく、電子のスピンや励起状態を組み合わせた機能やデバイス設計が考えられる。しかしながら、単元素のシリコンでさえも、高純度単結晶の作製、酸化膜の形成、微細加工、表面や界面の清浄化、原子レベルでの構造制御を達成するために、長年にわたり多大な努力が払われてきたことを踏まえると、多種多様な金属酸化物を材料やデバイスとして活用することが如何に難しく、シリコンと共通する課題の他に、酸化物特有の化学的・物理的な課題が存在することがわかる。金属酸化物は容易に単結晶を合成できないものが多いため、一般に多結晶体で使用される。但し、多結晶体の内部には、点欠陥などのミクロな欠陥だけでなく粒界のようなマクロな欠陥も含まれており、すべてが解析的に理解できるものではない。特に、多結晶体の電気伝導率といった物性は、粒内、粒界、表面の効果が複雑に関係して

くるため、その解析的理解が非常に難しくなる。そのため、多くの酸化物系電子材料では、試行錯誤的な実験と現象論的な理解に基づく開発と実用化が先行しており、基本物性に関する基礎的な知見が十分に得られていないものも多い。このことから、金属酸化物、複合酸化物の有効活用がそれほど容易ではないことがわかる。

**Table 1-1** Representative physical properties and related materials.

Physical property	Remarkable behavior in materials	Related materials
Mechanical properties of solids <ul style="list-style-type: none"> <li>• strength and hardness</li> <li>• elastic modulus</li> </ul>	The strength of the chemical bonds, the structure of the solids, the presence of defects	$\text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{ZrO}_2$ $\text{Al}_2\text{TiO}_5$
Insulating solids <ul style="list-style-type: none"> <li>• dielectrics</li> <li>• piezoelectrics</li> <li>• ferroelectrics</li> </ul>	The displacement of atoms from a symmetrical position to a non-symmetrical position, the presence of internal dipoles	$\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ $\text{SiO}_2$ $\text{BaTiO}_3$
Magnetic solids <ul style="list-style-type: none"> <li>• paramagnetic</li> <li>• ferromagnetic</li> <li>• antiferromagnetic</li> </ul>	The crystal structure of solids, the arrangement of atom and spin in the lattice	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ Ni-Zn ferrite $\text{CaFe}_2\text{O}_4$
Electronic conductivity in solids <ul style="list-style-type: none"> <li>• metal</li> <li>• semiconductors</li> <li>• superconductivity</li> </ul>	The density and mobility of charged carriers (electron and hole), the presence of defects	Silicon $\text{TiO}_2$ $\text{Cu}_2\text{O}$
Optical aspects of solids <ul style="list-style-type: none"> <li>• transmission and absorption</li> <li>• reflection</li> <li>• scattering</li> <li>• luminescence</li> </ul>	The absorption of energy associated with lattice vibration and electron excitation, the band gap energy	$\text{SnO}_2$ $\text{In}_2\text{O}_3$ $\text{CaWO}_4$ $\text{SrAl}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+}$

## 1.2 複合酸化物の調製法

本節では、複合酸化物の代表的な調製方法をいくつか紹介する(**Fig. 1-1**) [5-7].

### 1.2.1 固相反応法

最も古典的な複合酸化物の調製方法は、固相反応法 (solid-state reaction method) である。この方法では、2種類以上の酸化物や炭酸塩を機械的に混合し、空气中で高温加熱することで複合酸化物を得る。簡便な手法であるため、頻繁に用いられているが、固相反応の多くは、粒子と粒子の接触点を起点とした成分原子の拡散が律速過程であって、粒子が大きいくほど拡散距離が長くなり、高温で長時間焼成しなければ反応は完了しない。したがって、均一組成を有する複合酸化物の調製では、粉砕、混合、仮焼を複数回繰り返す必要があり、それによって得られる酸化物は、比表面積の小さな粗大粒子となる。このため、固相反応法は、表面反応を触媒する固体触媒材料を合成する方法として一般に適していない[5, 6].

### 1.2.2 液相合成法

一方、液相合成法 (liquid-phase synthesis) では、溶液中で出発原料を原子・分子レベルで均一に分散させることができるため、固相反応法と比較して、組成均一性の高い試料を得ることが可能となる。液相から直接、複合酸化物が得られる場合もあるが、一般には、水酸化物や錯体前駆体として取り出し、それを空气中、比較的低い温度で焼成して複合酸化物に変換する。この方法は、固相反応法よりも組成均一性の高い試料が低温で得られる利点とともに、高比表面積化が狙えることや異種元素をドーピングし易いことなど、材料設計に欠かせない合成法の多様化にも適している。以下では、幾つかの液相合成法についてまとめた。

#### (1) 共沈法

金属イオンの混合溶液にシュウ酸などの沈殿剤を作用させることで微細な沈殿物を生成させ、それを焼成して複合酸化物に変換する方法を共沈法という。

均一な複合酸化物微粒子が合成できる簡便な方法として知られている。溶液からの沈殿が生成する条件は、金属イオン種ごとに異なっており、2種類以上の金属イオンを同時に沈殿させることは難しい。そのため、対象となる生成物の組成均一性や微粒子生成物の観点から、沈殿条件の最適化が図られている[5, 7].

## (2) 金属アルコキシド法

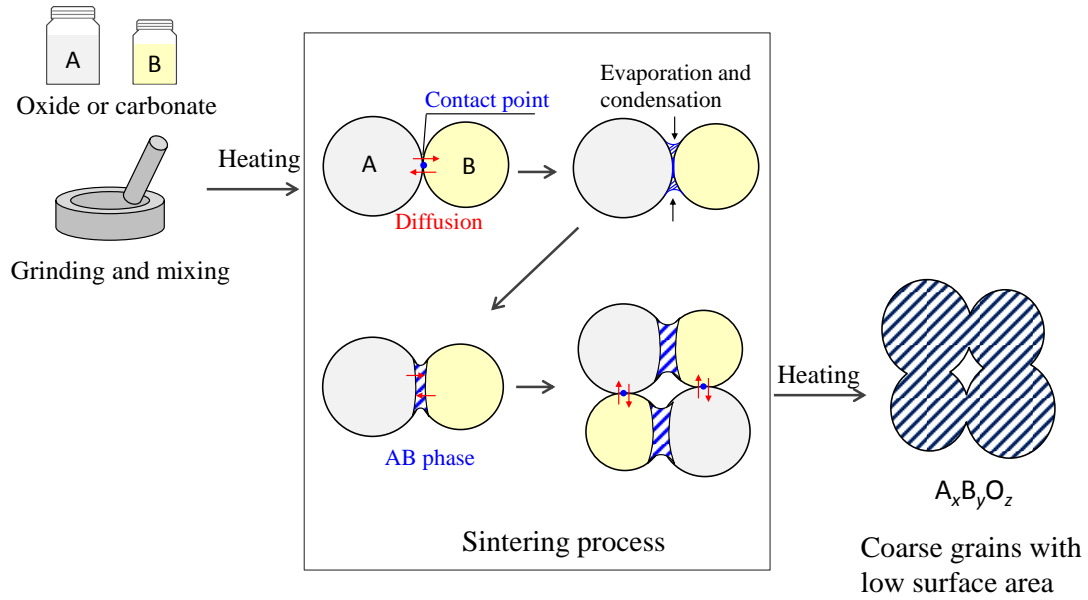
金属アルコキシドの加水分解反応により、金属酸化物の微粒子を合成する方法を金属アルコキシド法という（ゾルゲル法や加水分解法とも呼ばれる）。金属種によってアルコキシドの加水分解速度が異なるため、複合酸化物を得るには、個々の反応を適切に制御する必要がある。この方法を用いると、溶液中で高純度な  $\text{BaTiO}_3$  微粒子を直接合成できることが知られている[8]。但し、出発原料に用いる金属アルコキシドは、硝酸塩や水酸化物と比べて高価であるだけでなく、加水分解し易いため雰囲気制御が必要な場合もあり、プロセス全体としてコスト高になってしまう。このため、金属アルコキシド法は基礎研究レベルでの報告例は多いものの、実際に産業利用されているケースはほとんどない[5].

## (3) 錯体法

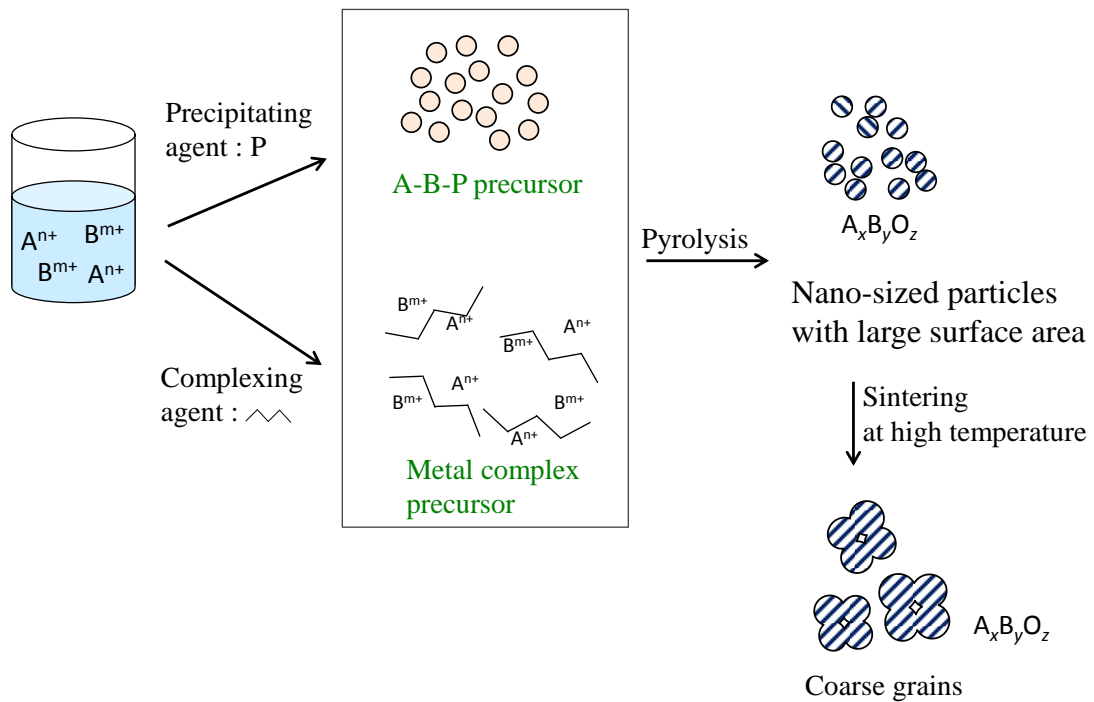
上記の共沈法や金属アルコキシド法では、液滴付近で組成が不均一になる傾向があるため、金属イオンが均一に分散した前駆体を得るのは原理的に困難である。そこで、複合酸化物と同じ金属組成を持つ錯体前駆体を調製し、それを空气中で熱分解して金属酸化物に変換する方法が提案されている[5, 7]。錯化剤として、 $-\text{COOH}$  基や $-\text{OH}$  基を含む有機酸を用いる場合を有機酸錯体法[9]、エチレンジアミン四酢酸のような多座配位子を用いる方法をヘテロ金属多核錯体法[10]と呼ぶ。前者では、クエン酸のようなヒドロキシカルボン酸を含む水溶液に金属硝酸塩を溶かし、その溶液を濃縮・乾固して前駆体粉末を得る。後者では、組成比が明確なヘテロ金属錯体溶液を濃縮して、前駆体として取り出す。これらの方法では、多座配位子のプロトン数に従って、錯体中での均一な金属イオンの分布を保ったまま複合酸化物に変換できる利点がある。



(a) Solid-state reaction method



(b) Liquid-phase synthesis



**Fig. 1-1** Preparation method of complex oxide by solid-state reaction method (a) and liquid-phase synthesis (b).

### 1.3 金属酸化物における機能性の制御

金属酸化物の機能性の制御には、構成元素の一部を異種元素で置換することや電荷補償による酸素の不定比性を変化させることが有効である[7, 11]. 部分置換及び不定比性の制御により、母材料の結晶構造は基本的に維持したままで、固体内の電荷分布、原子軌道の相関、欠陥の種類や濃度などが変化して、物性すなわち電子やホール伝導度、イオン伝導度、磁氣的性質、光学的性質などの着目する機能性を制御することが可能である。これらの機能性は、異種元素が結晶構造内の元の原子と完全に置換されて出現するものと、異種元素が粒界に存在してデバイス特性として出現するものに分類されるが、本論文の研究対象に近い物性制御法を利用するものや原理的に重要と考えられる幾つかの事例のうち、酸化チタン光触媒、固体電解質、透明導電膜及び強誘電体について解説する。

#### 1.3.1 酸化チタン光触媒

アナターゼ型構造を持つ酸化チタンは、 $3.2\text{ eV}$  のバンドギャップを持ち、紫外線照射下で強い光触媒作用を発現する[5, 12]. 太陽光エネルギーや室内光の有効利用の観点から、異種元素の添加による酸化チタンのバンドギャップの狭窄化が研究されている。様々な非金属元素や遷移金属が添加元素（ドーパント）として検討され、ドーピングによって酸化チタンの可視光応答性が実現できることが確認されている[13, 14]. しかしながら、一般にドーパント原子は酸化チタン中に少量しか導入することができず、またドーパされた異種元素が光生成した電子とホールの再結合中心として働き易いという理由のため、酸化チタンの可視光応答化と触媒活性の向上を同時に達成できる最適なドーパントはまだ見出されていない。酸化チタン以外にも、可視光吸収が可能な光触媒材料の探索が盛んに研究されており、種々の異種元素の添加も試みられている[15-17]. 多くの金属酸化物において、可視光照射下での光触媒活性が確認されているものの、光触媒作用に関する系統的な理解はまだ達成されていない。

### 1.3.2 固体電解質

酸化ジルコニウム ( $\text{ZrO}_2$ ) は、常温では歪んだ蛍石型構造 (単斜晶) を持ち、高温では正方晶、立方晶へと相転移する [7, 18]. この相転移は、不連続な体積変化を伴うために、高温において焼結した  $\text{ZrO}_2$  は、冷却時に破壊される可能性がある. この欠点は、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、あるいは  $\text{Y}_2\text{O}_3$  などを 7~10 mol% 程度固溶させることによって改善され、 $\text{ZrO}_2$  はすべての温度範囲で立方晶構造を維持できる [11].  $\text{Y}_2\text{O}_3$  を添加したものは、イットリア安定化ジルコニア (Yttria-Stabilized Zirconia, YSZ) として知られている. ジルコニウムよりも低原子価の金属酸化物を固溶させる際、電荷補償のため酸素が欠損し、多くの酸素空孔が  $\text{ZrO}_2$  中に導入される. この酸素空孔を介して酸化物イオン ( $\text{O}^{2-}$ ) が移動できるため、高温では強電解質溶液と同程度のイオン伝導性を示す. このため  $\text{ZrO}_2$  は、酸素イオン伝導性の固体電解質として、高温型燃料電池や自動車排ガス用酸素センサに使用されている.

### 1.3.3 透明導電膜

酸化インジウム ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) は、立方晶系 C-希土型構造をとり、3.75 eV のバンドギャップを持つ半導体として知られている [19]. 伝導帯の底が In 5s 軌道で構成されているためキャリアの移動度が高く、ドナー準位を形成する異種元素を導入し、薄膜化することによって、透明導電性が発現する. 5~10 mol% の Sn を添加すると、高いキャリア密度 ( $10^{20} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ) とキャリア移動度 ( $30 \sim 40 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )、及び高い可視光透過性を有する透明導電性膜 (Indium Tin Oxide, ITO) を得ることができる [20]. 現在、ITO は液晶表示素子や太陽電池などの光エレクトロニクスデバイスとして汎用されており、その成膜技術は量産レベルで確立している.

### 1.3.4 強誘電体

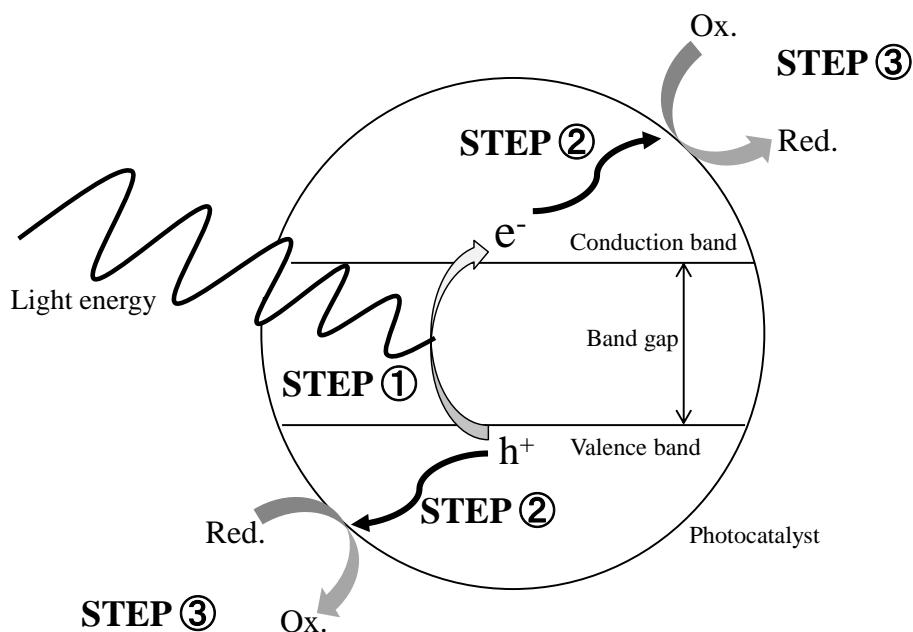
チタン酸バリウム ( $\text{BaTiO}_3$ ) は、ペロブスカイト型構造を持つ強誘電体であり、 $120\text{ }^\circ\text{C}$  で誘電率が非常に鋭い極大値を示すことが知られている。誘電率のピーク値を低温側へシフトさせるために、 $\text{Ba}^{2+}$ の一部を  $\text{Sr}^{2+}$ に、または  $\text{Ti}^{4+}$ の一部を  $\text{Zr}^{4+}$ や  $\text{Sn}^{4+}$ に置換する方法が一般に行われている。これは、ペロブスカイト型結晶が元素置換に対して高い自由度を持つ性質を利用したものであり、 $\text{Ba}^{2+}$ の一部を  $\text{Mg}^{2+}$ や  $\text{Ca}^{2+}$ で置換すると、誘電率の温度変化を減少させることも可能である。異種元素を添加した  $\text{BaTiO}_3$  は、現在キャパシターや PTC サーミスタなどの電子部品に応用されている。強誘電体の単結晶の物性は、現象論的には殆ど解明されている。但し、多結晶から成るセラミックスについては、体系的な理解が進んでいないというのが現状である。これは、同一組成であっても調製方法によって物性値が大きく異なるだけでなく、粒径、粒界、不純物など外部因子の影響を強く受け、結晶構造をモデル化して説明することも難しいためであり、実験で得られた物性値に基づいてデバイス設計が行われている[3, 7, 18]。

## 1.4 光触媒作用の発現機構

本論文では、主に可視光を吸収できる複合酸化物に着目し、試料調製や物性評価とともに光触媒特性を評価した。Fig. 1-2 に示すように、光触媒作用は、主に3つの段階を経て発現する。3つの段階とは、①光吸収により励起電子と励起ホールが生成される過程、②光励起キャリアの電荷分離（固体表面の反応場への拡散過程）あるいは再結合により失活する過程、③表面での酸化還元反応の過程である[21]。光触媒作用の発現機構を解明するには、固体バルクの電子構造に関わる①と②の過程、表面の電子状態に関わる③の過程に分けて考察することが有用である。過程③に関しては、触媒物性に関する種々のキャラクターゼーション技術を適用できるが、過程①と②は固体内部で起こる現象なので、実験によって直接情報を得ることが容易ではなく、測定できる物性値も制限される（例えば、逆光電子分光による1電子励起スペクトルの測定がある）。特に、

①と②の過程は、固体物質の電子構造と深く関連しているので、第一原理エネルギーバンド計算のような固体電子論に基づく理論的考察が不可欠である。

また、光触媒反応の立場から考えると、高い比表面積を持つ触媒の方が活性点の数が多いので、高い光触媒活性の発現が期待できる。しかしながら、光励起された電荷の寿命は～数十ナノ秒と非常に短く[22]、キャリアとして移動できる距離は短い。したがって、光触媒として使用される半導体粒子は、できるだけ微細なものが都合がよい。一方、ナノレベルの超微粒子では、量子サイズ効果のため光学的バンドギャップがバルク状態よりも拡大することが知られている[21]。さらに、超微粒子は、バルクと比較して高濃度の格子欠陥を含むため、光励起されたキャリアの散乱や再結合が起こり易い。これらの過程は、光触媒活性の低下を引き起こす直接の要因になると考えられるので、特に注意を払わなければならない。



The first step is absorption of light energy and creation of electron-hole pairs.  
The second step is transportation of photo-generated electrons and holes.  
The third step is redox reaction on the surface.

**Fig. 1-2** Schematic process of the photocatalytic reaction.

## 1.5 第一原理エネルギーバンド計算

金属酸化物の様々な機能性は、物質の電子状態と深く関わっている。そのため、金属酸化物固体の全体的な電子状態の特徴を知ることは、物性の本質を理解するために重要である。以下では、第一原理計算で基本となる密度汎関数理論と幾つかの近似法について概説する。

第一原理 (first-principles) 計算は、光速、Plank 定数、電子の電荷及び質量などの物理定数以外の経験的なパラメータを使用せずに、量子力学の原理に基づいて物質の電子状態を解析、評価する手法である。物性物理の分野で発展してきた第一原理計算は、エネルギーバンド理論と融合し、固体、表面、界面を主たる計算対象とする。量子化学の分野では、*ab initio* 計算という言葉が同義語で用いられ、こちらは原子、分子、高分子が主な計算対象である。このような第一原理的アプローチは、単に全エネルギーと構造との関係だけでなく、種々の物理的性質 (磁気特性、誘電特性、光学特性、伝導特性、機械的特性など) の予測や解釈にも幅広く用いられている。近年では、第一原理計算から得られる膨大な情報量を蓄積し、統計的な情報検索を駆使して材料開発に応用する研究 (マテリアルズ・インフォマティクス) が盛んになりつつある。

固体は、 $10^{23}$  個オーダーの原子核、多くの場合はそれよりも 1~2 桁も多い電子の集団から構成されており、第一原理バンド計算では、それらの間の多体相互作用を取り扱うことになる。したがって、固体の電子構造を Schrödinger 方程式に基づいて厳密に取り扱うことは、超高性能なスーパーコンピュータを用いても基本的に困難であり、何らかの近似を採用する必要がある。

### 1.5.1 密度汎関数理論, LDA, GGA

1964年, Hohenberg と Kohn が密度汎関数理論 (Density Functional Theory, DFT) を発表し, これにより物質の電子構造がパラメータなしではじめて定量的に議論できるようになった[23]. DFT では, 「電子の電荷密度  $n(r)$  が空間座標  $r$  の関数として正しく与えられれば, 電荷密度の汎関数 (関数を変数とする関数) として物質の基底状態のエネルギーが厳密に求められる」ことが定式化されている (Fig. 1-3). 1965年, Kohn と Sham が DFT に基づいた実際の計算手法として Kohn-Sham 方程式を提案し, 多電子構造と 1 電子エネルギーバンドとの関係が具体的に表現された[24]. Kohn-Sham 方程式には, 電子の交換・相関エネルギーに関する項が含まれており, それは電荷密度の非局所的な汎関数として与えられる. Kohn らは, 固体物質における電荷密度の空間的な変動が緩やかであると仮定して, 交換・相関エネルギーを局所的な電荷密度の関数として表現した. これを局所密度近似 (Local Density Approximation, LDA) という[25]. LDA 法は, かなり大胆な近似法であるにも関わらず, 多くの物質の基底状態における安定構造や凝集エネルギー, 種々の物理的性質の実験値を数%の誤差内で再現することが報告された. しかしながら, 実際の電荷密度の空間的な変動は, 決して小さなものではなく, LDA では取り扱えない系や物理的性質も多く存在した. そのため, 電荷密度の空間的な変動をより高精度で取り入れることができるように, 空間の各点における電荷密度とともに密度勾配 (密度の空間微分) も考慮した一般化密度勾配近似 (Generalized Gradient Approximation, GGA) が開発され, LDA の不具合がある程度解消されることがわかった. このような背景から, 一般に基底状態の物性に関しては, GGA 法が LDA 法よりも適切な結果を与えると考えられている[25, 26].

➤ **Density functional theory (DFT)**

Total energy,  $E_{tot}$  is given by the functional of electron density.

$$E_{tot}[\rho] = \int V(r)\rho(r)dr + T[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{2\rho(r')\rho(r)}{|r' - r|} dr' dr + E_{xc}[\rho]$$

The first term is Coulomb interaction energy between ion and electron.

The second term is the kinetic energy of electron.

The third term is Coulomb interaction energy between electrons.

The fourth term is the exchange-correlation energies of electron.

(Here, Coulomb interaction energy between ions is not included in all energy.)

➤ **Kohn-Sham equation**

Here,  $\varepsilon_i$  is the orbital energy of the corresponding Kohn–Sham orbital ( $\psi_i$ )

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(r) \right) \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r)$$

The density for an  $N$ -particle system :  $\rho(r) = \sum |\psi_i(r)|^2$

The local effective external potential :  $V_{\text{eff}}(r) = V_{\text{ext}}(r) + V_{\text{H}}(r) + V_{\text{xc}}(r)$

The Hartree (or Coulomb) potential :  $V_{\text{H}}(r) = \int \frac{2\rho(r')}{|r' - r|} dr'$

The exchange-correlation potential :

$$V_{\text{xc}}(r) = \frac{\partial E_{\text{xc}}[\rho]}{\partial \rho} \quad \leftarrow \text{The exchange-correlation energy}$$

\*These energy and potential term expression are the only unknowns in the Kohn–Sham approach to DFT.

**Fig. 1-3** Density functional theory and Kohn-Sham equation.



## 1.5.2 LDA を超える取り組み

前述のように第一原理エネルギーバンド計算では、GGA 法が一般的に採用されている。しかしながら、GGA または LDA を用いると、半導体や絶縁体のバンドギャップがかなり過小評価されてしまう[25, 27]。これは、DFT の「バンドギャップ問題」としてよく知られた現象であり、局所密度近似では、ポテンシャルがある点での電荷密度の関数となってしまうため、「電子は自分自身との相互作用を取り除くことができない(自己相互作用を起こす)」ことに原因がある。現実の固体中の電子は、もちろん自分自身とは相互作用をしないため、価電子帯を形成する占有軌道は  $(N-1)$  個の電子によるポテンシャルを、伝導帯を形成する非占有軌道は  $N$  個の電子によるポテンシャルを感じる。つまり、このポテンシャル差を取り入れることができないことが、GGA や LDA においてバンドギャップが過小評価される原因である。以下では、DFT のバンドギャップを改善するために提案された GGA + $U$  法、MBJ 交換ポテンシャル、さらに高度な理論に基づく GW 法について、簡単に紹介する。

### (1) GGA + $U$ 法

強く局在化した電子を含む系を強相関電子系 (Strongly correlated electron system) と呼び、 $d$  軌道や  $f$  軌道が部分的に占有された  $3d$  遷移金属化合物や希土類化合物が該当する。強相関系の電子が関与する代表的な物性には、銅系酸化物が呈する超伝導現象や様々な磁氣的性質が挙げられる。このような強相関物質の電子状態を GGA や LDA で計算すると、電子の自己相互作用のため、絶縁性物質が金属状態であると予測されるような定性的にも誤った解が導かれる[27]。そこで、 $d$  電子や  $f$  電子の電子間相互作用をより正確に取り扱うために、自己相互作用補正 (Self-Interaction Correction, SIC) された LDA (SIC-LDA) 法や、自己相互作用を補正するためのパラメータ : Coulomb 相互作用  $U$ , 交換相互作用  $J$  が導入された DFT + $U$  (LDA + $U$  及び GGA + $U$ ) 法が用いられている[26, 28]。GGA + $U$  法を利用して、絶縁体や半導体のバンドギャップを適切なエネルギーだけ広げる

ためには、パラメータ  $U$  及び  $J$  の値を定めておく必要があり、2つの決定方法が知られている[26]. 1つ目の方法は、完全結晶に関する既知の特性値（バンドギャップや磁気モーメントなど）に近い計算結果が得られるように、 $U$  と  $J$  を調節するものである. 2つ目の方法は、予め *ab initio* 計算を実施して、 $U$  や  $J$  が取るべき値の範囲を決める方法である. どちらの方法にせよ、GGA +  $U$  法で導かれる結果が、 $U$  や  $J$  に対してどの程度敏感であるかを十分に理解しておく必要がある.

SIC-LDA 法や GGA +  $U$  法以外にも、特定の原子の軌道に対してのみ厳密な交換・相関相互作用（例えば Hartree-Fock ポテンシャル）を取り込む手法は、onsite-exact-exchange 法、または混成（ハイブリッド）汎関数法と呼ばれる. ハイブリッド汎関数は、交換汎関数に一定の割合で Hartree-Fock 交換積分を混合したものであり、B3PW91 や B3PLY, Heyd-Scuseria-Ernzwrhof (HSE06) など、その混合の割合やパラメータの数によって極めて多様な汎関数が報告されている[28]. なお、本論文では第5章において、GGA +  $U$  法と B3PW91 ハイブリッド汎関数を利用した.

## (2) MBJ 交換ポテンシャル

改良型 Becke-Johnson (Modified Becke-Johnson, MBJ) 交換ポテンシャルは、Becke と Johnson によって提案されていた BJ 交換ポテンシャルに対して、Tran と Blaha が、半導体や絶縁体のバンドギャップを再現するように修正を加えたものである[30, 31]. MBJ 交換ポテンシャルを用いると、絶縁体や sp 系半導体、3d 遷移金属酸化物のバンドギャップが、10 %以内の誤差で実験値と一致することが確認されている. MBJ 交換ポテンシャルの具体的な表式は、次で与えられる.

$$V_{x,\sigma}^{MBJ}(r) = cV_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (1.1)$$

ここで、 $\rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}|^2$  は電子密度、 $t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} \nabla \psi_{i,\sigma}^* \cdot \nabla \psi_{i,\sigma}$  は運動エネルギー密度、 $V_{x,\sigma}^{BR}(r)$  は交換ホールによって生じる Coulomb ポテンシャルを考慮して提案された Becke-Roussel (BR) 交換ポテンシャルであり次式で与えられる.

$$V_{x,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_\sigma(r)} \left( 1 - e^{-x_\sigma(r)} - \frac{1}{2} x_\sigma(r) e^{-x_\sigma(r)} \right) \quad (1.2)$$

ここで、 $x_\sigma$ は電子密度や運動エネルギー密度を含む式から決定される値であり、 $b_\sigma$ は $b_\sigma = [x_\sigma^3 e^{-x_\sigma(r)} / (8\pi\rho_\sigma)]^{1/3}$ から計算される。MBJ ポテンシャルには、パラメータ  $c$  が含まれており、その値は電子密度の平均の二乗根として次式で決定される。

$$c = \alpha + \beta \left( \frac{1}{V_{\text{cell}}} \int_{\text{cell}} \frac{|\nabla\rho(r')|}{\rho(r')} d^3r' \right)^{1/2} \quad (1.3)$$

ここで、 $\alpha = -0.012$  (dimensionless),  $\beta = 1.023 \text{ bohr}^{1/2}$  はそれぞれ任意定数であり、 $V_{\text{cell}}$ は単位格子の体積である。通常、パラメータ  $c$  は自己無頓着場 (Self-Consistent Field, SCF) 計算において最適化される。一定値に固定することで、バンドギャップが  $c$  値に対してどのように変化するかを調べることも可能である[27]。

ちなみにMBJ 汎関数は、交換ポテンシャル $V_x$  のみの汎関数で、交換・相関エネルギーには対応していない（そのため交換・相関エネルギー $E_{xc}$ は従来のLDAの枠内で取り扱われる）。これは、MBJ法が全エネルギーに関してセルフコンシステントにすることができないこと、つまり構造最適化計算には適していないことを意味する。

MBJ計算では、GGAよりも多少の演算時間を必要とするが、高級なGW法(GGAの100倍以上の演算時間を要する)と同程度の計算精度で、絶縁体や半導体のバンドギャップだけでなく光学的性質に関する実験結果も再現することができる。なお、MBJ計算においても、強相関電子系のバンドギャップは過小評価される傾向があるため、+U法を加味する工夫が重要と考えられる。

### (3) GW 法

すでに述べたように、DFTは電子の基底状態に関する理論である。そのため、電子の励起状態を取り扱う場合には、GW法のような多体効果を考慮した高級な第一原理計算が実施されなければならない[25, 31]。GW法では、一粒子グリーン関数の自己エネルギーをグリーン関数 ( $G$ ) と遮蔽された Coulomb 相互作用

(W) で表す。GW 計算をシリコンやダイヤモンドに適用すると、0.1 eV 以内の誤差でバンドギャップの実験値を再現することができる[32]。しかしながら、GGA 計算と比較して、GW 法を適用した計算例は非常に少ない。その理由は、GW 法が GGA の場合の 2 ~ 3 桁以上の演算時間を要するからである。したがって、本論文の計算対象のような複雑かつ多くの原子を含む固体系に対して、GW 法を適用することは、現時点では現実的ではない。

## 1.6 本論文の目的

本論文では、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Ag}_6\text{M}_2\text{O}_7$  ( $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$ )、 $\text{LaYbO}_3$  及び  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  に注目し、高比表面積を有する均一組成の複合酸化物の調製方法の確立と、異種元素の添加による機能性向上を目的とした。さらに、第一原理計算による固体電子構造解析を実施し、理論的な物性の評価を行った。以下に、各章の概要を示す。

第 1 章では、本研究の目的と本論文の構成について述べた。

第 2 章では、高い比表面積を有するストロンチウム–ビスマス系複合酸化物 ( $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ ) 微粒子の調製方法の確立を目的として、有機酸錯体法及びヘテロ金属多核錯体法を検討した。各方法で調製された  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  粉体の結晶構造、比表面積、UV-vis 拡散反射スペクトルを評価した。さらに、ビスマスとイオン半径の近いランタノイド元素 ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Er}$ ) を添加したヘテロ金属多核錯体を調製し、熱分解生成物の結晶構造と光学的性質を調べた。 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  のバンドギャップ狭窄化に対して、La 添加が最も効果的であることを見出し、La を添加した  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  について、物性評価とともに光触媒活性を評価した。

第 3 章では、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  の固体電子構造計算を実施し、その理論的バンドギャップ、価電子帯と伝導帯の特徴、化学結合状態、光学的性質を明らかにするとともに、光触媒作用の発現と電子構造がどのように関係しているかについて考察した。交換・相関相互作用には、MBJ 交換ポテンシャルと LDA を結合した MBJ-LDA 法を用い、標準的な GGA 法による結果と比較検討した。さらに、La をドーピングした  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  スーパーセルを組み立てて、第一原理分子動力学法による構造最適化計算と第一原理エネルギーバンド計算を実施し、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  の電子構造に対する La のドーピング効果を明らかにした。

第 4 章では、可視光応答性光触媒として注目される  $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  と同形構造をもつ  $\text{Ag}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$  について固体電子構造計算を実施した。第 3 章での知見に基づいて、交換・相関相互作用は MBJ-LDA 法で取り扱い、標準的な GGA 法の結果と比較した。 $\text{Ag}_6\text{M}_2\text{O}_7$  ( $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$ ) のバンドギャップ、光励起キャリアの有効質量、化学結合状態、及び光学的性質をはじめて検討した。

第5章では、プロトン伝導体の母材である  $\text{LaYbO}_3$  に注目し、その固体電子構造を明らかにすることを目的に、構造最適化計算と第一原理バンド計算を実施した。交換・相関相互作用の取扱いレベルを GGA 法, GGA+ $U$  法, B3PW91 法, MBJ-LDA 法, MBJ-LDA+ $U$  法の順に上げることによって、強く局在化した 4f 軌道における電子間相互作用をできるだけ正確に考慮した。各方法で見積もられた  $\text{LaYbO}_3$  のバンドギャップ値と、La 4f 及び Yb 4f 軌道の状態密度のエネルギー位置について、文献値と比較して考察した。

第6章では、電気化学デバイスや光触媒材料である  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  について、リンゴ酸を用いた有機酸錯体法による合成を実施し、 $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  の高比表面積化を検討した。さらに、 $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  に対して Zr を添加し、得られた  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  系試料の結晶構造、比表面積、及び細孔分布を評価するとともに、Zr 添加量と物性との関係を明らかにした。

第7章では、本研究の総括をした。

## 参考文献

- [1] Richard J. D. Tilley, “Understanding Solids: The Science of Materials, Second Edition”, Wiley (2013).
- [2] Richard J. D. Tilley 著, 滝澤博胤・田中勝久・大友明・貝沼亮介 訳, 固体材料の科学, 東京化学同人 (2015).
- [3] 鯉沼秀臣 編著, アドバンスト エレクトロニクス I-22 酸化物エレクトロニクス, 培風館 (2001).
- [4] 塩川二郎, 化学教科書シリーズ 無機材料入門, 丸善株式会社 (1996).
- [5] 江口浩一 編著, 化学マスター講座 触媒化学, 丸善出版 (2011).
- [6] 日本化学会 編, 化学総説 No. 9 固体の関与する無機反応, 学会出版センター (1975).
- [7] 日本化学会 編, 化学総説 No. 37 機能性セラミックスの設計, 学会出版センター (1982).
- [8] K.S. Mazdiyashi, R.T. Dolloff, J.S. Smith II, *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**, 523 (1969).
- [9] C. Marcilly, P. Courty, B. Delmon, *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**, 56 (1970).
- [10] P. Summers, K.A. Abboud, S.R. Farrah, G.J. Pelenik, *Inorg. Chem.*, **33**, 88 (1994).
- [11] 田辺浩三・清山哲郎・笛木和雄 編, 金属酸化物と複合酸化物, 講談社 (1978).
- [12] 日本セラミックス協会, 環境調和型新材料シリーズ 触媒材料, 日刊工業新聞社 (2007).
- [13] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, *Science*, **293**, 269 (2001).
- [14] F.B. Li, X.Z. Li, C.H. Ao, S.C. Lee, M.F. Hou, *Chemosphere*, **59**, 787 (2005).
- [15] A. Kudo, K. Omori, H. Kato, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 11459 (1999).
- [16] A. Kubacka, M. Fernández-García, G. Colón, *Chem. Rev.*, **112**, 1555 (2012).
- [17] F.N. Sayed, V. Grover, B.P. Mandal, A.K. Tyagi, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 10929 (2013).
- [18] 堂山昌男・山本良一 編, 水田進・河本邦仁 著, 材料テクノロジー13 セラミック材料, 東京大学出版会 (1986).

- [19] 日本化学会 編, 化学便覧 改訂 5 版 基礎編 I, 丸善出版 (2004).
- [20] 日本学術振興会 透明酸化物光・電子材料第 166 委員会 編, 透明導電膜の技術, オーム社 (1999).
- [21] 野坂芳雄・野坂篤子, 入門 光触媒, 東京図書株式会社 (2004).
- [22] K. Ozawa, M. Emori, S. Yamamoto, R. Yukawa, S. Yamamoto, R. Hobara, K. Fujikawa, H. Sakama, I. Matsuda, *J. Phys. Chem. Lett.*, **5**, 1953 (2014).
- [23] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B*, **136**, 864 (1964).
- [24] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev. A*, **140**, 1133 (1965).
- [25] 藤原毅夫, 固体電子構造 物質設計の基礎, 朝倉書店 (1999).
- [26] D.S. Sholl, J.A. Steckel 著, 佐々木泰造・末原茂 共訳, 密度汎関数理論入門 理論とその応用, 吉岡書店 (2014).
- [27] 今田正俊・常田真司・寺倉清之, 日本物理学会誌, **64**[4], 241 (2009).
- [28] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, (K. Schwarz, Techn. Universitat Wien, Austria), 2001, ISBN 3-9501031-1-2.
- [29] P.A. Cox 著, 魚崎浩平・高橋誠・米田龍・金子普 訳, 固体の電子構造と化学, 技報堂 (1989).
- [30] F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.*, **102**, 226401 (2009).
- [31] A.D. Becke, E.R. Johnson, *J. Chem. Phys.*, **124**, 221101 (2006).
- [32] 押山淳・天能精一郎・杉野修・大野かおる・今田正俊・高田康民, 岩波講座 計算科学 3 計算と物質, 岩波書店 (2012).
- [33] 三宅隆・アリアセティアワン フェルディ, 日本物理学会誌, **64**[4], 276 (2009).

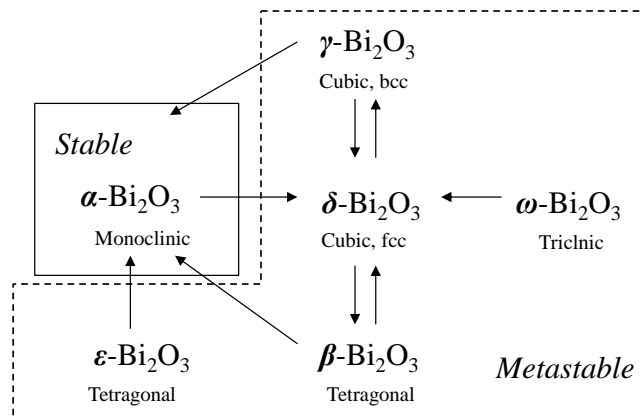


## 第 2 章 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ 系複合酸化物の合成と物性評価及び La の添加効果

### 2.1 緒言

近年、酸化チタンよりも狭いバンドギャップを持つ光触媒材料として、ビスマス系酸化物が注目されている。単独酸化物である  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  のバンドギャップは 2.85 eV で、可視光を吸収することができる[1]。しかしながら、**Fig. 2-1** に示すように、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  には 6 種類の結晶形態：室温で安定な  $\alpha$  相、高温で生成される  $\gamma$  相や他の準安定相 ( $\beta, \delta, \varepsilon, \omega$ ) が存在し、それぞれで物性も大きく異なるので、一定の性能を有する光触媒材料を得ることは容易ではない[2, 3]。このため、試料調製やその取り扱いにおいて、十分に注意が払われなければならない。さらに、異種元素を導入してビスマス系複合酸化物の物性を安定化させることも試みられており、その光触媒特性が注目されている。

$\text{RO-Bi}_2\text{O}_3$  ( $\text{R} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) 系複合酸化物は、 $\text{Bi-Sr(-Ca)-Cu-O}$  系高温超伝導体が発見されて以来、広く関心を集めてきた。 $\text{SrO-Bi}_2\text{O}_3$  系では、 $\text{SrBi}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Sr}_3\text{Bi}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Sr}_6\text{Bi}_4\text{O}_{15}$ ,  $\text{Sr}_6\text{Bi}_2\text{O}_{11}$ ,  $\text{Sr}_{24}\text{Bi}_{14}\text{O}_{52}$  などの結晶相が知られている[4]。これらの結晶相の中で、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  が可視光下で高いメチルオレンジ分解活性を示すことが報告されている[5]。しかしながら、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  は固相反応法によって調製されていたため、その比表面積は非常に小さく、単相の試料が得られたかについても明確ではない。その他、アセトアルデヒドの分解や大腸菌の殺菌に関して、 $\text{NiO}$  を担持した  $\text{SrBi}_2\text{O}_4$  が可視光下で高い活性を示すことが報告されている[6]。

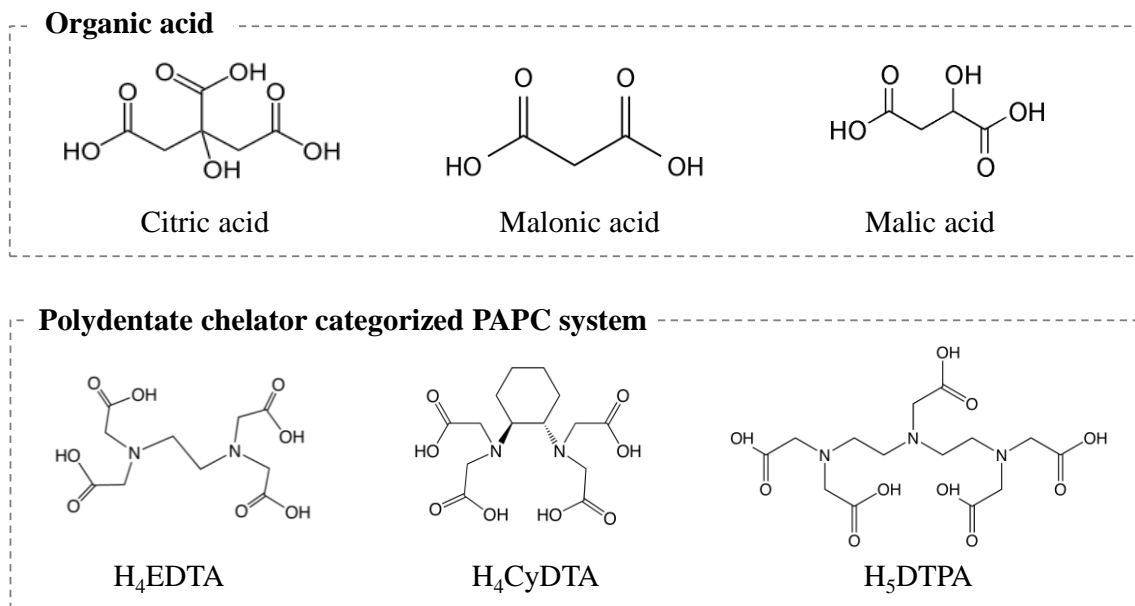


**Fig. 2-1** Summary of stable and metastable  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  polymorphs [2].

光触媒反応は基本的に表面反応であるため、高い光触媒活性を達成するには、高比表面積を持つ触媒材料の調製が重要である。一般に、強いルイス酸性を持つ  $\text{Bi}^{3+}$  イオンは、水溶液中で容易に加水分解を起こし、不溶性のビスムチル塩を生じることが知られており、組成制御の観点から、ビスマス系複合酸化物は主に固相反応法で合成される。第 1 章で述べたように、固相反応法は簡便な手法として頻繁に用いられるが、結晶粒の大きさや形態の制御が困難であり [7]、化学量論比の変化や不純物の生成が起り易いなどの問題点がある。また、固相法で調製される粉体の比表面積は非常に小さいため、期待されるほどの光触媒活性が達成されないことが多い。

Marcilly らは、有機酸を使用する金属酸化物微粒子の調製方法を報告した（有機酸錯体法, organic acid complex method) [8]。この方法では、 $-\text{OH}$  基や $-\text{COOH}$  基を含む有機酸（クエン酸、マロン酸、リンゴ酸、酒石酸など）の水素イオンを金属イオンで置換して金属錯体を形成させる (Fig. 2-2)。比較的低温の焼成によって金属錯体を目的酸化物に変換できるため、高比表面積の微粒子粉体を得ることが可能である。但し、溶液の pH によっては、有機酸が一部外れてしまい安定的に錯形成されないこともある。

単純な有機酸だけでなく、エチレンジアミン四酢酸 (ethylenediamine- tetraacetic acid, EDTA) に代表されるポリアミノポリカルボン酸 (polyamino- polycarboxylate, PAPC) 配位子を用いて、金属錯体を合成する方法もある [9]。PAPC 配位子群は、ポリカルボキシレート由来の負電荷によって  $\text{Bi}^{3+}$  イオンの強いルイス酸性度を中和するため、幅広い pH 領域の水溶液中でも安定な Bi 単核錯体が生成する。脱離可能なプロトン  $\text{H}^+$  を有する Bi 錯体と、金属水酸化物塩の中和反応によってヘテロ金属多核錯体を合成し、それを熱分解して目的酸化物に変換できる（ヘテロ金属多核錯体法, heterobimetallic complex method) [10, 11]。この錯体合成反応における副生成物は水のみであり、複数の金属イオンが原子レベルで均一に混合されるため、低温焼成によって組成均一性の高い複合酸化物を調製できる。



**Fig. 2-2** Structures of organic acid and polydentate chelator categorized (poly)amino-polycarboxylate system.

本章では、高比表面積を有する  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  粉体の調製方法の確立を目的として、有機酸錯体法及びヘテロ金属多核錯体法によって Sr-Bi 系錯体を合成した。錯体の熱分解で得られた酸化物粉体について、種々のキャラクタリゼーションを実施し、均一組成で高比表面積を有する  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  の調製条件を見出した。さらに、Bi サイトにランタノイド ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Er}$ ) を微量添加したヘテロ金属多核錯体を調製し、熱分解生成物の結晶構造と光学吸収特性を調べた。そして  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  の可視光吸収特性の改善に対して最も効果的なランタノイド元素について、詳細な物性評価と光触媒活性試験を実施した。

## 2.2 実験方法

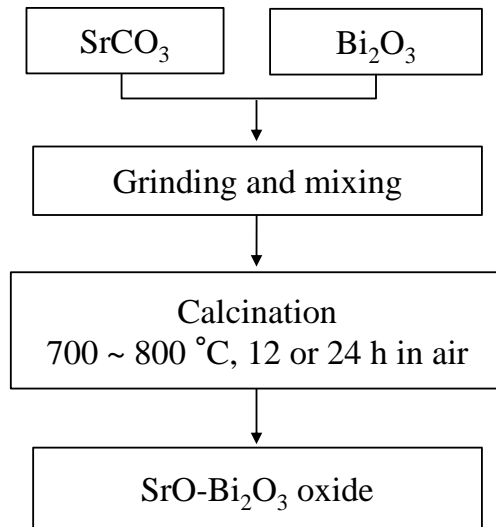
### 2.2.1 試料調製

$\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  は、固相反応法、有機酸錯体法、及びヘテロ金属多核錯体法により調製した。固相反応法による調製手順を **Fig. 2-3** に示す。固相反応法では、出発原料に炭酸ストロンチウム  $\text{SrCO}_3$  (和光純薬, 99.9%) と酸化ビスマス  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (和光純薬, 99.9%) を用い、2 : 1 の化学量論比で秤量した後、アルミナ乳鉢中で十分に混合、粉碎した。その混合粉末をアルミナルツボに入れて、10 °C/min の昇温速度で加熱し、空气中、700 °C または 800 °C で 12 時間または 24 時間熱処理した。熱処理には、デンケン・ハイデンタル製電気炉 (KDF S-70) を用いた。

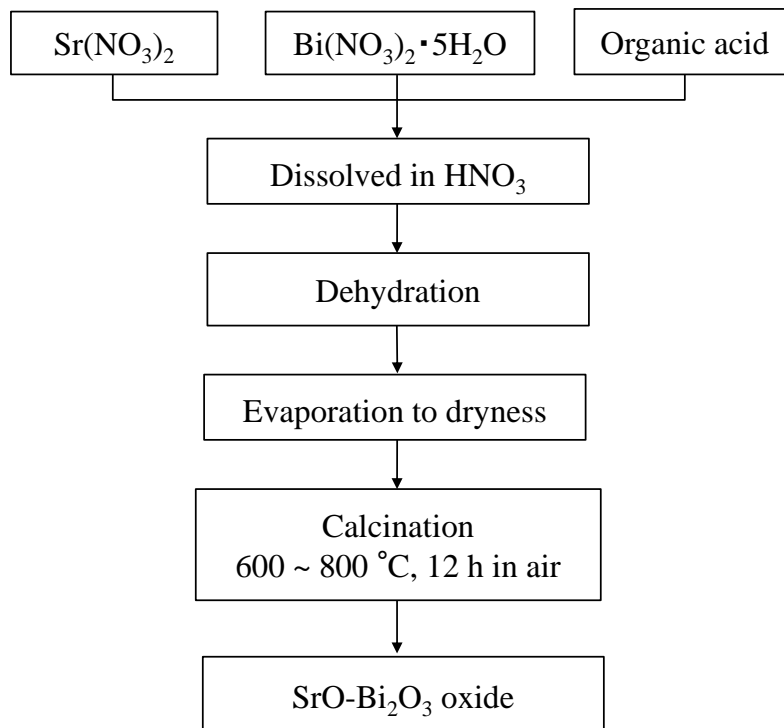
有機酸錯体法による調製手順を **Fig. 2-4** に示す。有機酸錯体法では、出発原料として硝酸ストロンチウム  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (和光純薬, 98.0%)、硝酸ビスマス  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (和光純薬, 99.0%)、クエン酸 (和光純薬, 99.9%) またはマロン酸 (和光純薬, 98.0%) を用いた。モル比 1 : 1 : 2 で Sr 塩、Bi 塩、有機酸を 4M- $\text{HNO}_3$  中に溶解させた (有機酸は原料中の金属カチオン  $\text{Sr}^{2+}$  及び  $\text{Bi}^{3+}$  量に等しくなるように加えた)。この溶液をホットプレートで段階的に昇温しながら、除々に脱水、蒸発、乾固させることによって前駆体粉末を得た。回収した前駆体粉末をアルミナ乳鉢中で粉碎し、空气中 400 °C で 30 分間の前処理をした。前処理を施した前駆体粉末をアルミナルツボに入れて、空气中 600, 700 及び 800 °C で 12 時間焼成した。昇温速度は 10 °C/min とした。以下では、有機酸としてクエン酸を用いる場合を「クエン酸錯体法 (citric acid complex method)」、マロン酸を用いる場合を「マロン酸錯体法 (malonic acid complex method)」と称した。

ヘテロ金属多核錯体法による調製手順を **Fig. 2-5** に示している。ヘテロ金属多核錯体法では、出発原料にジエチレントリアミン五酢酸  $\text{H}_5\text{DTPA}$  (東京化成, 98.0%)、塩基性炭酸ビスマス  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$  (和光純薬, 97.0%) 及び水酸化ストロンチウム八水和物  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (和光純薬, 90.0%) を用いた。 $\text{H}_5\text{DTPA}$  を純水に懸濁させ、攪拌をしながら常圧下で沸騰するまで加熱した。沸騰した水溶液に化学量論比よりも小過剰の  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$  を加え、約 3 時間攪拌しながら加熱し

た. 溶液が無色透明に変化したことにより, 中和反応が終了したと判断し, 過剰の $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ を吸引濾過で取り除いた. ランタノイド添加では, 和光純薬製の

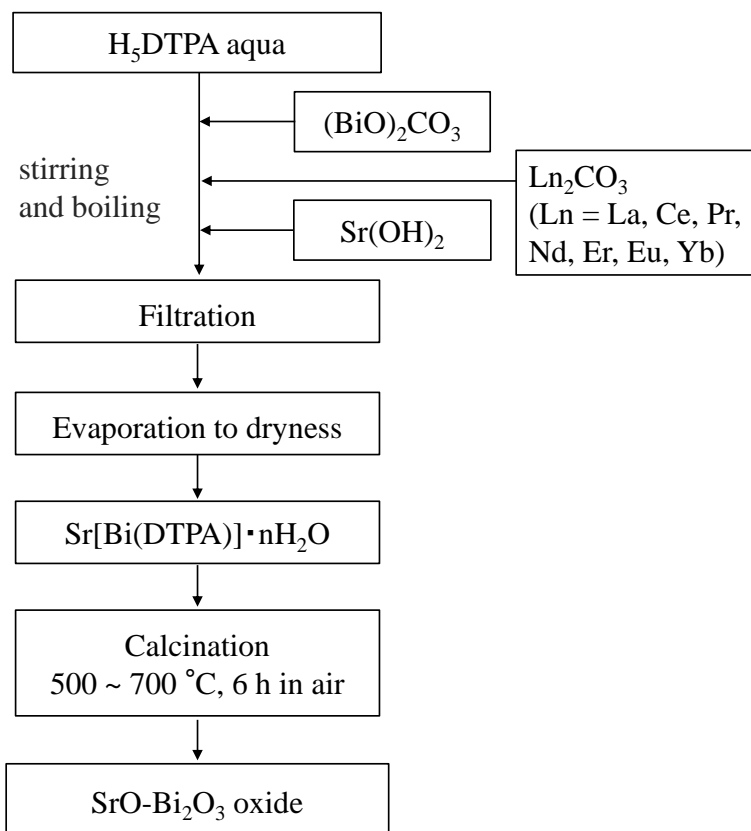


**Fig. 2-3** Preparation procedure of solid-state reaction method.



**Fig. 2-4** Preparation procedure of organic acid complex method.

炭酸ランタン n 水和物 (99.5 %), 炭酸セリウム八水和物 (95 %), 炭酸プラセオジウム(III)八水和物 (99.9 %), 炭酸ネオジウム二水和物 (99.5 %), 炭酸エルビウム二水和物 (99.5 %), 硝酸ユーロピウム五水和物 (99.9 %) を各々使用した. ランタノイドの添加量は, Bi に対して 5 mol% (La 添加の場合, Bi に対して 3, 5, 8, 10 mol%) とした.  $\text{H}_5\text{DTPA}$  と金属炭酸塩の中和反応が終了した後に, 濾液を再び煮沸し十分な脱気を行った. 沸騰している濾液に小過剰の  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  を少しずつ加えて 5 分間攪拌した後, 未反応の  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  を吸引濾過で取り除いた. なお, 金属塩は  $\text{H}_5\text{DTPA}$  のキレート安定度定数が大きいものから順に反応させた (例えば,  $\text{Bi}^{3+}\text{-DTPA} : \log K = 29.7$ ,  $\text{La}^{3+}\text{-DTPA} : \log K = 19.48$ ,  $\text{Sr}^{2+}\text{-DTPA} : \log K = 9.68$  の順). 濾液をロータリーエバポレーターで濃縮し,  $120^\circ\text{C}$  恒温槽中で乾燥させて白色の粉末を回収した. 前駆体錯体の熱分解は, アルミナボートを用いて空气中  $500 \sim 700^\circ\text{C}$ , 6 時間焼成することで行った (昇温速度  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ).



**Fig. 2-5** Preparation procedure of heterobimetallic complex method.

## 2.2.2 キャラクターゼーション

ヘテロ金属多核錯体の化学組成は、CHN 元素分析測定（株式会社ジェイ・サイエンス製, JM10）及び KBr 法による赤外分光測定（Bio-Rad 製 Excalibur FTS3000, または Perkin Elmer 製 Spectrum One(A)）により調べた。

調製した前駆体粉末の熱分解挙動は、熱重量分析（ThermoGravimetry, TG）測定及び示差熱分析（Differential Thermal Analysis, DTA）測定により調べた。TG-DTA 測定には、熱重量－示差熱分析装置（株式会社リガク製 Thermo plus EVOII TG8120）を用いた。測定条件は、雰囲気：大気開放、温度範囲：室温～800 °C、基準試料：Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、昇温速度：10 °C/min とした。

熱処理した粉末の結晶構造解析には、粉末 X 線回折装置（Ultima IV または Rigaku MiniFlex600, いずれも(株)リガク製）を使用し、粉末 X 線回折（X-ray Diffraction, XRD）測定を行った。測定条件は、X 線源：Cu-K $\alpha$  線、管電圧－管電流：30 kV－20 mA、走査範囲（2 $\theta$ ）：5°～80°、スキャン速度：2.0 °/min、サンプリング角度：0.01°、検出器：高速一次元 X 線検出器 D/teX Ultra 2 とした。結晶相の同定は、PDF カードとの照合により行った[12]。結晶子径の算出は、Scherrer 式を用いて算出した[13]。

$$D_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.1)$$

$D_{hkl}$ : 結晶子の大きさ (Å, hkl に垂直方向の結晶子の大きさ)

K: Scherrer 定数 (= 0.9)

$\lambda$ : 測定 X 線の波長 (Cu K $\alpha$ : 1.5418 Å)

$\beta$ : 結晶子の大きさによる回折線の広がり (半値幅)

$\theta$ : 回折線の Bragg 角度

元素の化学結合状態は、X 線光電子分光測定（X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS）により調べた。XPS 測定は、10<sup>-6</sup> Pa 以下の真空中において、X 線源：Al-K $\alpha$  線、検出器：Kratos AXIS-165 Spectrometer を備えた JEOL 製 JPS-9010MX を使用した。試料の元素分析は、蛍光 X 線分析（X-ray Fluorescence analysis, XRF）

により行った。XRF 測定には、エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 ((株)リガク製, EDXL 300) を用い, Al, Mo 及び Cu を二次ターゲットとした。

粉末試料の窒素ガス吸脱着測定には、測定装置に Quantachrome Instruments 社製 NOVA 1200e, または日本ベル製 BELSORP-mini II を使用した。試料の前処理条件は、真空中 300 °C での 6 時間加熱とした。試料の比表面積は、S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller によって提案された BET 吸着等温式を用いて求めた[14]。

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (2.2)$$

$P$  : 試料セル内の吸着平衡圧

$P_0$  : 飽和蒸気圧

$V_m$  : 単分子層を形成するために必要なガス吸着量

$V$  : ガス吸着量

$C$  : 吸着パラメータ

この式は、一般的に相対圧  $P/P_0$  が 0.05 ~ 0.35 の範囲において適用され、横軸に  $P/P_0$ , 縦軸に  $P/V(P_0 - P)$  をプロットする(これを BET プロットとよぶ)。0.1  $\leq P/P_0 \leq$  0.3 の範囲において良好な直線性が得られる場合、回帰直線の傾斜と切片からガス吸着量  $V_m$  が算出でき、(2.3)式に示すように、 $V_m$  に窒素分子の断面積を掛けると表面積が得られる。

$$S_A = V_m \cdot N \cdot A_m \quad (2.3)$$

$S_A$  : 試料の BET 比表面積

$V_m$  : 単分子層を形成するために必要なガス吸着量

$N$  : アボガドロ数

$A_m$  : 窒素ガス 1 分子の占める断面積 (0.162 nm<sup>2</sup>)

粉末試料の紫外可視拡散反射スペクトル測定には、UV-vis 分光計 (日本分光製, JASCO V-550) を使用し、測定波長範囲は 300 ~ 800 nm とした。得られた拡



散反射スペクトルは、Kubelka-Munk (KM) 法により解析した。KM 変換では、(2.4)式で与えられる KM 関数が使用される[15, 16].

$$f(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{\alpha}{S} \quad (2.4)$$

ここで  $R_{\infty}$  : 絶対反射率,  $\alpha$  : 吸収係数,  $S$  : 散乱係数である。吸収係数  $\alpha$  は、バンド間遷移の吸収端において(2.5)式に従う[17].

$$\alpha = \frac{A(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad (2.5)$$

ここで,  $A$  : 定数,  $h$  : Plank 定数,  $\nu$  : 光の振動数,  $E_g$  : エネルギーギャップである。定数  $n$  は遷移形式を表し, 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。 $(\alpha h\nu)^{1/n}$  vs.  $h\nu$  プロットに直線を外挿することにより,  $E_g$  が決定される。

走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) と高分解能透過型電子顕微鏡 (High-Resolution Transmission Electron Microscope, HR-TEM) による微視的観察には, それぞれ日立製 S-5200 と JEOL 製 JEM-3010 を使用した。結晶の局所的配位環境を調べるために, Raman 分光測定を行った。CCD 検出器を備えた顕微ラマン分光装置 (Renishaw 製 inVia) を使用し, 室温で波長 : 532 nm, 出力 : < 1.5 mW の半導体レーザーを光源とした。イオン化ポテンシャル測定は, 大気中光電子分光装置 (理研計器製, AC-3) により実施した。

### 2.2.3 光触媒活性試験

可視光照射下における試料粉末の光触媒活性は、イソプロパノールの酸化分解によって生成する  $\text{CO}_2$  量から評価した。Fig. 2-6 に、光触媒活性評価装置系の概略図を示す。ガラス板上に粉末試料 (50 mg) を均一に分散させて、石英製の円筒状ガラス容器 (1.0 L) 中に設置した。石英ガラス蓋で容器を密封した後、合成空気ガス (80%  $\text{N}_2$ , 20%  $\text{O}_2$ ) を導入し、容器内をガス置換した。マイクロシリンジを用いて石英容器内にイソプロパノール 100  $\mu\text{L}$  を注入し、50  $^\circ\text{C}$  恒温槽中で 8 時間保持して、イソプロパノールを気化させた。光源には Xe ランプ (500 W) を使用し、カットオフフィルター ( $\lambda \geq 420 \text{ nm}$ ) を通した可視光 (100  $\text{mW}/\text{cm}^2$ ) を試料に照射した。可視光を照射した後、マイクロシリンジを用いて石英容器中の気体を取り出し、熱伝導度検出器を備えたガスクロマトグラフィー (島津製, GC-8A) を用いて生成した  $\text{CO}_2$  量を見積もった。

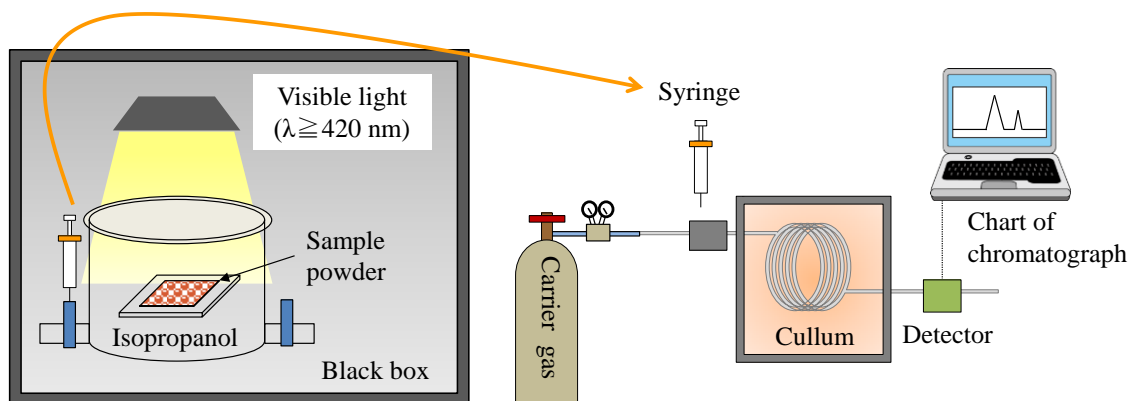


Fig. 2-6 Schematic drawing of system for photocatalytic activity test.

## 2.3 結果及び考察

### 2.3.1 固相反応法と有機酸錯体法による $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ の合成

固相反応法による  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  の調製条件について検討した。Fig. 2-7 に、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  の結晶構造、Fig. 2-8 (a)に、空气中 700 及び 800 °C で 12 時間熱処理した試料の XRD パターンを示す。700 °C で焼成した後では、 $\text{Sr}_{2.25}\text{Bi}_{6.75}\text{O}_{12.38}$  や  $\text{SrBi}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SrCO}_3$  に帰属される回折ピークが観察された。800 °C では、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  ( $Pnma$ ) がわずかに含まれるものの、ほとんどの回折ピークは主に  $\text{SrBi}_2\text{O}_4$  に帰属された。高純度の  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  が得られる熱処理条件を検討したところ、空气中 700 °C で 24 時間焼成した後、さらに 800 °C で 24 時間焼成をしなければならないことがわかった (Fig. 2-7 (b))。

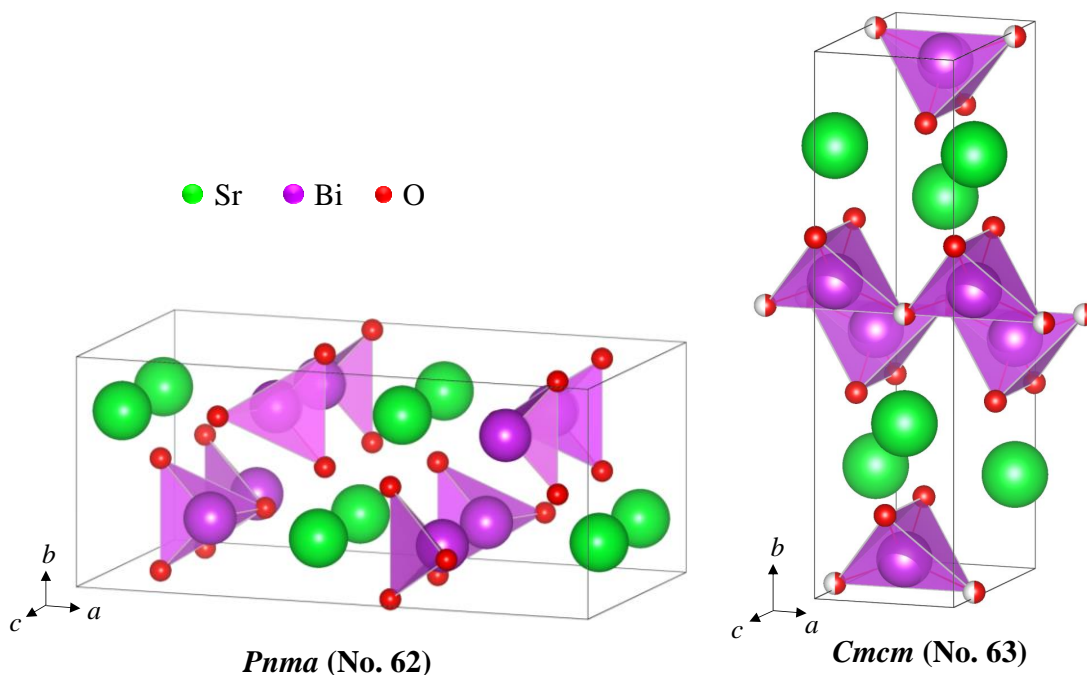
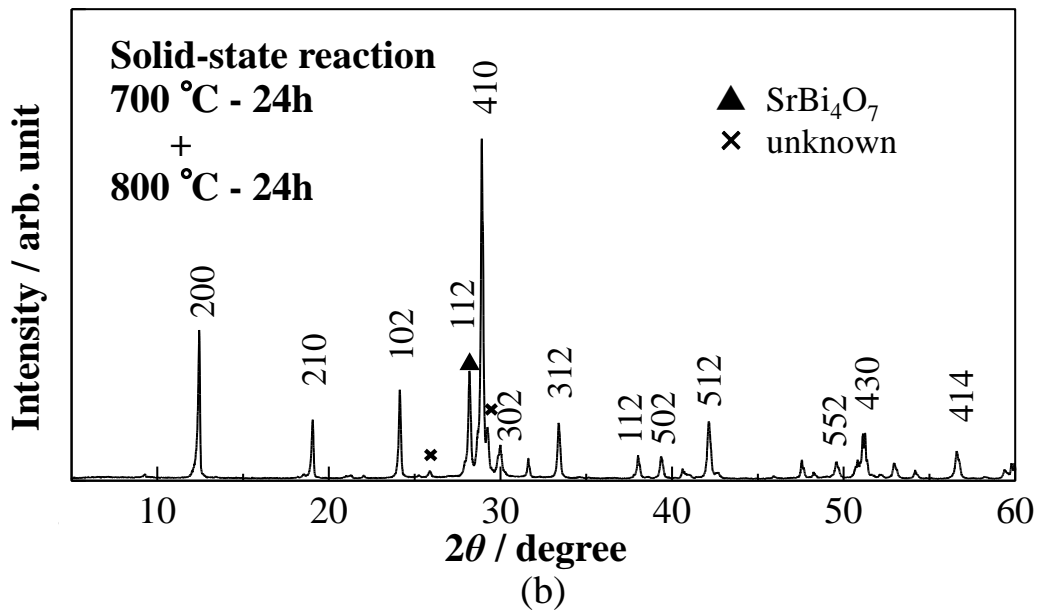
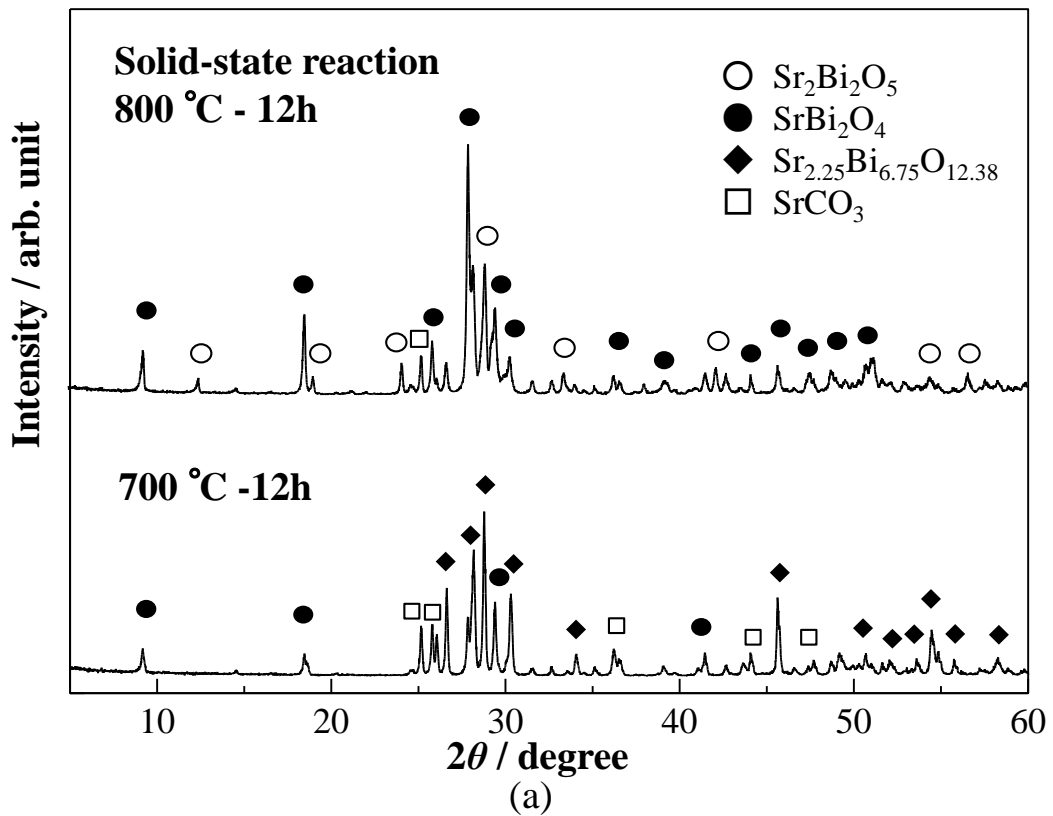


Fig. 2-7 Crystal structures of  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  belonged to space group *Pnma* (PDF No. 01-081-1553) and *Cmcm* (PDF No. 01-089-0516).



**Fig. 2-8** XRD patterns of sample powders obtained by solid-state reaction method at given sintering temperature (a) one-time calcination for 12h, and (b) two-step calcination for 24h. Laue indexes are given for  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ .

Fig. 2-9 に、クエン酸錯体法によって得られた Sr-Bi 系錯体を空气中で熱分解した試料の XRD パターンを示す。熱分解温度は、600, 700, 800 °C であり、焼成時間はいずれも 12 時間とした。600 °C では、 $\text{SrBi}_2\text{O}_4$  や  $\text{Sr}_2\text{Bi}_6\text{O}_{11}$  に帰属される回折ピークが主に観察され、焼成温度が高くなるにつれて、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  (*Cmcm*, Fig. 2-7) に帰属される回折ピークの強度が増加した。しかしながら、800 °C で 12 時間焼成した後でも、 $\text{SrBi}_2\text{O}_4$  や  $\text{Sr}_2\text{Bi}_6\text{O}_{11}$  に帰属される不純物相が試料中に残留することがわかった。

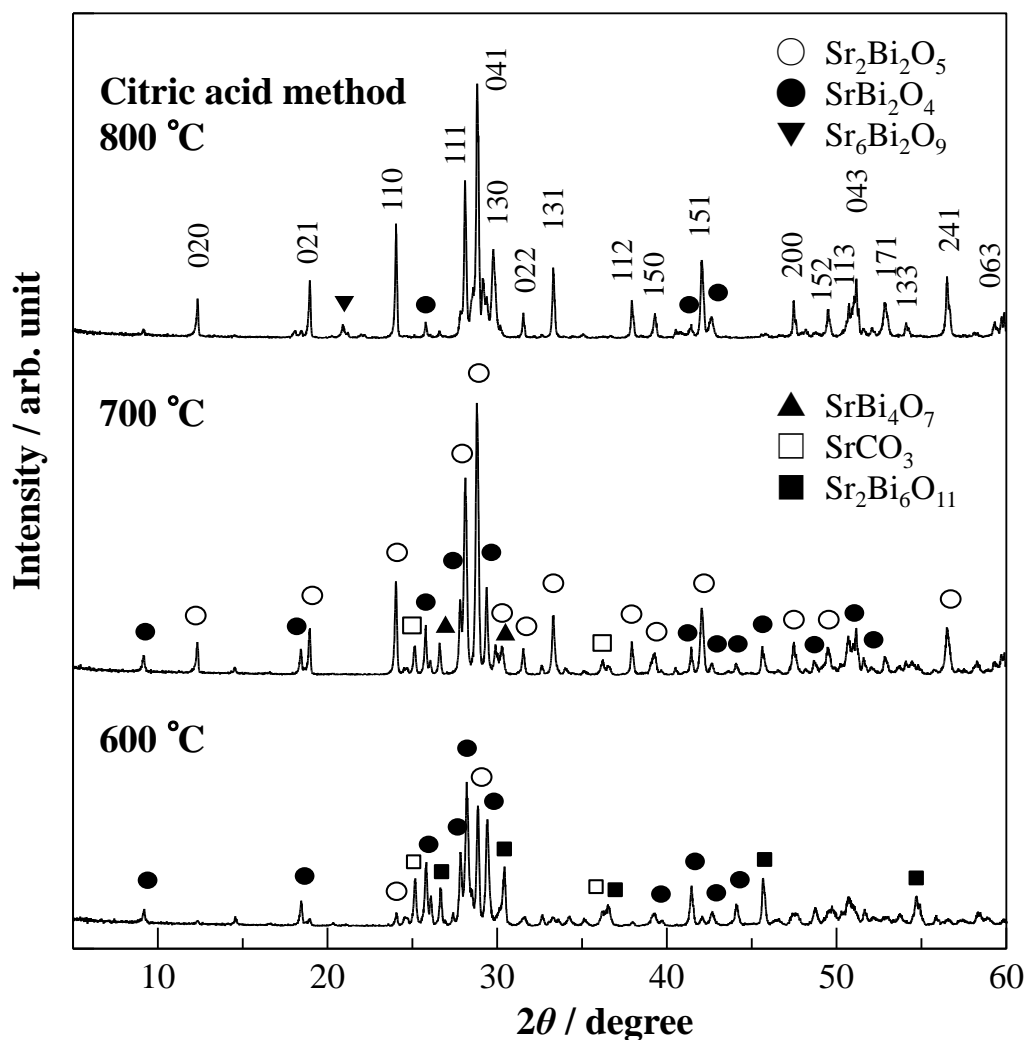


Fig. 2-9 XRD patterns of sample powders prepared by citric acid complex method. Laue indexes are given for  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ .

Fig. 2-10 に、マロン酸錯体法で Sr-Bi 系錯体を調製し、その前駆体を空气中 600, 700, 800 °C で熱処理した試料の XRD パターンを示す. 600 °C では、クエン酸錯体法で得られた試料の場合と同様に、主に  $\text{SrBi}_2\text{O}_4$  の回折ピークが観察された. 700 °C 以上では、 $\text{SrBi}_2\text{O}_4$  などに帰属される少量の不純物が確認されたが、ほとんどの回折ピークは  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  のものであった.

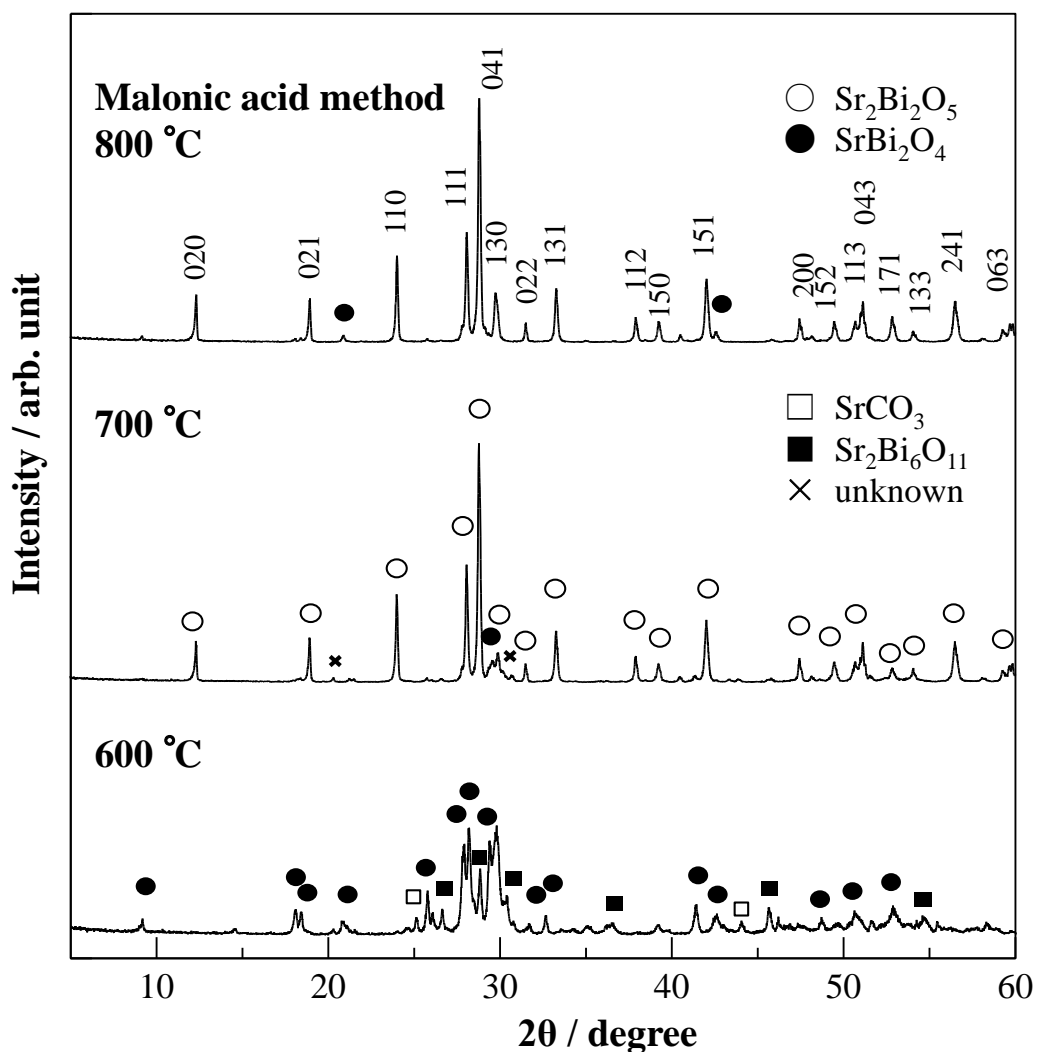
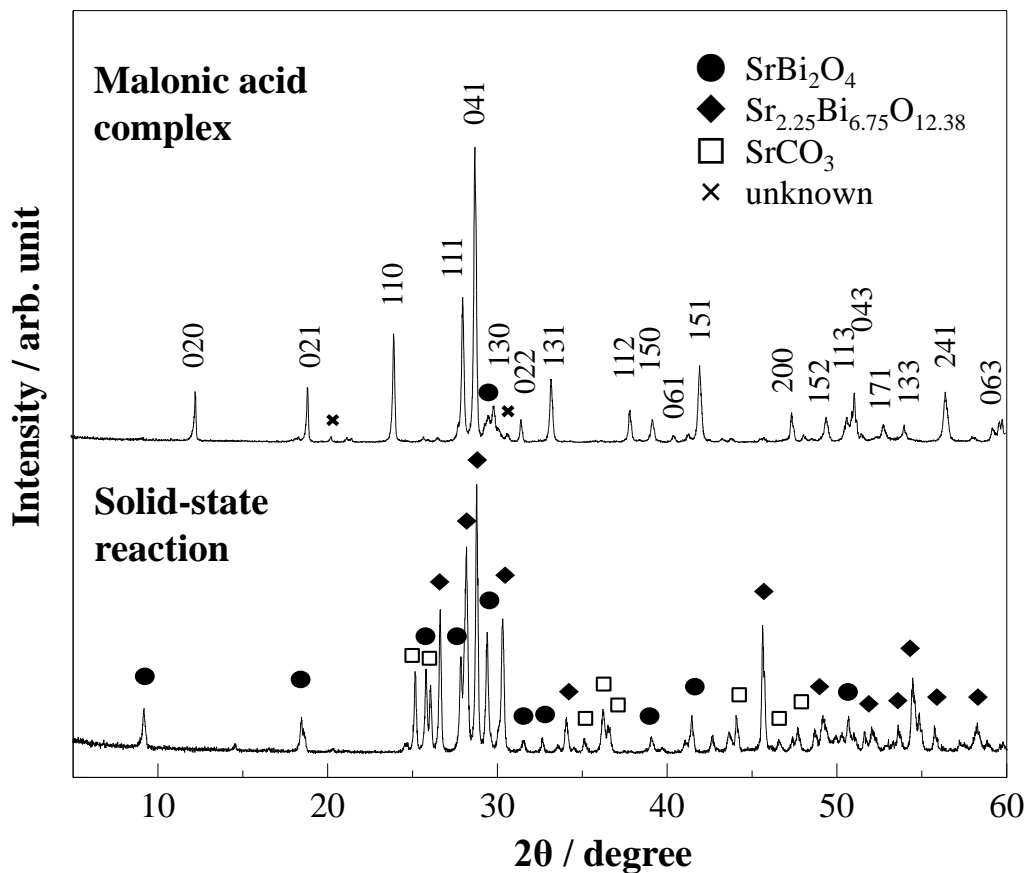


Fig. 2-10 XRD patterns of sample powders prepared by malonic acid complex method. Laue indexes are given for  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ .



**Fig. 2-11** Comparison of XRD patterns for powders prepared by malonic acid complex method and solid-state reaction method. These powders were calcined at 700 °C in air for 12h. Laue indexes are given for  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ .

**Fig. 2-11** に、マロン酸錯体法と固相反応法で得られた酸化物に関する XRD パターンを比較して示す。いずれの試料も、空气中 700 °C で 12 時間焼成した。この図から、固相反応法では、多くの回折ピークが不純物  $\text{Sr}_{2.25}\text{Bi}_{6.75}\text{O}_{12.38}$  や  $\text{SrBi}_2\text{O}_4$  に帰属されるのに対して、マロン酸錯体法では、高純度の  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  が得られることが明らかとなった。

Fig. 2-12 に、マロン酸錯体法で得られた試料粉末（700 °C, 12 時間焼成）の BET プロットを示す。 $0.1 \leq P/P_0 \leq 0.3$  の範囲で良好な直線性が得られており、Fig. 2-12 に対して(2.2)式が適用できることがわかった。解析の結果、マロン酸から調製した 700 °C 焼成粉末の比表面積は  $2.74 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  であり、同様に、固相反応法で得られた試料では  $0.34 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  であった (Table 2-1)。2 つの結果を比較して、マロン酸錯体由来の試料は、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がわかった。但し、比表面積が 1 桁以下の場合、誤差が大きいことは測定原理から明らかなので[18]、両者の比表面積の大小関係が定性的に明らかになったものと解釈した。また、2 つの調製法における比表面積の差は、700 °C よりも 800 °C の場合に顕著になった。以上の XRD 測定及び BET 測定から、マロン酸錯体法は、固相反応法やクエン酸錯体法よりも、高純度で高比表面積の  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  を調製するのに有効であることがわかった。

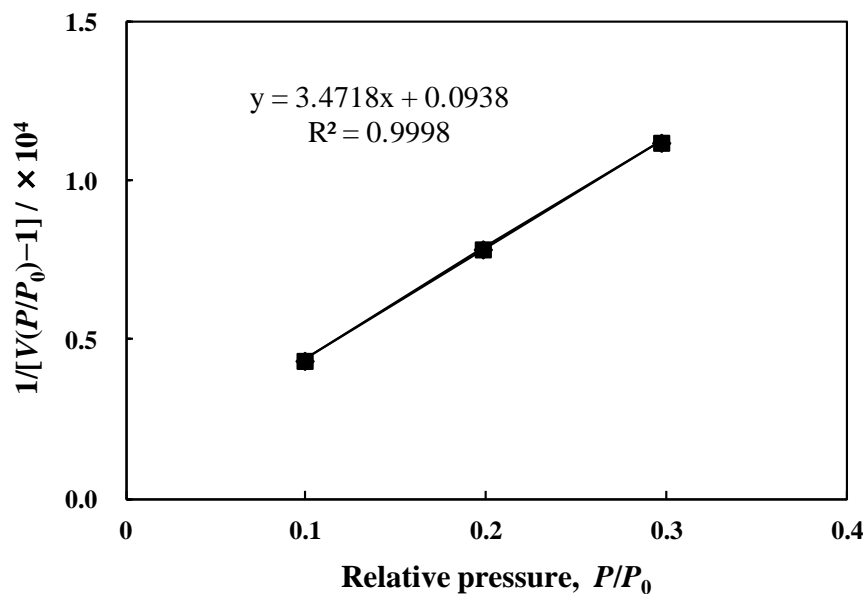


Fig. 2-12 BET-plot for the  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  powder obtained by malonic acid complex calcined at 700 °C in air for 12h.

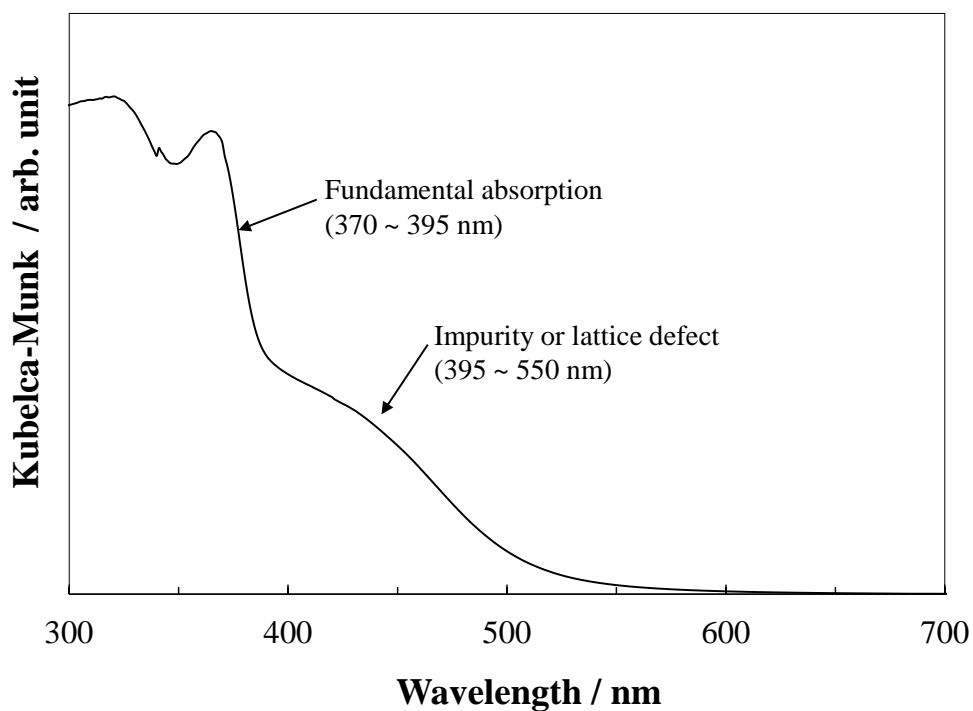


**Table 2-1** Specific surface areas (SSA) of Sr<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sample powders.

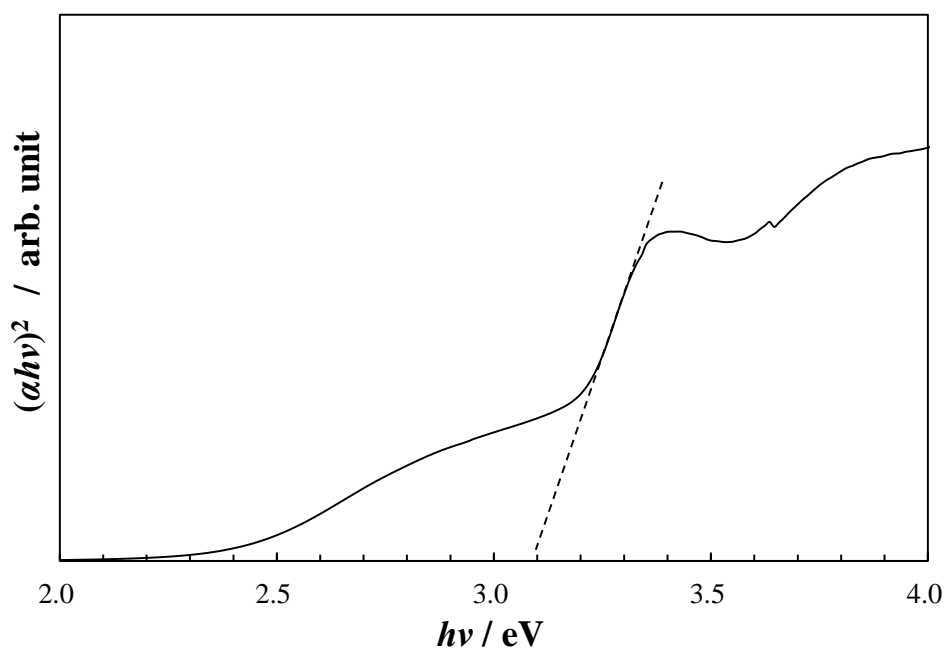
Preparation method	Calcination temperature / °C	SSA / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
Malonic acid complex	700	2.74
	800	2.04
Solid-state reaction	700	0.34
	800	0.06

**Fig. 2-13** に、マロン酸錯体法で得られた前駆体を空气中 700 °C で焼成した試料の拡散反射スペクトル (UV-vis 曲線) を示す。基礎吸収領域は、370 nm から 500 nm の波長領域に現れており、370 ~ 395 nm と 395 ~ 550 nm の 2 つの領域に分割できる。XRD 測定の結果を踏まえると、前者の吸収は Sr<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の価電子帯 - 伝導帯間のバンドギャップ吸収に起因するものと考えられる。後者の帰属については、現段階では明らかになっていないが、試料中に含まれる少量の不純物、あるいは長波長側へ吸収の裾野が広がっていることから、酸素空孔などの格子欠陥に起因している可能性が指摘される[19]。

測定された光学スペクトルを KM 変換して、Sr<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の光学遷移形式とバンドギャップ  $E_g$  を求めた。(2.3)式を用いた  $\ln f(R_\infty)hv$  vs.  $\ln (hv-E_g)^n$  プロットにおいて、最もよい直線性が  $n = 1/2$  の場合に得られることから判断して、Sr<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の光学遷移形式は直接遷移型であると考えられる。この結果は、第 3 章で述べるように、第一原理エネルギーバンド計算の結果と一致する。また、 $(ahv)^2$  vs.  $hv$  プロットの外挿 (**Fig. 2-14**) から、Sr<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の光学的エネルギーギャップ値は、約 3.1 eV と見積もられた。



**Fig. 2-13** UV-vis diffused reflectance spectrum of  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  powder prepared by malonic acid complex. The sample powder was calcined at 700 °C in air for 12h.



**Fig. 2-14**  $h\nu$  vs.  $(\alpha h\nu)^2$  plot for evaluating optical band gap of  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  powder prepared by malonic acid complex. Band gap of  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  is estimated to be 3.1 eV.

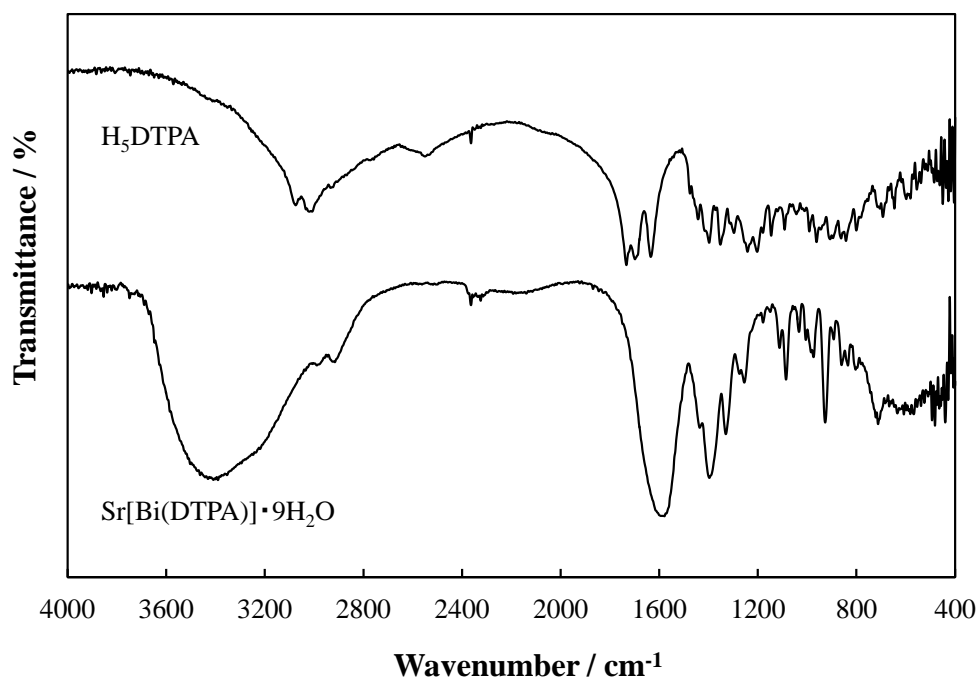
### 2.3.2 ヘテロ金属多核錯体法による Sr<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 単相の合成

マロン酸錯体法により高純度の Sr<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> が生成し、その比表面積は固相反応法の場合よりも大幅に大きくなることがわかった。しかしながら、XRD 測定や UV-vis 測定から、依然として少量の不純物を含むことが示唆された。Sr<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 粉体の正確な物理化学的性質を評価するには、不純物を含まない Sr<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の調製が不可欠である。そのため、本節では、ジエチレントリアミン五酢酸(H<sub>5</sub>DTPA)を配位子に用いて Sr-Bi 系錯体を合成し、これを熱分解して Sr<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 単相試料の調製を試みた。

まず、ヘテロ金属多核錯体法で合成したアモルファス固体：Sr[Bi(DTPA)]について、CHN 元素分析及び TG-DTA 測定を行った。H<sub>5</sub>DTPA のキレート安定度定数に従って金属イオンと反応させたので、得られた多核錯体の Bi : Sr 比は 1 : 1 であると考えた。元素分析に基づく炭素、水素及び窒素の質量比と TG 測定における重量減少率(後述)を踏まえて、多核錯体の化学組成は Sr[Bi(DTPA)]・9H<sub>2</sub>O であると決定した。但し、この水和水の数は真空ラインを用いて濃縮乾固した前駆体試料に関する結果[11]であり、120 °C 恒温槽中で乾固した試料では、水和水数の減少 (Sr[Bi(DTPA)]・4~8H<sub>2</sub>O) が確認された。

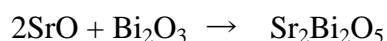
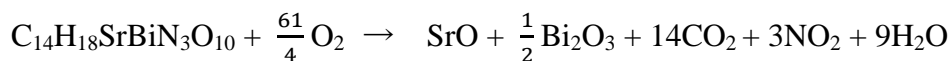
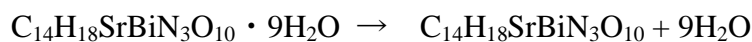
Fig. 2-15 に、H<sub>5</sub>DTPA と合成したヘテロ金属多核錯体の FT-IR スペクトルを示す。H<sub>5</sub>DTPA で確認される 1690 cm<sup>-1</sup> 付近の ν(COOH) に由来する吸収が消失し、1380 cm<sup>-1</sup> と 1600 cm<sup>-1</sup> 付近に ν<sub>as</sub>(COO<sup>-</sup>) と ν<sub>s</sub>(COO<sup>-</sup>) に起因する吸収が確認された。また 3600 ~ 3000 cm<sup>-1</sup> 付近に見られる -OH 由来の吸収は、無水物の H<sub>5</sub>DTPA が多核金属錯体へ変化し、水和水を含むようになったためと考えられる。これらの結果は、H<sub>5</sub>DTPA の -COOH の H<sup>+</sup> が全て外れて -COO<sup>-</sup> に変化したことが原因と考えられ、目的のヘテロ金属錯体が生成したと判断できる。なお、La 添加したヘテロ金属錯体に関しても、類似の FT-IR スペクトルを確認した。

Fig. 2-16 に、Sr[Bi(DTPA)]・9H<sub>2</sub>O 錯体の TG-DTA 曲線を示す。50 °C 付近から緩やかに試料の重量が減少し、185 °C ~ 300 °C において plateau が確認された。185 °C での重量減少率は、16.5 wt% と見積もられ、Sr[Bi(DTPA)]・9H<sub>2</sub>O からの



**Fig. 2-15** FT-IR spectra of metal-free H<sub>5</sub>DTPA and Sr[Bi(DTPA)]·9H<sub>2</sub>O.

水分子の脱離と考えられる（理論減少率 19.1 wt%）. 300 °C 及び 380 °C 付近で急激な重量減少が認められ，同時に DTA 曲線に発熱ピークが現れた. 450 °C 以上では，わずかな重量減少が認められるのみであった. これらの重量変化は，有機配位子の熱分解，それに続く複合酸化物の生成過程に対応すると考えられる. 700 °C における重量減少率は 56.0 wt% であり，測定に使用した前駆体粉末が Sr<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を形成したと仮定して得られる減少率（58.9 wt%）とよく一致した. 以上の結果より，Sr[Bi(DTPA)]·9H<sub>2</sub>O の熱分解は，次に示す 3 段階で進行しているものと予想される.



よって，複合酸化物の Sr<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を得るには，500 °C 以上の熱処理が必要であると判断した.

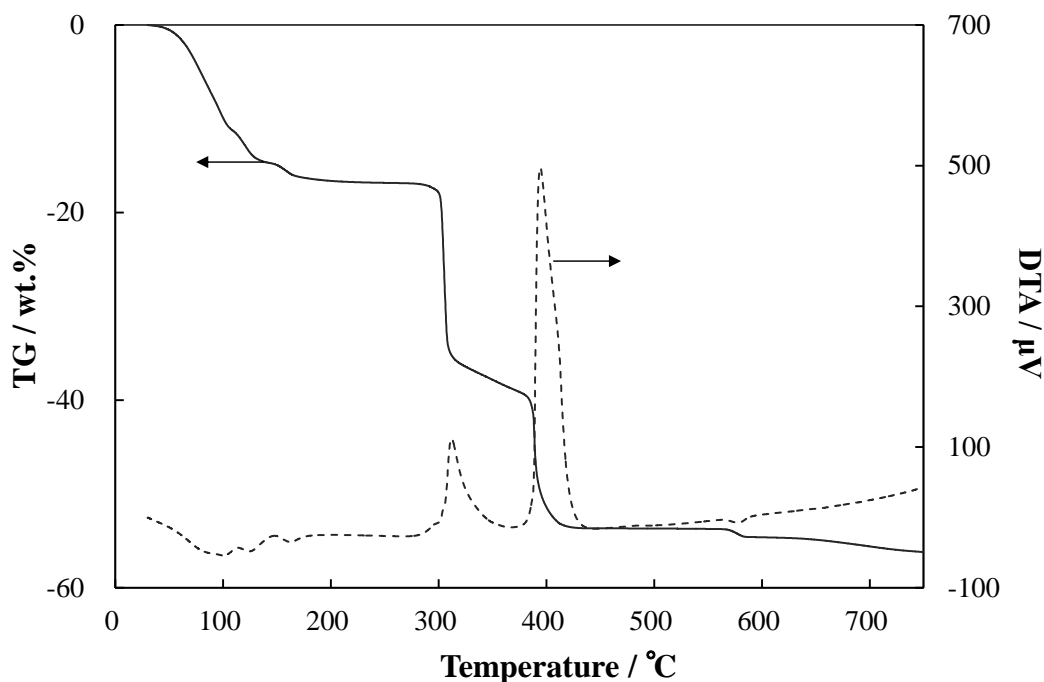
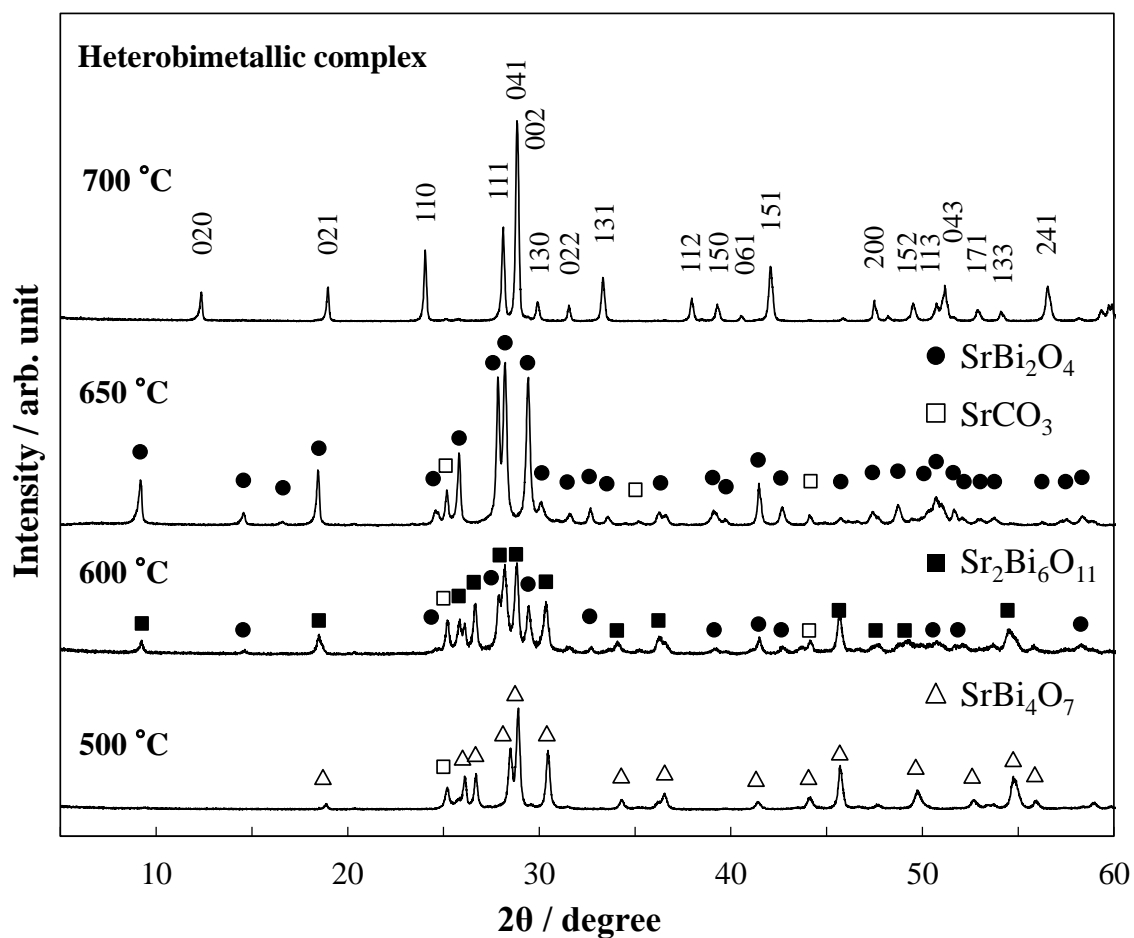


Fig. 2-16 TG-DTA curves for  $\text{Sr}[\text{Bi}(\text{DTPA})] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .

Fig. 2-17 に、 $\text{Sr}[\text{Bi}(\text{DTPA})] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  を空气中 500, 600, 650 及び 700 °C で 6 時間熱処理して得られた試料の XRD パターンを示す。500, 600, 650 °C では、不純物  $\text{SrBi}_4\text{O}_7$ ,  $\text{Sr}_2\text{Bi}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{SrBi}_2\text{O}_4$  及び  $\text{SrCO}_3$  に帰属される回折ピークが認められ、目的組成  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  を得るには熱処理温度が十分でないことがわかった。一方 700 °C では、これらの不純物ピークが完全に消失し、単相の  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  が生成した。その格子定数は、 $a = 3.825(3)$ ,  $b = 14.282(9)$ ,  $c = 6.175(3)$  Å と算出され、文献値と一致した[20]。また、この  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  粉体の比表面積は、BET 法から  $3.89 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  と見積もられた。この値は、マロン酸錯体法由来の試料の比表面積と比べて約 1.4 倍大きく、固相反応法と比較すると約 11 倍大きい値となった (Table 2-2)。このことから、ヘテロ金属多核錯体法は、高比表面積を持つ単相の  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  粉体を調製する手法として非常に有効であることがわかった。



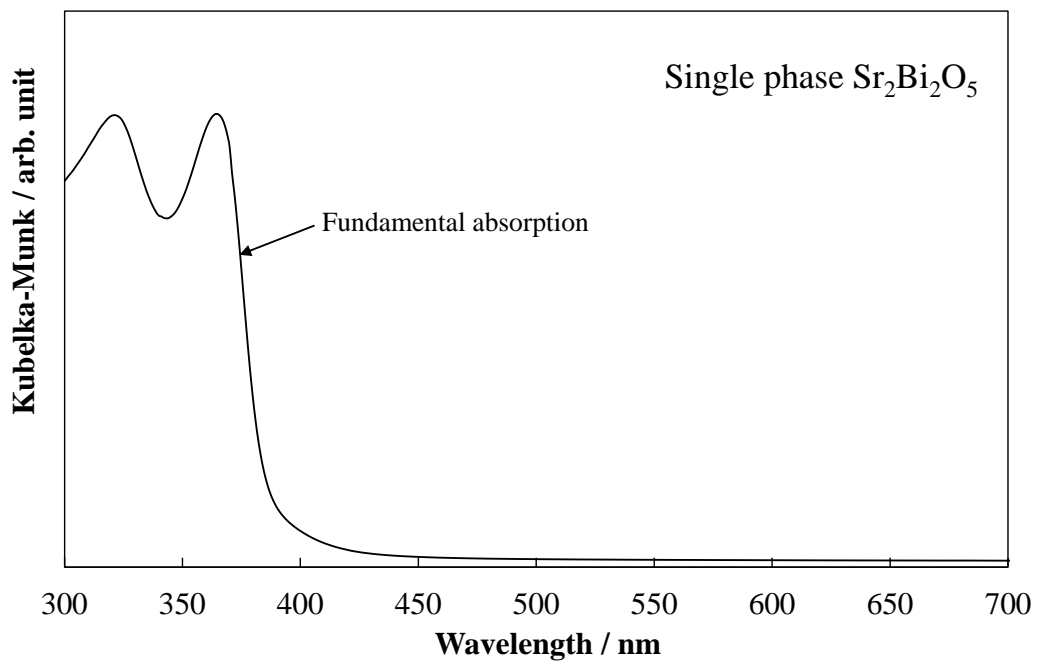
**Fig. 2-17** XRD patterns of sample powders prepared from heterobimetallic complex.

**Table 2-2** Specific surface areas (SSA) of  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  sample powders.

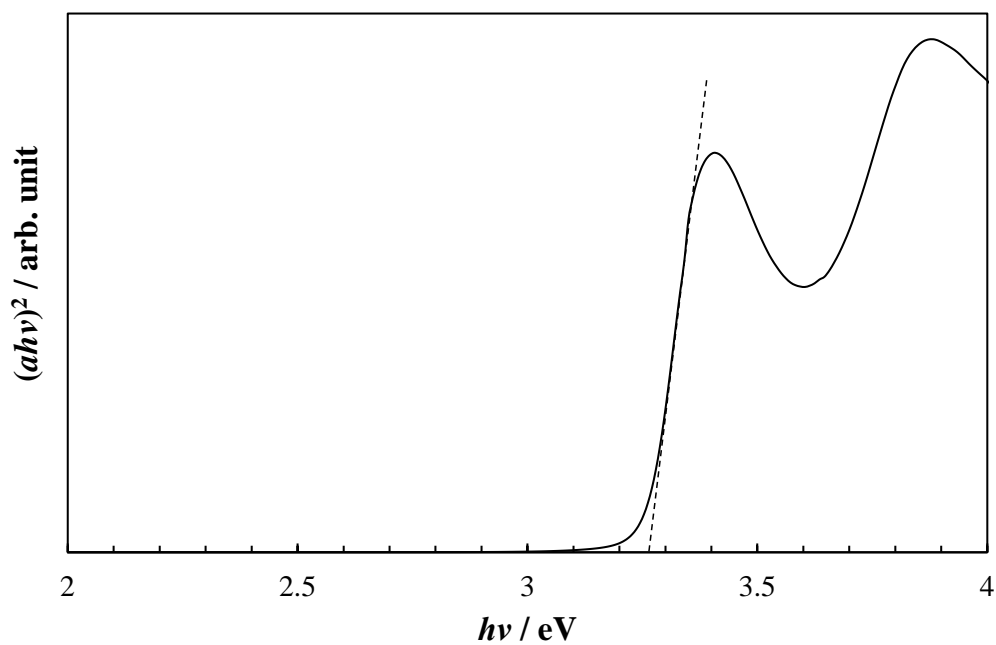
Preparation method	Calcination condition	SSA / $\text{m}^2\text{g}^{-1}$
Heterobimetallic complex	700 °C, 6h	3.89
Malonic acid complex	700 °C, 12h	2.74
Solid-state reaction	700 °C, 12h	0.34

**Fig. 2-18**に,  $\text{Sr}[\text{Bi}(\text{DTPA})] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  を空气中  $700\text{ }^\circ\text{C}$  で6時間焼成した試料の UV-vis 曲線を示す. マロン酸錯体由来の試料で観察された不純物や格子欠陥に起因する吸収は観察されず,  $400\text{ nm}$  付近から  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  の基礎吸収の立ち上がりが明確に確認された. KM 解析から, 光学遷移の形式を示す定数  $n$  の値は  $n = 1/2$  (直接遷移型) であり, マロン酸錯体法の結果と一致した. また,  $(\alpha h\nu)^2$  vs.  $h\nu$  プロットの外挿値から,  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  の光学的エネルギーギャップ値は  $3.2\text{ eV}$  と見積もられた (**Fig. 2-19**). したがって, Shan らによって報告されていたバンドギャップの値は過小評価されていると考えられた[5].

$3.2\text{ eV}$  という  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  のバンドギャップの大きさは, アナターゼ型酸化チタンと同じであり, そのままでは可視光線を十分に吸収することができない. 第3章で詳述する第一原理バンド計算から,  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  の価電子帯頂上と伝導帯底付近は, ビスマスと酸素の相互作用によって形成されていることが見出されている. つまり,  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  のバンドギャップが Bi 軌道と O 軌道間の混成によって決まること意味しており, Bi サイトを異種元素で置換すれば, バンドギャップを制御できると考えられる. そのため, 次節では  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  に対するランタノイドの添加効果を調べた.



**Fig. 2-18** UV-vis spectrum of single phase  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  powder obtained by heterobimetallic complex method calcined at 700 °C in air.



**Fig. 2-19**  $h\nu$  vs.  $(ah\nu)^2$  plot for evaluating optical band gap of single phase  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  powder obtained by heterobimetallic complex method

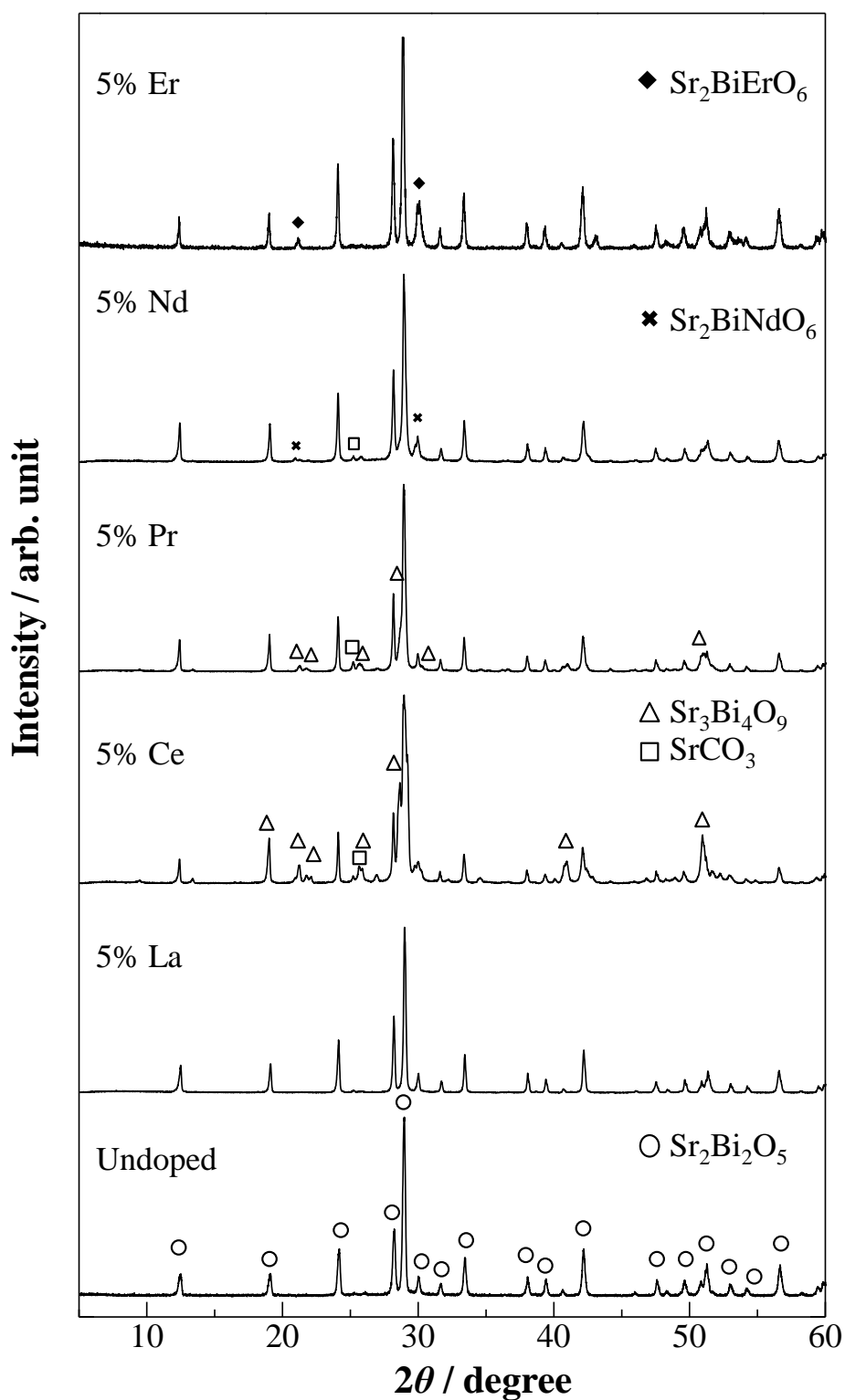


### 2.3.3 Sr<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> へのランタノイド添加

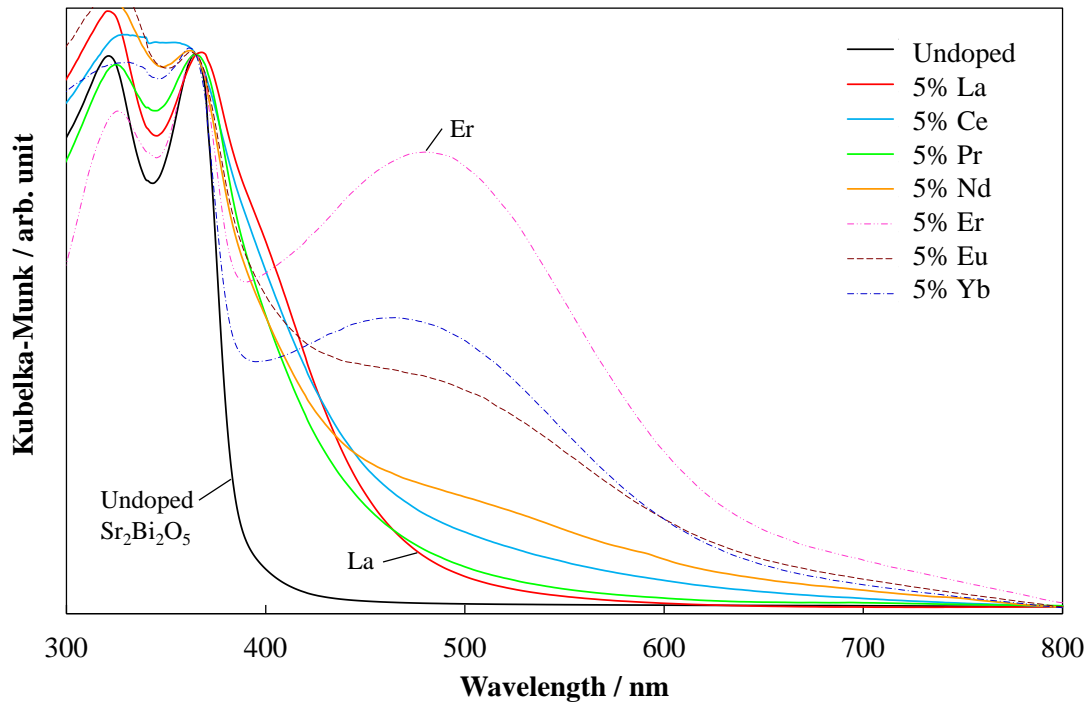
添加元素として、Bi<sup>3+</sup> (1.03 Å) と同程度のイオン半径を有する La<sup>3+</sup> (1.03 Å), Ce<sup>3+</sup> (1.01 Å), Pr<sup>3+</sup> (0.99 Å), Nd<sup>3+</sup> (0.98 Å) 及び Er<sup>3+</sup> (0.89 Å) を選択した[21].

**Fig. 2-20** に、ランタノイド (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Er) を 5 mol% 添加した Sr<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 試料の XRD パターンを示す. いずれも空气中 700 °C で 6 時間焼成した. これらの内, La を添加した試料は Sr<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 単相を示したが, La 以外のランタノイドを添加した場合には, 不純物相が混在することがわかった. これは, La が常に +3 価の状態を取るのに対して, Ce, Pr 及び Nd では +2 ~ +4 価の状態も取ることができるので, La 以外の系では, 調製したヘテロ金属錯体の組成が不均一になったことが原因として考えられる. 特に Ce は, +4 価の状態が安定であるため Sr<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 中にドーピングされず, 不純物 Sr<sub>3</sub>Bi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> が顕著に生成した一因であると推測される. 一方, Nd と Er を添加した試料では, Bi<sup>5+</sup> を含む不純物 (Sr<sub>2</sub>BiNdO<sub>6</sub> と Sr<sub>2</sub>BiErO<sub>6</sub>) の回折ピークが認められた. しかしながら, これらの化合物は熱力学的に不安定な相であり, 基本的な物性さえも報告されていない.

**Fig. 2-21** に、ランタノイドを 5 mol% 添加した Sr<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 試料の UV-vis スペクトルを示す. La を添加すると, Sr<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の吸収端が可視光領域へ大きくシフト (レッドシフト) することがわかった. Ce, Pr 及び Nd を添加した場合でも, La と同程度のレッドシフトが認められたが, XRD 測定結果から明らかなように, それらには Sr<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 以外の不純物相も関与している可能性がある. 特に, Ce を添加した試料では, Sr<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> に特有の 2 つの吸収ピーク (324 nm, 365 nm 付近) が確認されないことから, 不純物の影響が大きいと考えられる. また, ランタノイドの原子番号が増加するにつれて, 500 nm 以上の波長領域の吸収が増加した. Er を添加した場合は, 500 nm 付近にブロードな吸収が観察され, Sr<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> のバンドギャップ中に局在準位 (不純物準位) が形成されたことが示唆される. 類似の挙動は, Eu や Yb を添加した場合にも確認された. バンドギャップ中の不純物準位は, 光励起キャリアの再結合中心として作用するため, 光触媒活性は改



**Fig. 2-20** XRD patterns of 5 mol% Ln-doped SrO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Er). Sample powders were prepared by calcination of partially Ln-substituted Sr[Bi(DTPA)] precursor 700 °C in air for 6 h.



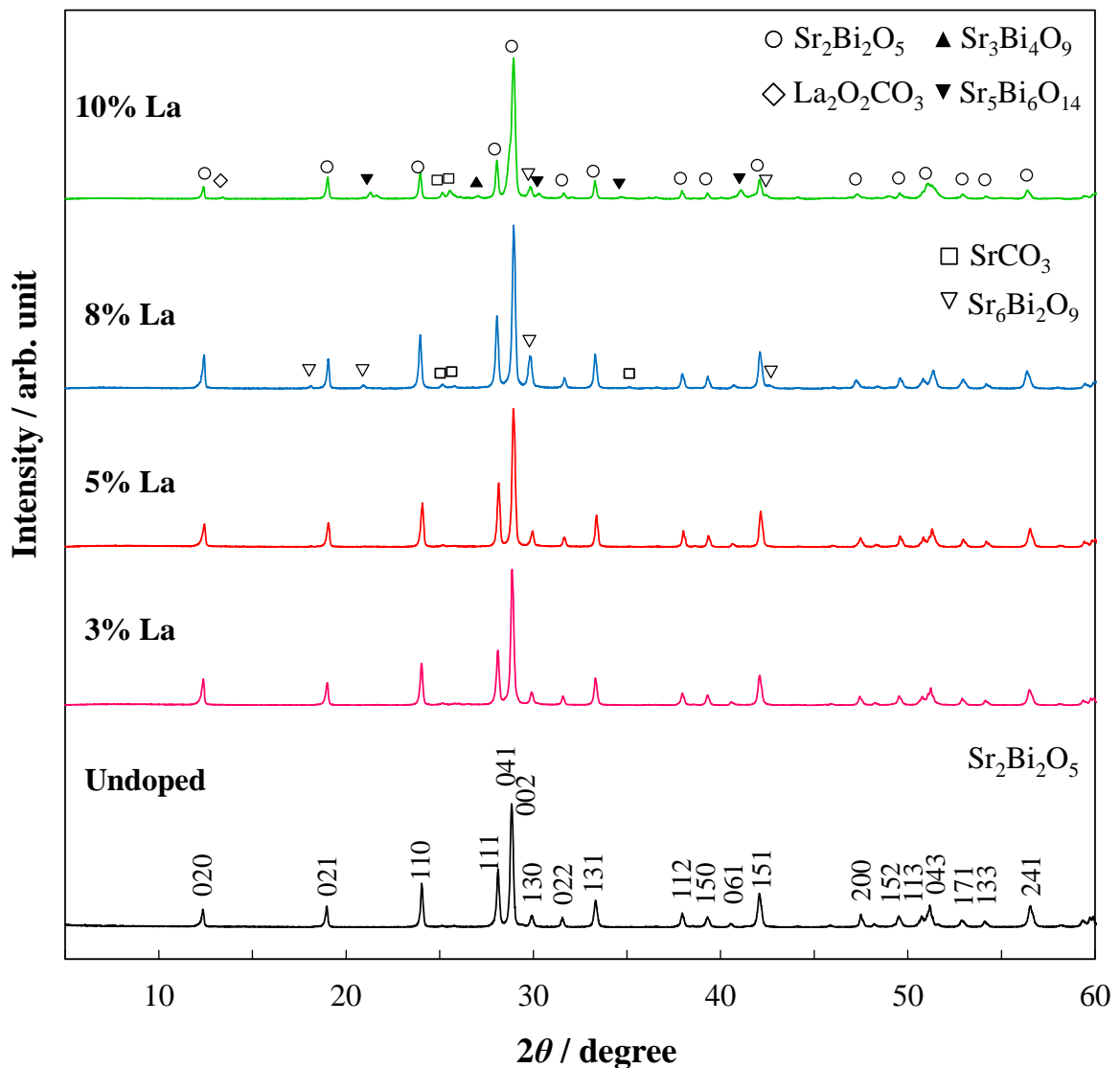
**Fig. 2-21** UV-vis spectra of 5 mol% Ln-doped  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  powder (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Er, Eu, Yb) calcined at 700 °C in air. The absorption edge of  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  exhibits a red shift by Ln-doping.

善されないと考えられる。以上の結果から、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  のバンドギャップを狭窄化し、可視光吸収能を向上させるには、La 添加が最も有効であると考えた。

#### 2.3.4 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ への La 添加

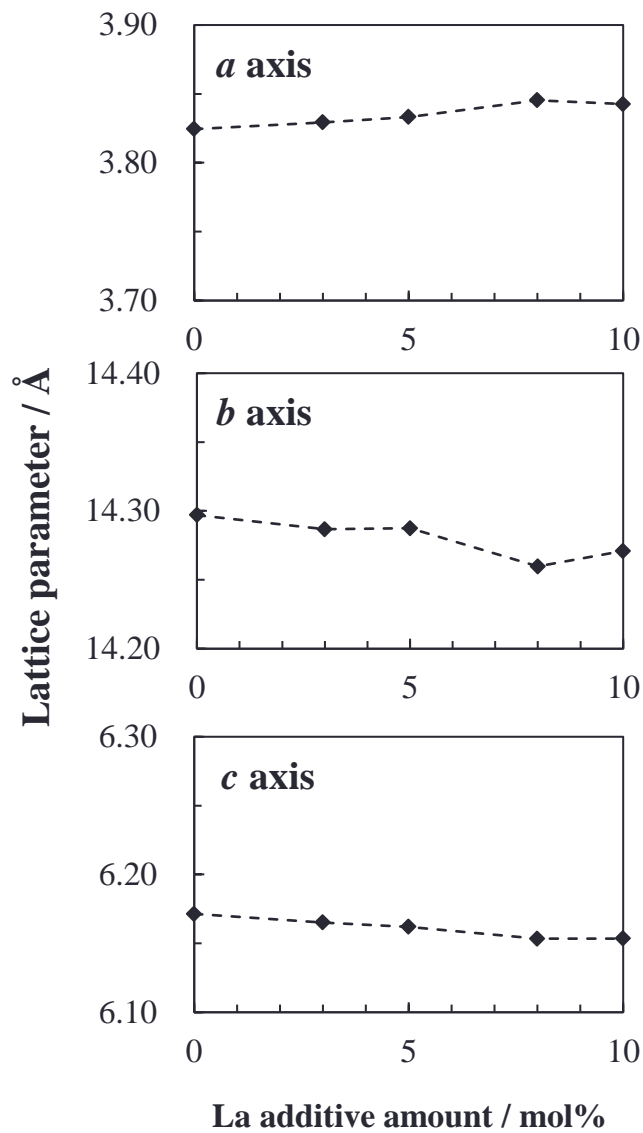
次に、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  に対する La の添加効果を詳細に調べた。Fig. 2-22 に 3, 5, 8, 10 mol% の La を添加した試料の XRD パターンを示す。熱処理温度は、いずれも空气中で 700 °C とした。3 mol% 及び 5 mol% の La 添加では、単相の  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  が得られたが、8 mol% 以上の La 添加では、 $\text{Sr}_3\text{Bi}_4\text{O}_9$  や  $\text{SrCO}_3$  に帰属される不純物相が生成した。このことから、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  に対する La の固溶限界は 5 mol% 付近であると推測された。

一般に、結晶格子中に異種元素が導入されると、格子の収縮または膨張に伴う回折ピークのシフトが確認される。しかしながら、3 mol%及び5 mol% Laを添加した試料では、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  の回折ピークのシフトはほとんど観察されなかった。これは、 $\text{La}^{3+}$ と $\text{Bi}^{3+}$ のイオン半径が、いずれも  $1.03 \text{ \AA}$  とほぼ同程度であるためと考えられる[21]。Fig. 2-23 に、La 添加量と  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  の格子定数の関係 ( $700 \text{ }^\circ\text{C}$



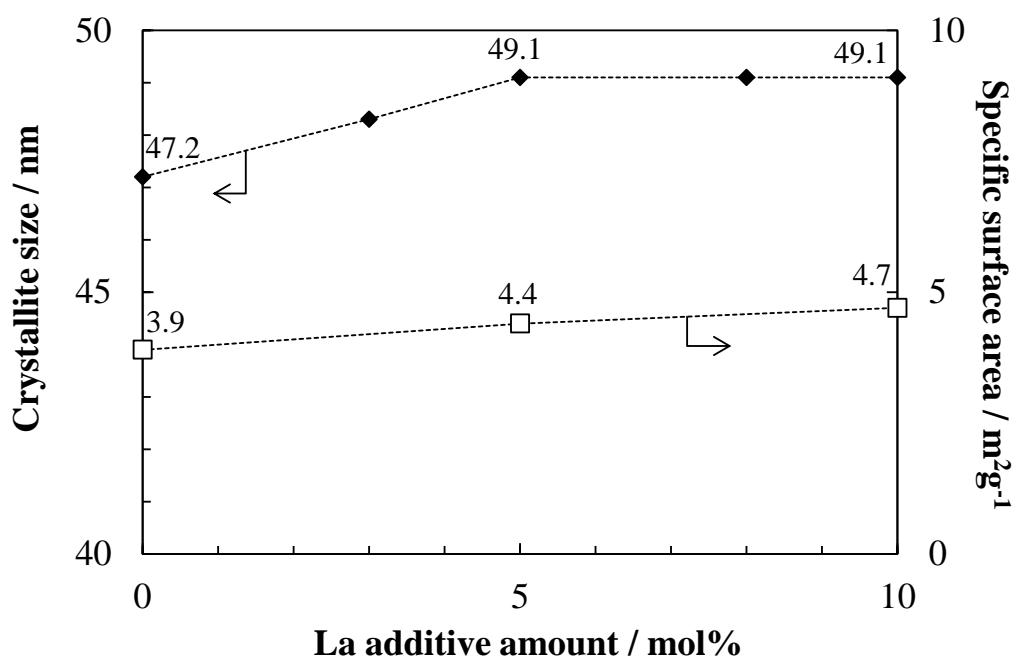
**Fig. 2-22** XRD patterns of La-doped  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  calcined at  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  in air. Laue indexes are given for  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ .

焼成試料)を示す. La 添加量の増加に伴って, 格子定数  $a$  はわずかに増加し, 格子定数  $b$  と  $c$  は除々に減少する傾向を示した. 8 mol%以上の La を添加した試料には不純物相も含まれているため, 添加量と格子定数の関係がより複雑である.



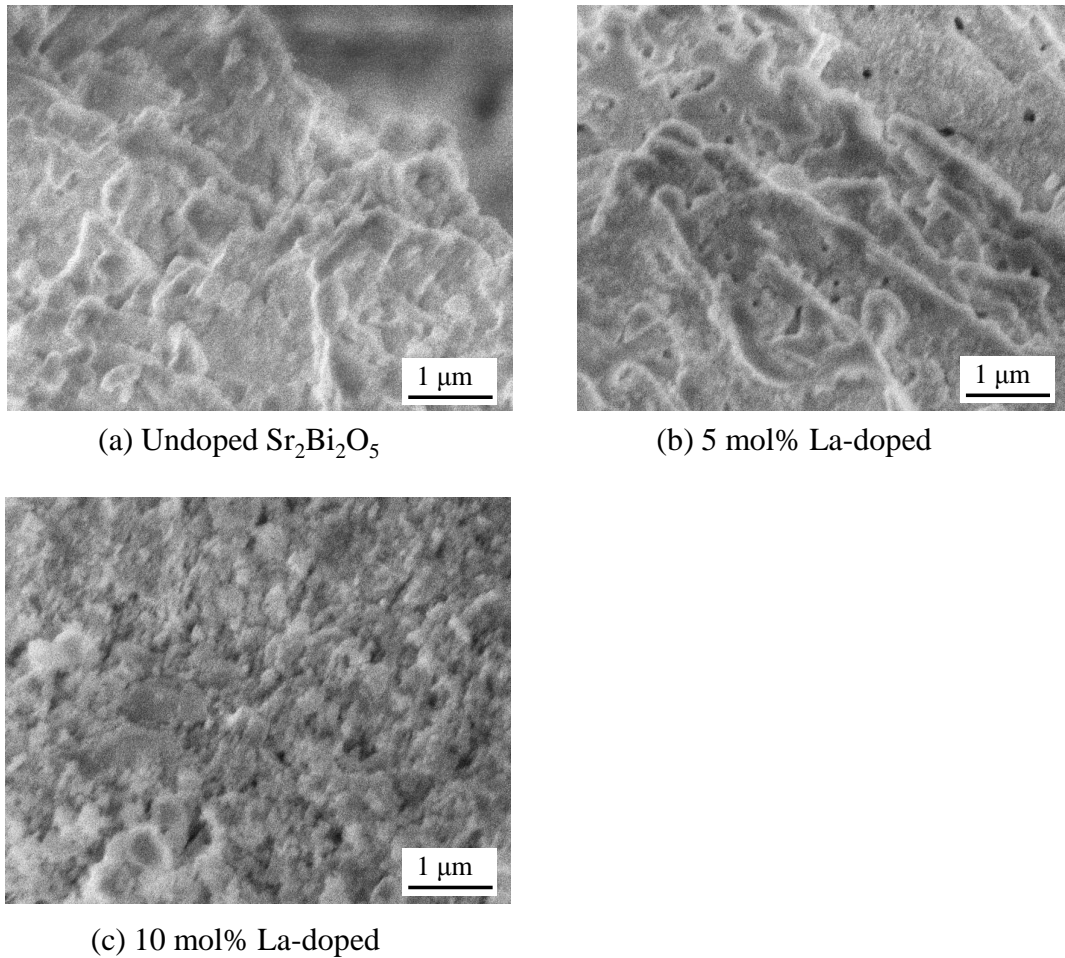
**Fig. 2-23** Relationship between lattice parameters of La-doped  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  and the amount of La additive. Sample powders were calcined at 700 °C in air for 6h.

$\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  の 111 面反射ピークに対して Scherrer 式 ((2.1)式) を適用して平均結晶子径を算出し、各試料の BET プロットから比表面積を見積もった。その結果を Fig. 2-24 に示す。球形粒子を仮定したとき、BET 比表面積値から見積もられる粒子径は、未添加の  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ 、5 mol% 及び 10 mol% La 添加試料について、各々 117, 103, 97  $\mu\text{m}$  であった。以上の結果より、La の添加は、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  の結晶成長や比表面積にほとんど影響しないことがわかった。



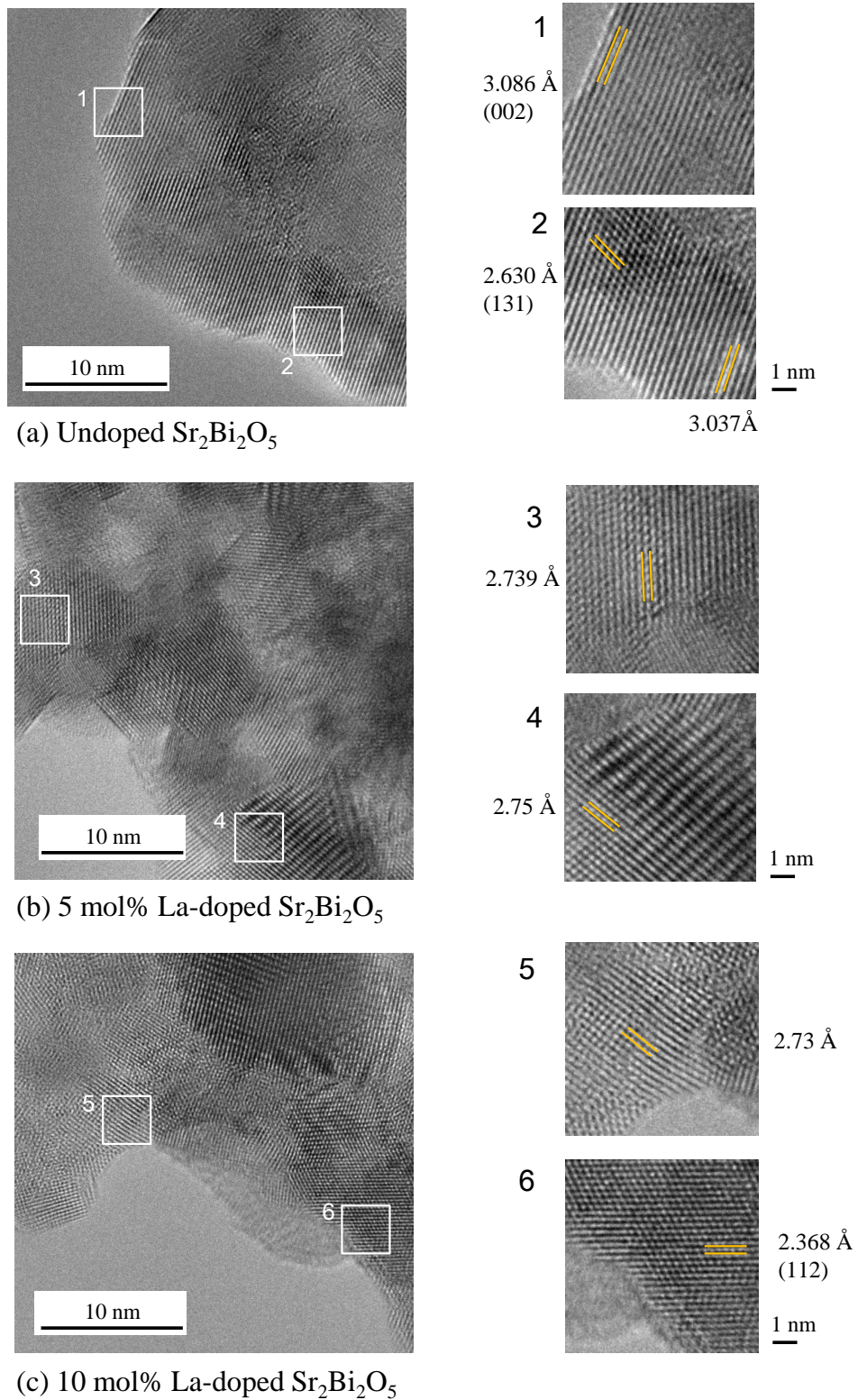
**Fig. 2-24** Crystallite size estimated by Scherrer's equation and specific surface area of La-doped  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  sample powders calcined at 700 °C in air.

Fig. 2-25 に、空气中 700 °C で焼成した  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  と La 添加した試料の SEM 写真を示す。La を添加していない試料では、粒子の形状が不揃いであり、粒子同士が強く焼結している様子が観察された。一方、5 mol% の La を添加すると粒子間にわずかな隙間が形成され、10 mol% では 0.2 ~ 0.4  $\mu\text{m}$  のサイズを持つ明瞭な輪郭を持つ粒子が確認された。但し、前述した比表面積の結果が示すように、SEM で観察された粒子形状の違いは、比表面積の値に優位な差として表れなかったと考えられる。



**Fig. 2-25** SEM photographs of the undoped and La-doped  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  powders calcined at 700 °C in air.

**Fig. 2-26** に、700 °C で焼成した  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  と La 添加した試料の HR-TEM 写真を示す。いずれの試料に関しても、明瞭な格子像が観察され、個々の結晶子表面や粒界には非晶質な部分が確認されなかったため、結晶化度の高い粒子が生成していることがわかった。Fig. 2-26 (a)の拡大図に示した格子縞は、面間隔から判断して、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  の 002 面と 131 面に帰属された。一方、La を添加した試料では、La の偏析を示唆するような格子縞の乱れは確認されなかったものの、その面間隔が  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  の 002 面と 131 面の中間程度であった。したがって、添加した La は  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  の粒子表面や粒界にアモルファス相を形成することなく、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  中にドーピングされていると考えた。



**Fig. 2-26** HR-TEM photographs of the undoped and La-doped  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  powders calcined at 700 °C in air.



### 2.3.5 La の存在状態と局所配位環境

粉体中に含まれる La 量を XRF 測定で評価したところ、仕込み組成で 5.0 mol% 及び 10.0 mol% の La を添加した試料について、各々 4.9 mol% 及び 12.2 mol% と見積もられた。また、未添加及び 10 mol% La 添加した  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  の化学結合状態に関する知見を得るために XPS 測定を実施した。Fig. 2-27 に、含有元素の代表的な XPS スペクトルを示す。束縛エネルギー (Binding Energy, BE) 値は、C 1s ピークを 285.0 eV として補正した。O 1s スペクトルには、529.0 eV と 530.8 eV にピークを持つスペクトルが確認され、前者はバルク中の酸素、後者は表面に形成された  $\text{SrCO}_3$  に起因すると考えられた[22]。この結果は、Sr 3d スペクトルの高 BE 値側に、 $\text{SrCO}_3$  由来と推測されるショルダーが現れていることから支持された[23]。また、Bi 4f と La 3d の BE 値は、それぞれ  $\text{Bi}^{3+}$  と  $\text{La}^{3+}$  の値とよく一致することがわかった[24, 25]。なお、5 mol% の La 添加試料では、La 3d スペクトルの存在を確認することが困難であった。これは、添加量が少ないことに加えて、試料表面が  $\text{SrCO}_3$  によって被覆されているため、La の光電子が試料中から脱出し難いためと考えられる。

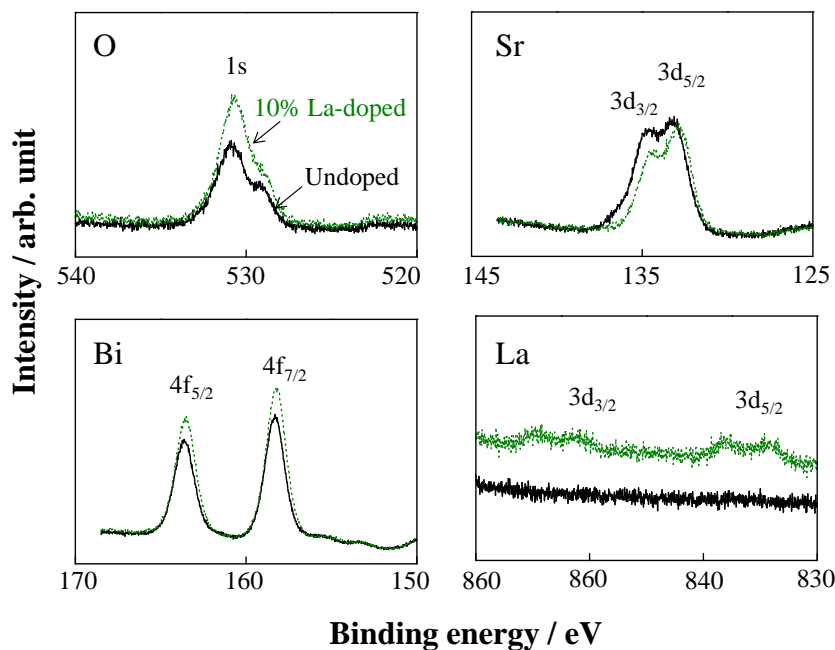


Fig. 2-27 XPS spectra of O 1s, Sr 3d, Bi 4f, and La 3d for 10 mol% La-doped (solid line) and undoped  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  (dotted line).

Fig. 2-28 に、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  と La 添加した  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  試料の Raman 測定結果を示す。これまで、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  の Raman 測定に関する研究例はほとんどなく、異種元素を添加した試料に関する Raman 測定は、本研究が初めてである。 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  粉体の Raman スペクトルには  $129$  と  $141\text{ cm}^{-1}$  に鋭いピークが確認され、Zhang らによって報告されたものと一致した[26]。また、 $227, 320, 382, 416, 465, 549$  及び  $647\text{ cm}^{-1}$  には、ブロードなピークが確認された。Zhang らによる解析に基づく、 $400\text{ cm}^{-1}$  以下の Raman スペクトルは Bi-O 結合に由来し、 $549$  及び  $647\text{ cm}^{-1}$  のものは Sr-O 結合に関係すると考えられる。また、 $400 \sim 500\text{ cm}^{-1}$  間のピークは、 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  が同じ領域に Raman ピークを持つことから、Bi-O 結合に起因すると推測される[27]。しかしながら、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  の Raman スペクトルに関する研究例が少ないため、すべての Raman スペクトルを正確に帰属することは現時点では容易ではなく、大凡の傾向が得られたと考えるべきである。なお、 $1070\text{ cm}^{-1}$  のピークは、 $\text{SrCO}_3$  の  $A_{1g}$  に由来する[28]。次に、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  に  $5\text{ mol\%}$  の La を添加すると、 $277 \sim 465\text{ cm}^{-1}$  付近にある Raman スペクトル強度が増加することがわかった。

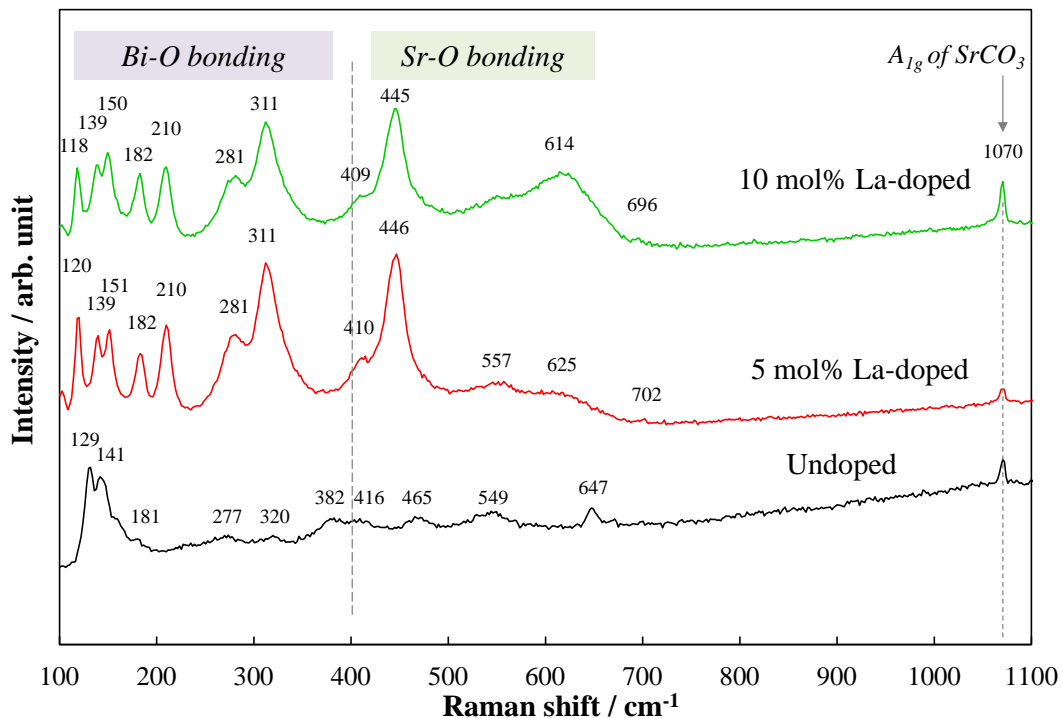
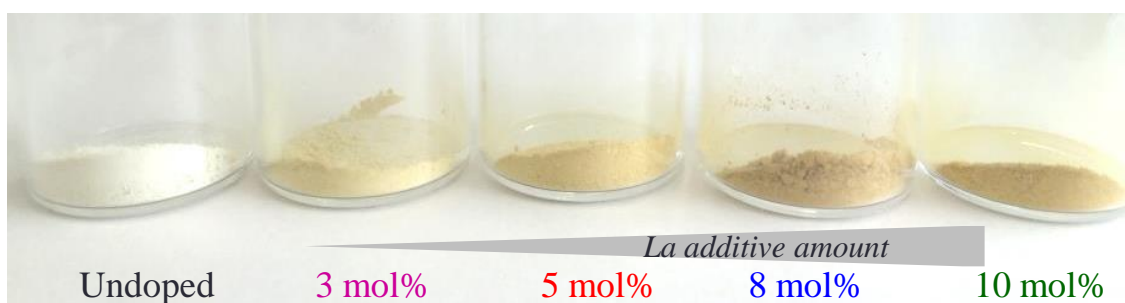


Fig. 2-28 Raman spectra for La-doped and pure  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  powders obtained at room temperature.

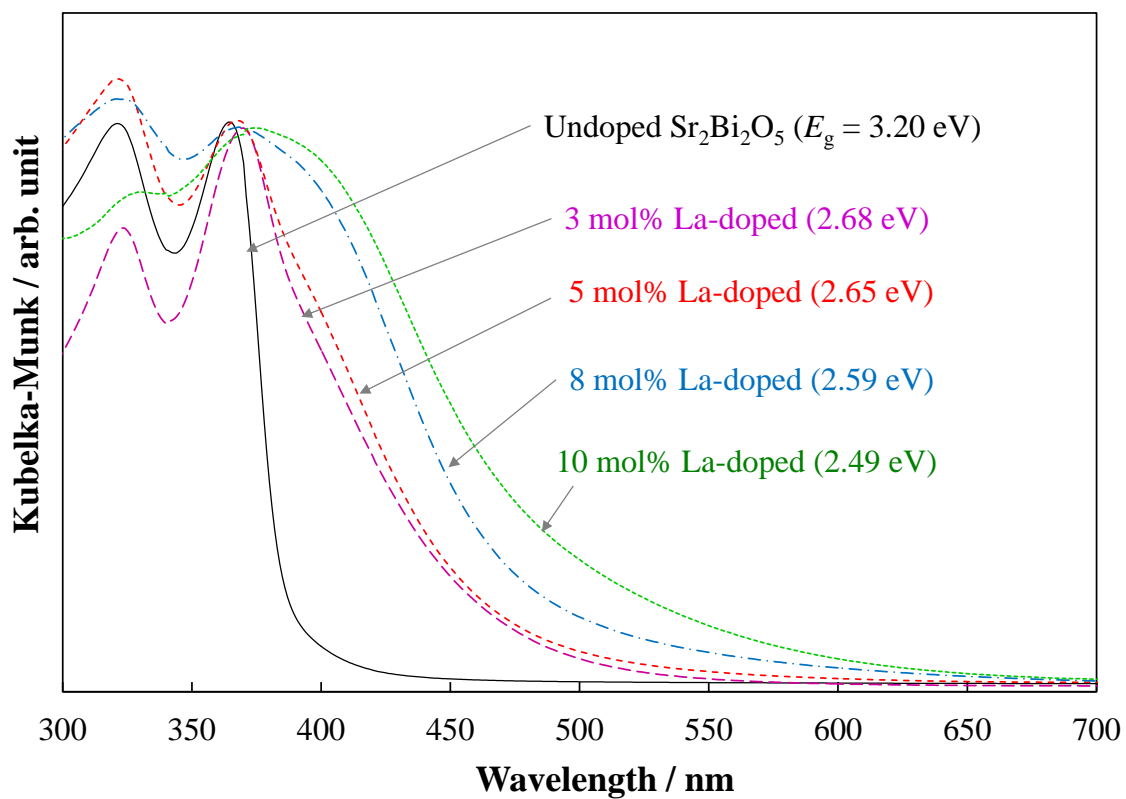
一般に、結晶中に格子欠陥が導入されると、波数に関する選択則が破られるため、Raman スペクトルがブロードになる。電子対反発則から予想されるように、立体化学的に活性な孤立電子対を持つ  $\text{Bi}^{3+}$  は、それを取り囲む酸素原子中の電子と強く反発する。このため、 $\text{Bi}^{3+}$  は  $\text{Bi-O}$  多面体中の中心的な位置からシフトする傾向にある。その結果、 $\text{Bi-O}$  多面体中の  $\text{Bi}^{3+}$  の対称性は低く、それに配位する酸素原子数も少ない。つまり、 $\text{Bi}^{3+}$  の位置する局所的な配位環境は、非対称的であると言える。これに対して、 $\text{La}^{3+}$  は  $\text{Bi}^{3+}$  と類似したイオン半径 (1.03 Å) を有しているが、孤立電子対を持っていない。したがって、Table 3-4 (第3章) に示す原子間距離から明らかなように、 $\text{La}^{3+}$  を中心とした局所構造は、 $\text{Bi}^{3+}$  の場合よりも配位する酸素原子数が増えて、対称性がより高くなる。このような考察から、 $277 \sim 465 \text{ cm}^{-1}$  にある Raman ピーク強度の増大は、Bi 原子が La 原子で置換されたことによる対称性の向上に起因すると考えられる。 $446 \text{ cm}^{-1}$  以下の Raman スペクトルは、La 添加量の異なる試料間では、ほとんど変化がなかったが、 $625 \text{ cm}^{-1}$  のピーク強度は La の添加量とともに増加した。この結果から、10 mol% La を添加した試料では、La が Bi だけでなく Sr サイトにも置換されている可能性が示唆された。

### 2.3.6 La 添加量と可視光吸収特性の関係

Fig. 2-29 に La を添加した  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  系粉体の写真、Fig. 2-30 に  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  の可視光吸収挙動と La 添加量との関係を示す。前述したように、La を添加すると、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  の吸収端が大きくレッドシフトした。La 添加量が 5 mol% よりも増加すると、吸収端はより長波長側へシフトすることがわかった。しかしながら、8 mol% 以上の La 添加では、生成した微量の不純物の影響や、Sr 原子と La 原子の置換も示唆されたため、レッドシフト量との因果関係は単純ではないと考えられる。測定された光学スペクトルを KM 変換することにより、未添加、5 mol% 及び 10 mol% La 添加した  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  のエネルギーギャップ値は、各々 3.20, 2.65, 2.49 eV と算出された。



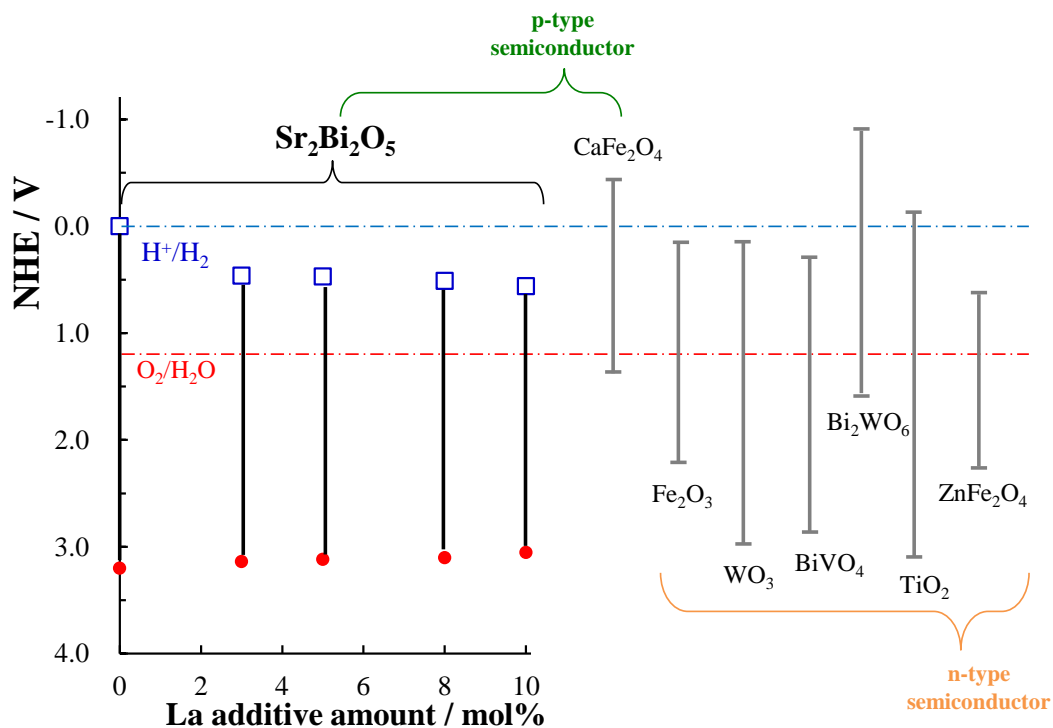
**Fig. 2-29** Photograph of La-doped and pure  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  powders.



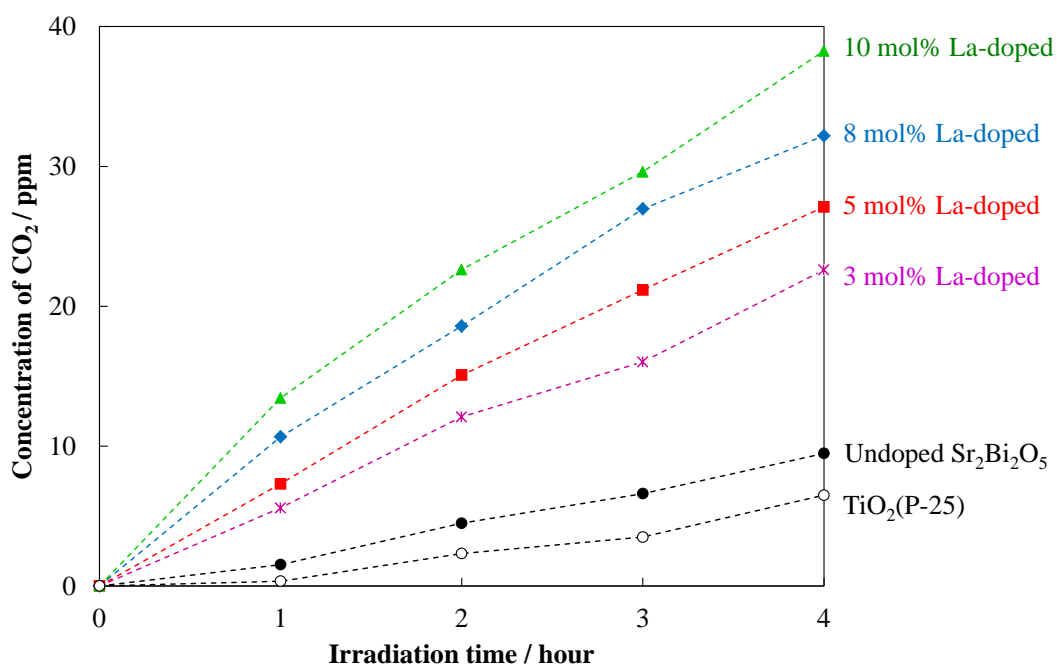
**Fig. 2-30** UV-vis spectra for La-doped and pure  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  powders obtained by the calcination at  $700\text{ }^\circ\text{C}$  in air.

大気中光電子分光測定から、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ 系粉体のイオン化ポテンシャル（価電子帯最上端のエネルギー位置）を見積もり、得られた値にバンドギャップを加算して伝導帯下端のエネルギー位置を推定した。Fig. 2-31 に、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ 系試料の価電子帯及び伝導帯のエネルギー位置を示す。図中の一点鎖線は、 $\text{H}^+/\text{H}_2$ の酸性溶液中における酸化還元電位（0 V vs. NHE）と $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ の電位（+1.23 V vs. NHE）を表している。La 添加量の増加に伴って、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ の価電子帯位置はわずかに上方へとシフトし、その伝導帯は $\text{H}^+/\text{H}_2$ の酸化還元電位よりもプラス側に位置することがわかった。したがって、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ にLaを添加したとき、その酸化力は純粋な $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ と同程度に保たれるが、還元力は低下すると考えられる。また、ゼーベック効果測定及びホール効果測定から、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ はp型半導体であることが確認された。今後、Laを添加した $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ を光触媒としてより有効活用するためには、Bi-O多面体内の電気双極子モーメントだけでなく、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ と異種酸化物を接合して界面電場を構築し、光励起キャリアの再結合を抑制する材料設計を行う必要がある。Fig. 2-31 には、異種酸化物の候補として、n型半導体光触媒として報告されている $\text{WO}_3$ 、 $\text{BiVO}_4$ や $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 、資源的に豊富な $\text{TiO}_2$ や $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ 等を想定し、それらの価電子帯及び伝導帯のエネルギー位置を示した。

最後に、可視光照射下において、Laを添加した $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ 粉体のイソプロパノールの酸化分解能力を評価した。Fig. 2-32 は、イソプロパノールの分解により生成した $\text{CO}_2$ 量の時間変化を示す。参照試料として酸化チタン P-25 を用いた。3.2 eVのバンドギャップを持つ酸化チタンと未添加 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ 試料について、可視光照射下にも関わらず $\text{CO}_2$ の生成が確認された。これは、使用したカットオフフィルターの都合上、420 nm以下の波長の光もわずかに通過してしまうことが原因と考えられる。図からわかるように、Laを添加した $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ 粉末は、可視光照射下でも高いイソプロパノールの分解活性（光触媒活性）を示すことが明らかとなった。



**Fig. 2-31** Energy diagram of  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  and typical metal oxides as photocatalyst.



**Fig. 2-32** Time-dependent profiles of  $\text{CO}_2$  generation from isopropanol decomposition over  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  photocatalysts under visible-light irradiation.

## 2.4 本章のまとめ

本章では、固相反応法、有機酸錯体法及びヘテロ金属多核錯体法により Sr-Bi 錯体を合成し、空气中で熱分解して得られる SrO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系酸化物について詳細なキャラクター化を実施した。

固相反応法で高純度の Sr<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を得るためには、空气中 700 °C で 24 時間焼成した後、さらに 800 °C で 24 時間の熱処理を必要とすることがわかった。一方、マロン酸錯体法では、空气中 700 °C で 12 時間焼成により、高純度の Sr<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 粉体が得られた。さらに、ヘテロ金属多核錯体を空气中 700 °C で 6 時間焼成することにより、Sr<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 単相が得られることを見出した。このときの試料の比表面積は 3.89 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> と見積もられ、マロン酸錯体法から調製した試料の 1.4 倍、固相反応法の場合の 11 倍と大きな値を示すことがわかった。Sr<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 単相試料を用いて UV-vis 測定を行ったところ、バンドギャップは 3.2 eV と算出された。

次に、Sr<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> に対するランタノイドの添加効果を検討し、La を添加すると、Sr<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の吸収端が長波長側に大きくシフトし、Sr<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の可視光吸収特性を改善できることを見出した。XRD 測定から、5 mol% La を添加した試料は Sr<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の単相であるが、8 mol% 以上の La 添加では微量の不純物相が生成することが確認された。そのため、Sr<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> に対する La の固溶限界は 5 mol% 付近と考えられた。結晶子径の算出と比表面積測定から、Sr<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> への La 添加は、Sr<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の結晶成長や比表面積に対してほとんど影響しないことがわかった。SEM 及び TEM 観察では、いずれの試料に関しても結晶性の高い不定形な粒子が確認された。Raman 分光測定から、5 mol% La を添加した時、La 原子は Bi と置換しているが、10 mol% の La を添加した場合は、Bi だけでなく Sr とも La が置換している可能性が示唆された。可視光照射下において、イソプロパノールの酸化分解能力を評価したところ、La 添加した Sr<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 試料は、可視光吸収能の向上により高い分解活性（光触媒活性）を示すことが明らかとなった。

## 参考文献

- [1] S. Xu, J. Fang, X. Xu, Z. Liu, X. Zhu, W. Xu, *Photochem. Photobiol.* **88**, 1205 (2012).
- [2] M. Drache, P. Roussel, J.P. Wignacourt, *Chem. Rev.*, **107**, 80 (2007).
- [3] 古門裕輝・中村裕之・松嶋茂憲・小畑賢次,  $\alpha$ -,  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  の固体電子構造解析及び可視光吸収特性評価, 北九州工業高等専門学校研究報告, **45**, 87 (2012).
- [4] K.T. Jacob, K.P. Jayadevan, *J. Mater. Res.*, **13**, 1905 (1998).
- [5] Z. Shan, Y. Xia, Y. Yang, H. Ding, F. Huang, *Mater. Lett.*, **63**, 75 (2009).
- [6] X. Hu, C. Hu, J. Qu, *Applied Catalysis B: Environmental*, **69**, 17 (2006).
- [7] M. Sakamoto, P. Nunziante, E. Traversa, S. Matsushima, M. Miwa, H. Aono, Y. Sadaoka, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **105**, 963 (1997).
- [8] C. Marcilly, P. Courty, B. Delmon, *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**, 56 (1970).
- [9] P. Summers, K.A. Abboud, S.R. Farrah, G.J. Pelenik, *Inorg. Chem.*, **33**, 88 (1994).
- [10] 安里英治, ビスマスイオンを母核とする p, d, f ブロック : 元素とのヘテロ金属多核錯体の合成, 平成 12 ~ 14 年度科学研究費補助金 (基盤研究(C)(2)) 研究成果報告書, 琉球大学学術リポジトリ (2004).
- [11] 佐々木梢, ビスマス含有複合酸化物の調製法の開発とその光触媒機能, 琉球大学, 修士 (理学) 学位論文 (2013).
- [12]  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  (PDF No. 01-081-1553, *Pnma*, No. 01-089-0516, *Cmcm*),  
 $\text{SrBi}_2\text{O}_4$  (PDF No. 00-039-1424),  $\text{Sr}_{2.25}\text{Bi}_{6.75}\text{O}_{12.38}$  (PDF No. 00-045-0609),  
 $\text{SrBi}_4\text{O}_7$  (PDF No. 00-046-0752),  $\text{SrCO}_3$  (PDF No. 01-084-1778),  
 $\text{Sr}_6\text{Bi}_2\text{O}_9$  (PDF No. 00-046-0498),  $\text{Sr}_2\text{Bi}_6\text{O}_{11}$  (PDF No. 00-049-1593),  
 $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (PDF No. 01-071-0465).
- [13] S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309 (1938).
- [14] 梶原剛, 結晶構造学 上級編, 株式会社アグネ技術センター (2015).
- [15] P. Kubelka, *J. Opt. Soc. Am. A*, **38**, 448 (1948).
- [16] H. Demiryont, J. R. Sites, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **2**, 1457 (1984).



- [17] 野坂芳雄・野坂篤子, 入門 光触媒, 東京図書株式会社 (2004).
- [18] 慶伊富長, 吸着, 共立出版株式会社 (1965).
- [19] I. Nakamura, N. Negishi, S. Kutsuna, T. Ihara, S. Sugihara, K. Takeuchi, *J. Mol. Catal. A*, **161**, 12441 (2000).
- [20] J.F. Vente, R.B. Helmholtz, D.J.W. Ijdo, *Acta Crystallogr. C*, **48**, 1380 (1992).
- [21] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **A32**, 751 (1976).
- [22] F. Voigts, F. Bebensee, S. Dahle, K. Volgmann, W. Maus-Friedrichs, *Surf. Sci.*, **603**, 40 (2009).
- [23] E.J. Crumlin, E. Mutoro, W.T. Hong, M.D. Biegalski, H.M. Christen, Z. Liu, H. Bluhm, Y. Shao-Horn, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 16087 (2013).
- [24] H. Fan, G. Wang, L. Hu, *Solid State Science*, **11**, 2065 (2009).
- [25] Z.P. Gao, H.X. Yan, H.P. Ning, R. Wilson, X.Y. Wei, B. Shi, H. Ye, M.J. Reece, *J. Europ. Ceram. Soc.*, **33**, 1001 (2013).
- [26] F.X. Zhang, B. Manoun, S.K. Saxena, C.S. Zha, *J. Solid State Chem.*, **179**, 544 (2006).
- [27] Y. Wang, Y. He, T. Li, J. Cai, M. Luo, L. Zhao, *Chem. Eng. J.*, **189**, 473 (2012).
- [28] S. Ni, X. Yang, T. Li, *Mater. Lett.*, **65**, 766 (2011).

## 第3章 Sr<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> と La-doped Sr<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> に関する固体電子構造解析

### 3.1 緒言

近年、ストロンチウム–ビスマス系複合酸化物 (Sr<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) が、可視光照射下で高い光触媒活性を示すことが報告されている[1]. 第2章では、高比表面積を持つ高純度な Sr<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 調製方法を検討するとともに、異種元素の添加効果を調べた. その結果、ヘテロ金属多核錯体法によって比較的高い比表面積を有する単相の Sr<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 粉体を合成でき、その光学的バンドギャップは 3.2 eV であること、及び La を添加すると Sr<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の吸収端が可視光領域にレッドシフトすることを見出した. しかしながら、Sr<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> が高い光触媒作用を示す理由や La 添加によりバンドギャップが減少する理由については、その詳細が明らかになっていない. 固体物質の光触媒作用は、バルクの電子構造と密接に関連しており、Sr<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の光触媒作用や La の添加効果を理解するためには、試料の合成と物性評価だけでなく、固体電子構造に基づく理論的考察が不可欠である.

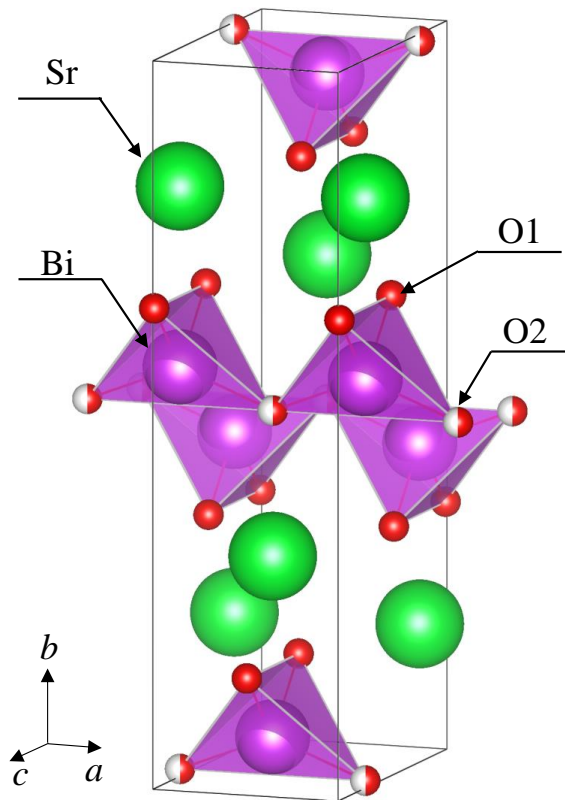
著者らは、Sr<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 結晶に関して、密度汎関数理論 (Density Functional Theory, DFT) に基づく一般化密度勾配法 (Generalized Gradient Approximation, GGA) による第一原理エネルギーバンド計算を実施し、その固体電子構造をはじめて明らかにした[2]. その結果、Sr<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は価電子帯の頂上と伝導帯の底がどちらも  $\Gamma$  点に位置する直接遷移型であること、価電子帯頂上及び伝導帯底付近では、光励起されたホールと電子の有効質量が小さいことを見出した. しかしながら、第一原理バンド計算で標準的に使用される局所密度近似 (Localized Density Approximation, LDA) や GGA 法には、半導体や絶縁体のバンドギャップを著しく過小評価するという欠点がある[3]. これは第1章で述べたように、DFT が電子の基底状態に関する基礎理論であることに由来する[4]. Tran と Blaha は、改良型 Becke–Johnson (Modified Becke–Johnson, MBJ) 交換ポテンシャルを提案し、GGA 法と比較してほぼ同等の計算効率で、半導体や絶縁体の実験的なバンドギャップ値や光学的性質を再現できることを報告した[5, 6].

本章では、MBJ 交換ポテンシャルと LDA を結合した MBJ-LDA 法を用いて、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  結晶に関する第一原理エネルギーバンド計算を行い、その理論的バンドギャップ、価電子帯と伝導帯の特徴、化学結合状態及び光学的性質を評価した。さらに、La をドーピングした  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  スーパーセルを構築し、第一原理分子動力学法による構造最適化計算と第一原理エネルギーバンド計算を実施し、La が  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  の配位環境や電子状態にどのような影響を与えるのか調べた。

## 3.2 計算方法

### 3.2.1 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ 構造モデルの作成

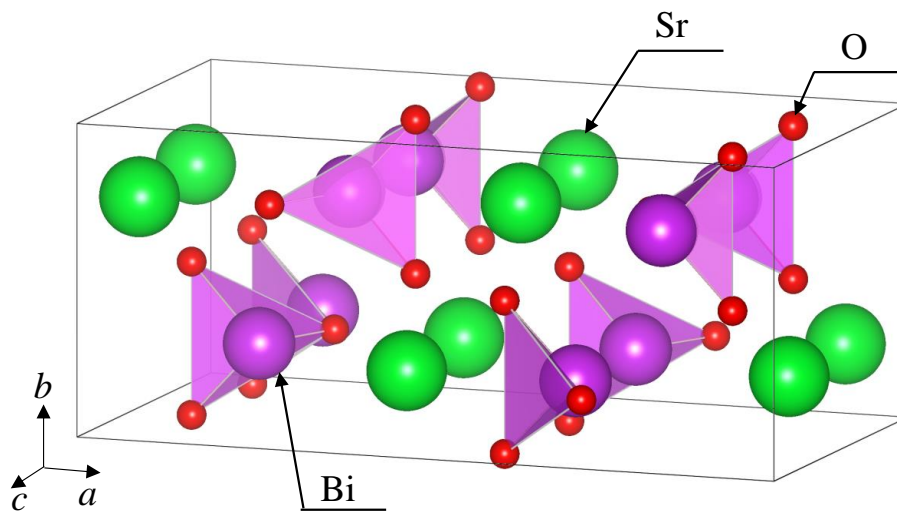
$\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  は、空間群 *Cmcm* (No. 63) に属する斜方晶であり、格子定数は  $a = 3.8268$ ,  $b = 14.3142$ ,  $c = 6.1724$  Å であると報告されている[7]。Fig. 3-1 に、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  の結晶構造を示す。Table 3-1 に示すように、Sr 原子と Bi 原子は Wyckoff サイト  $4c$ 、酸素原子は Wyckoff サイト  $4c$  及び  $8d$  に位置する。ここで注意しなければならない点は、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  の Wyckoff  $4c$  サイトを占有する酸素原子が統計的な分布を持つことである。そのままでは、Blöch の周期的境界条件が満たされないため、エネルギーバンド計算を実行することができない。このため、本研究では  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  の単位構造を  $a$  軸方向に 2 倍伸長したセルを作成し、全ての原子の占有率を 1.0 とした。その結果、Fig. 3-2 及び Table 3-2 に示すように、空間群は *Cmcm* から *Pnma* (No. 62) に変換され、単位格子中には、独立な 2 つの Sr 原子 (Sr1, Sr2)、2 つの Bi 原子 (Bi1, Bi2)、3 つの O 原子 (O1, O2, O3) が存在する[8]。



**Fig. 3-1** Unit-cell of  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  belonged to space group  $Cmcm$ .

**Table 3-1** Crystallographic data of  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  belonged to space group  $Cmcm$  [7].

Crystal system		Orthorhombic	
Space group		$Cmcm$ (No. 63)	
Lattice constants / Å		$a = 3.827$ , $b = 14.314$ , $c = 6.172$	
Atom	Wyckoff site	Fractional coordinate ( $x, y, z$ )	Occupancy
Sr	$4c$	(0.0000, 0.1897, 0.2500)	1.0
Bi	$4c$	(0.0000, 0.4378, 0.2500)	1.0
O1	$8d$	(0.0000, 0.3405, 0.4882)	1.0
O2	$4c$	(0.0000, 0.9898, 0.2500)	0.5



**Fig. 3-2** Unit-cell of  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  belonged to space group  $Pnma$ .

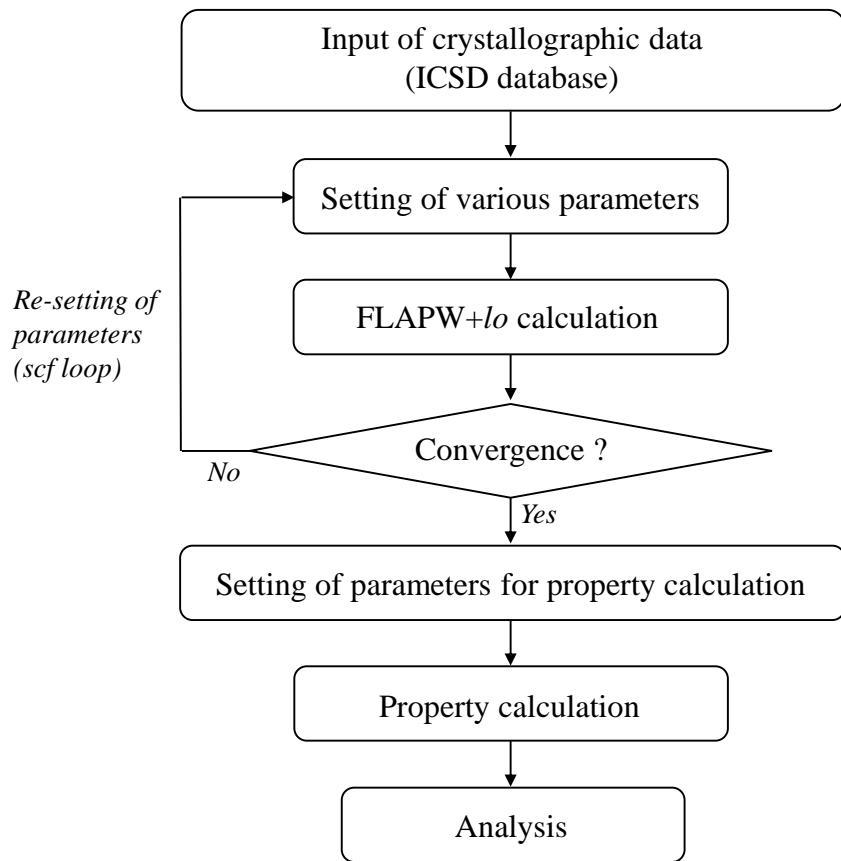
**Table 3-2** Crystallographic data of  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  belonged to space group  $Pnma$  [8].

Crystal system		Orthorhombic	
Space group		$Pnma$ (No. 62)	
Lattice constants / Å		$a = 14.261$ , $b = 6.160$ , $c = 7.642$	
Atom	Wyckoff site	Fractional coordinate (x, y, z)	Occupancy
Sr1	4c	(0.0668, 0.7500, 0.8676)	1.0
Sr2	4c	(0.0553, 0.7500, 0.3707)	1.0
Bi1	4c	(0.1847, 0.2500, 0.1188)	1.0
Bi2	4c	(0.1940, 0.2500, 0.6336)	1.0
O1	4c	(0.2420, 0.2500, 0.3712)	1.0
O2	8d	(0.0871, 0.4892, 0.1344)	1.0
O3	8d	(0.0928, 0.0124, 0.6198)	1.0

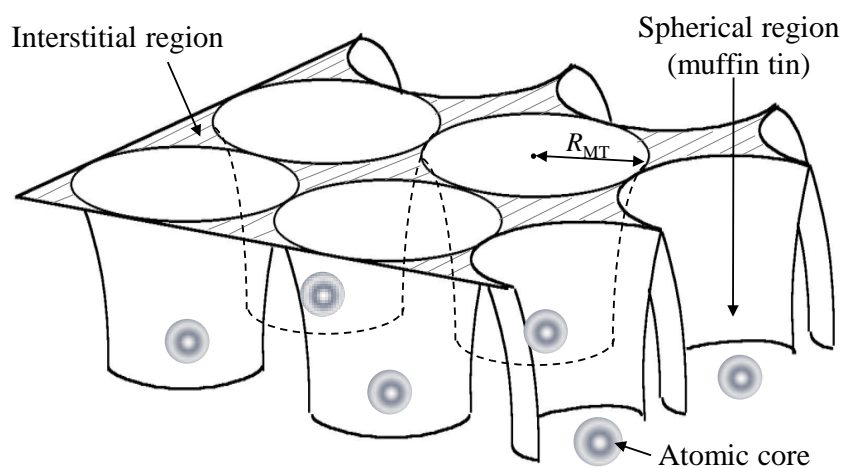
### 3.2.2 FLAPW+lo 計算条件

Sr<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 結晶に関する第一原理エネルギーバンド計算は、バンド計算法の中で最も精度の高い Full-potential Linearized Augmented Plane Wave + local orbital (FLAPW+lo) 法により実施した。計算コードには、ウィーン工科大学の Schwarz らが開発した WIEN2k を使用した[9]。Fig. 3-3 にエネルギーバンド計算の手順、付録 2 に FLAPW+lo 法のフローチャートを示す。Self-Consistent Field (SCF) 計算における収束のしきい値は、エネルギー、電荷、力に関して、各々 0.0001 Ry, 0.001 e, 1 mRy/a.u. とした。交換・相関相互作用には、(1) Perdew, Burke と Ernzerhof によって提案された GGA 法[10]、(2) 交換項に Tran と Blaha によって提案された MBJ ポテンシャル、相関項に LDA を適用した MBJ-LDA 法[5, 6]を用いた。

FLAPW+lo 法では、Fig. 3-4 に示すように、一電子が感じるポテンシャルを muffin tin (MT) と呼ばれる原子核を中心とした球形領域 (spherical region) と格子間領域 (interstitial region) に分割して計算を進める。基底関数には、MT 球内において原子状波動関数、格子間領域では平面波を用いた。MT 球の半径 ( $R_{MT}$ ) は、各原子の MT 球が最近接原子の MT 球と重ならないよう留意して設定し、Sr, Bi, O に関して各々 2.06, 1.88, 1.88 a.u. とした (WIEN2k では、リュードベリ原子単位系が採用されており、長さの基準はボーア半径  $a_0$  であることに注意)。平面波のカットオフは、 $R_{MT} \times K_{max} = 7.0$  (平面波数 4145 に相当) とした。ここで、 $K_{max}$  は基底セットの最大波数である。状態密度 (Density of States, DOS) に関する計算では、第一ブリルアン・ゾーン (First Brillouin Zone, FBZ) 内において 60 個の  $k$  点を選択した。Sr<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の光学的性質は、複素誘電関数  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$  を用いて計算した。まず、選択則に基づいて非占有状態と占有された電子状態間における運動量行列要素から誘電関数の虚数部  $\epsilon_2(\omega)$  を求め、その後、Kramers-Kronig の関係式を用いて  $\epsilon_2(\omega)$  から実数部  $\epsilon_1(\omega)$  を算出した[11]。



**Fig. 3-3** Flow chart for the first-principle energy band calculation.



**Fig. 3-4** Image of crystal potential in the FLAPW+lo calculation.

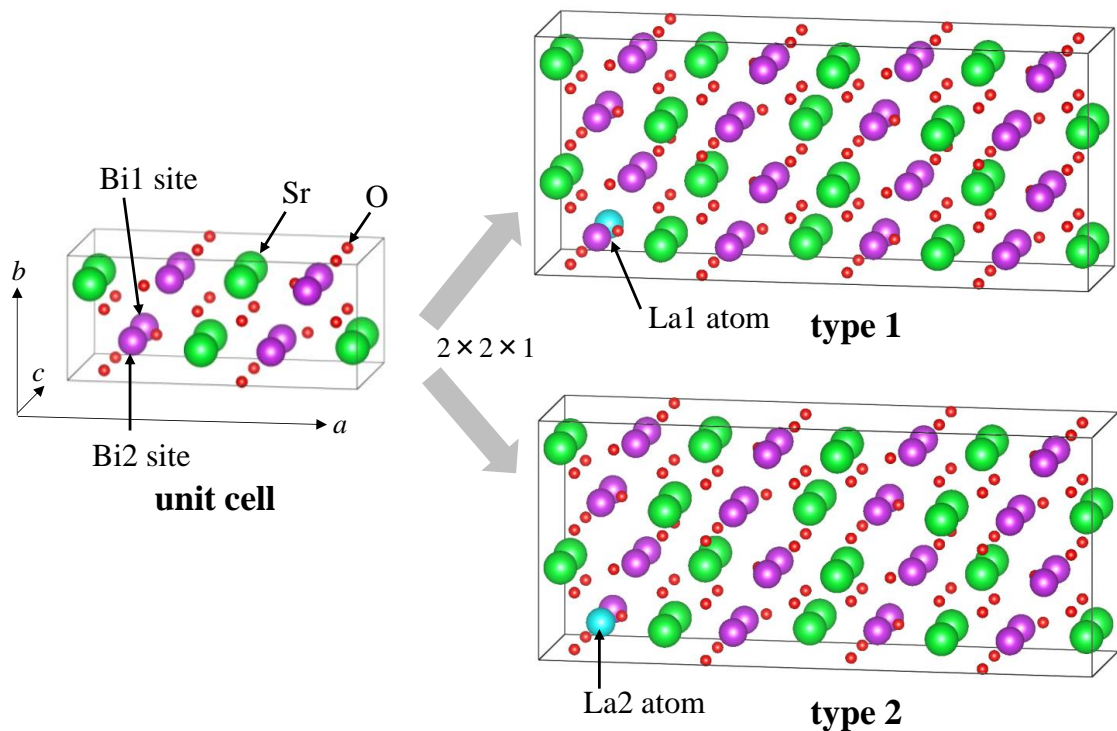
### 3.2.3 スーパーセルの作成と計算条件

Fig. 3-5 に、La をドーピングした  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  結晶として 2 種類のスーパーセル (type 1, type 2) を示す。スーパーセル法は、点欠陥や転位、表面、アモルファスなど結晶の持つ周期性の一部、あるいはすべてが欠落した系を取り扱う際、周期的境界条件が満足されるように大きな単位胞を構築してエネルギーバンド計算を実行する方法である。type 1 と type 2 は、構造最適化された  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  単位格子を各結晶軸方向に  $2 \times 2 \times 1$  倍した後、1 つの Bi 原子を La 原子で置換して作成した。type 1 は Bi1 が La によって、type 2 は Bi2 が La で置換されたものである。どちらのスーパーセルも空間群  $Pm$  (No. 8) として分類され、格子中には、独立な 1 つの La 原子、24 個の Sr 原子 (Sr1 ~ Sr24)、23 個の Bi 原子 (Bi1 ~ Bi23)、44 個の O 原子 (O1 ~ O44) の合計 144 個の原子が含まれている。スーパーセルの詳細な結晶構造データは付録 4 に掲載した。

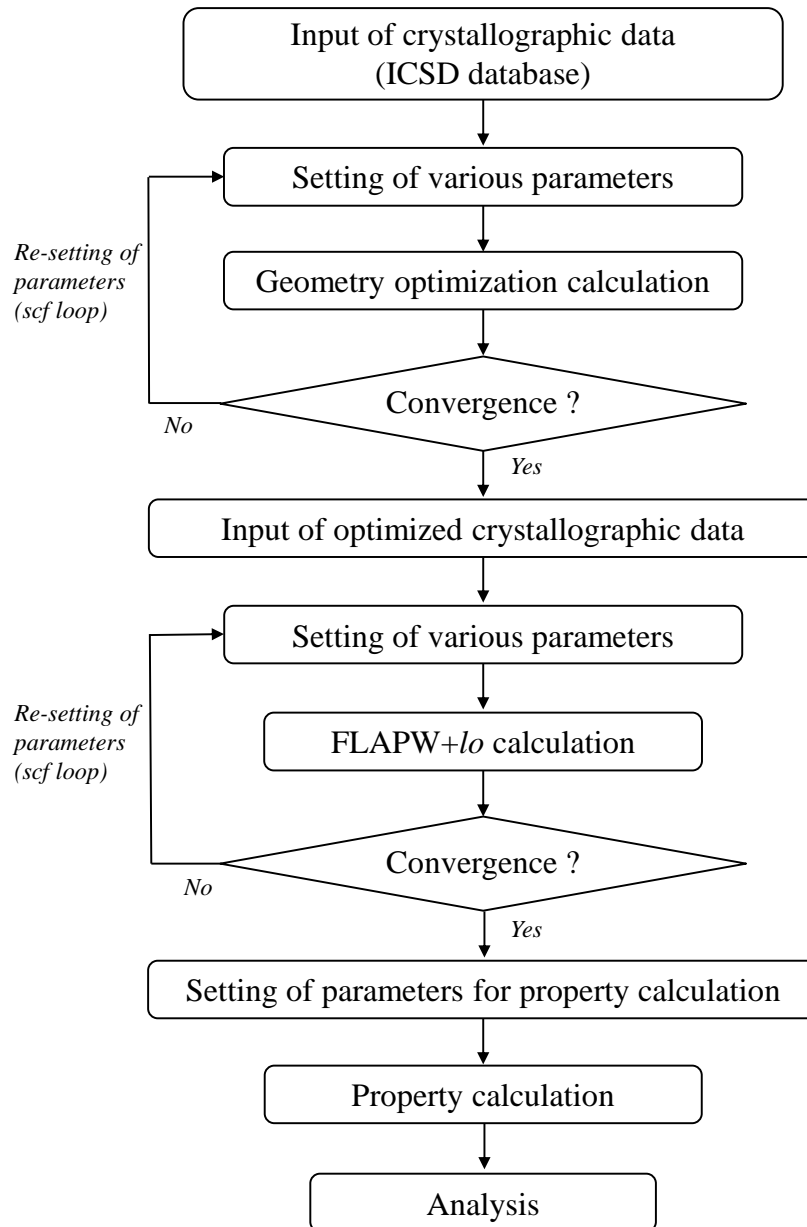
La をドーピングした  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  スーパーセルに関する第一原理バンド計算は、次の 2 段階で行った (Fig. 3-6)。まず、第一原理分子動力学計算プログラム: CASTEP を用いて、スーパーセルの全原子位置を最適化した[12]。構造最適化 (geometry optimization) とは、系の全エネルギーが最小となるように Hellmann-Feynman 力に従って原子位置を変化させて、安定な原子配列を得る方法である (付録 3)。スーパーセルの格子定数は、効率的な最適化計算を可能にするため、単位格子を拡張した値として固定した。各原子の価電子 (Sr:  $4s^2 4p^6 5s^2$ , Bi:  $6s^2 6p^3$ , O:  $2s^2 2p^4$ ) は、Vanderbilt 型の非局所型ウルトラソフト擬ポテンシャル (ultrasoft pseudopotential) を用いて記述した[13]。交換・相関相互作用は GGA 法の枠内で取り扱い、平面波のカットオフエネルギーは 610 eV とした。FBZ の  $k$  点における積分は、Monkhorst-Pack スキームによる  $k$  点グリッド  $1 \times 2 \times 3$  から抽出される 2 点とした[14]。構造最適化 SCF 計算における収束しきい値は、エネルギー:  $5 \times 10^{-6}$  eV/atom, 力:  $1.0 \times 10^{-2}$  eV/Å, 変位:  $5.0 \times 10^{-4}$  Å, 応力:  $2.0 \times 10^{-2}$  GPa と設定した。



次に、構造最適化された原子座標を用いて、エネルギーバンド計算を実施した。スーパーセルの安定性を比較するために、交換・相関相互作用は GGA 法の枠内で取り扱い、MBJ-LDA 法を適用しなかった。なぜなら、GGA 汎関数が、系の全エネルギーを再現するように構築されているのに対して、MBJ 汎関数は系の全エネルギーや構造的な性質を記述できるように設計されていないからである[15-17]。MT 球の半径は、La, Sr, Bi, O 原子に関して各々 1.97, 1.83, 2.06, 1.74 a.u.とし、平面波のカットオフは  $R_{\text{MT}} \times K_{\text{max}} = 6.0$  (平面波数 12355 に相当)、SCF 計算の収束しきい値は、単体格子の場合と同じにした。FBZ の  $k$  点に関する積分では、 $k$  点数が 27 から 68 に増加したときの全エネルギー変化は 0.26 mRy/atom であったため、SCF 計算は十分に収束していると判断して 27 個の  $k$  点を採用した。



**Fig. 3-5** Unitcell and La-doped  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  supercells (type 1 and 2) used in the theoretical calculation. La-doped supercells were constructed in which a Bi1 or a Bi2 atom, respectively, was substituted by a La atom in the expanded  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$   $2 \times 2 \times 1$  cell. La (sky blue), Bi (purple), Sr (green), O (red).

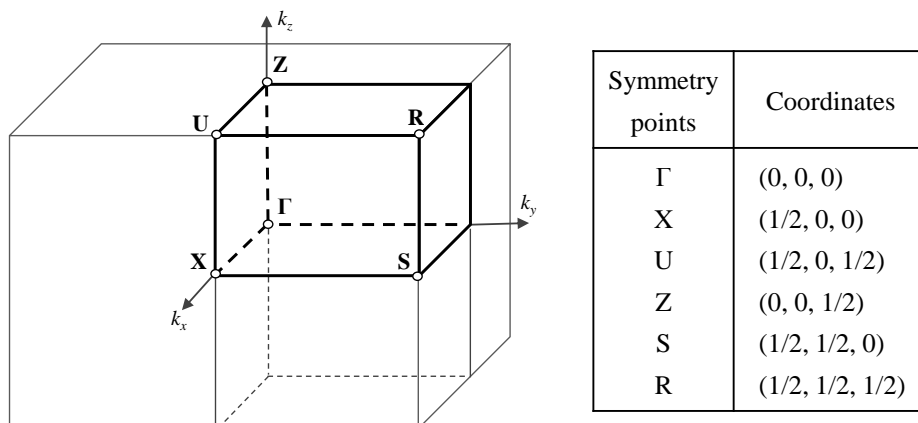


**Fig. 3-6** Flow chart for the geometry optimization and energy band calculations.

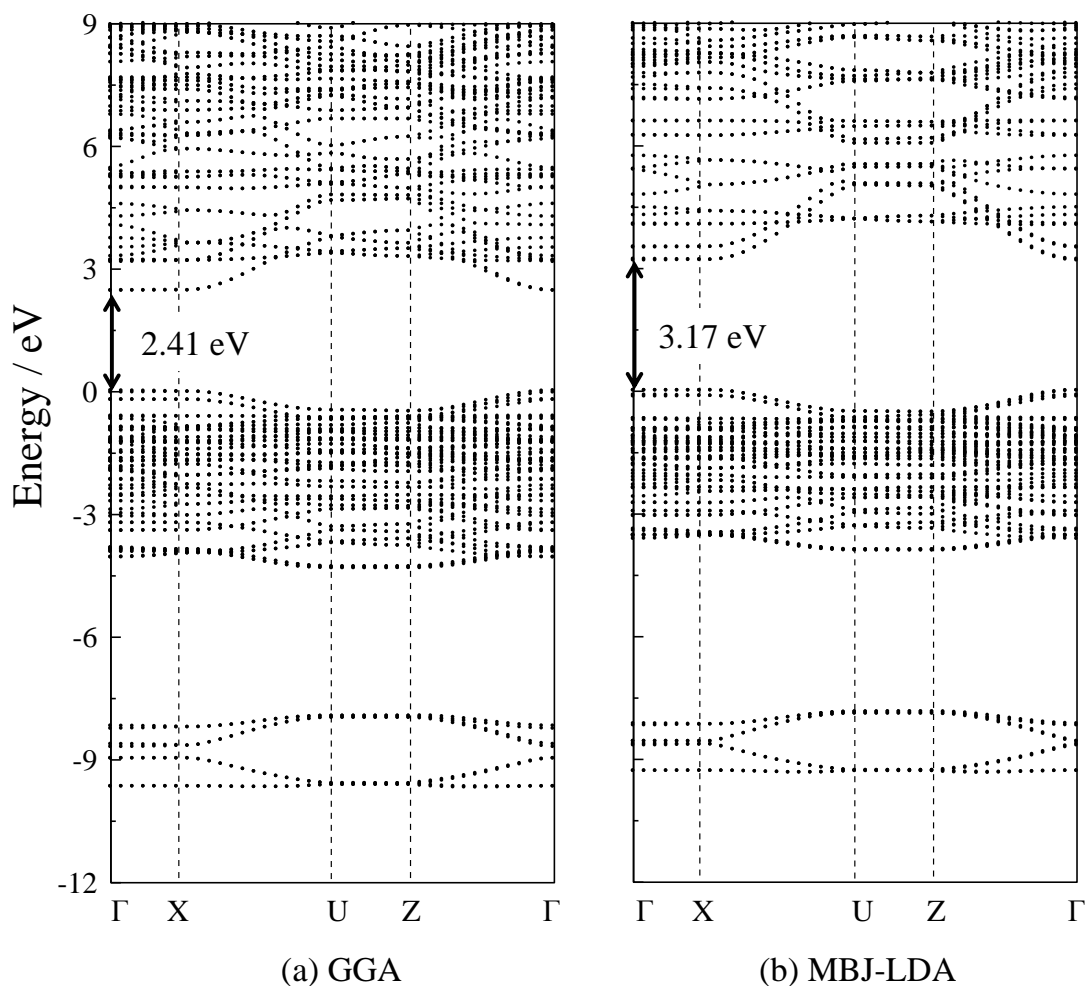
### 3.3 結果及び考察

#### 3.3.1 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ 結晶の電子構造

Fig. 3-7 に FBZ, Fig. 3-8 に GGA 法と MBJ-LDA 法により得られた  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  のエネルギーバンド図を示す. エネルギーバンド図の横軸は, FBZ の対称点同士を結ぶ対称線を表し, 縦軸は Kohn-Sham 方程式を解いて得られるエネルギー値である. 半導体分野の慣例に従い, 価電子帯 (Valence Band, VB) の頂上をエネルギーの原点とした. エネルギーバンド図から, 価電子帯頂上と伝導帯 (Conduction band, CB) の底はどちらも  $\Gamma$  点に位置することがわかり,  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  の価電子帯-伝導帯間の電子遷移 (バンドギャップ吸収) 形式が直接型であることを意味している. これは, 第 2 章で示した UV-vis 測定による解析結果 (Fig. 2-18) から支持される. 一般に直接遷移型では, 光吸収によって電子が価電子帯から伝導帯へ遷移するとき, 電子の波数ベクトルが変化しないため, 効率的に光を吸収することができる. 特に注目される点は, MBJ-LDA 計算では,  $\Gamma$  点におけるエネルギーギャップが 3.17 eV と見積もられることであり, この値は  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  単相に関して得られた実験値 (3.2 eV) とよく一致する. 一方, GGA 法では 2.41 eV となり, 実験値よりも小さな値が得られた. このようなバンドギャップの過小評価は, 「バンドギャップ問題」としてよく知られた現象であり, LDA 法や GGA 法では, 電子交換に関する取り扱いが不完全であるため, 電子が自己相互作用を起こすことに起因する[3, 4]. 通常, 電子間の相互作用は, 全エネルギーに対して相関相互作用 (correlation interaction) < 交換相互作用 (exchange interaction) < 古典的な静電クーロン相互作用 (Coulomb interaction) の順で, 全エネルギーに対する寄与が大きくなる. MBJ 交換ポテンシャルは原子軌道に依存しない柔軟な関数で記述されているため, MBJ-LDA 計算では, 実験値を再現するバンドギャップが得られるものと考えられる. また, Zhong らは, 酸化ビスマスに関してスピン-軌道相互作用を考慮すると, バンドギャップが増大することを報告している[18]. そのため  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  に関しても, 二次の摂動法でスピン-軌道相互作用を取り入れたバンド計算を実施したが, そのバンドギャップは, スピン-



**Fig. 3-7** The first Brillouine zone of  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ .



**Fig. 3-8** Energy band structure of  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  along the symmetry lines of the first Brillouine zone.  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  has a direct band gap at  $\Gamma$ -point.

軌道相互作用によってほとんど変化しないことを確認した。よって以下では、計算効率を高めるために、スピン-軌道相互作用を考慮せずに計算を実行した。

さらに、Fig. 3-8 で注目されることは、価電子帯の頂上 (Valence Band Maximum, VBM) と伝導帯の底 (Conduction Band Minimum, CBM) 付近において、エネルギーバンドが比較的大きく分散していることである。エネルギーバンドの湾曲 (曲率) は、下記のようにキャリアの有効質量 (effective mass)  $m^*$  と関連付けることができる。

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k^2} \quad (3.1)$$

この式は、バンドの曲率が大きいほどキャリアの有効質量が小さいこと、即ち、キャリアの移動度が大きいことを表している。Fig. 3-9 に示すように、 $\Gamma \rightarrow Z$  方向のエネルギーバンドに対して放物線フィッティング法により、ホールと電子の有効質量を見積もった。その結果を Table 3-3 に示す。MBJ-LDA 計算では、VBM におけるホールの有効質量は  $0.22 m_0$ 、CBM における電子の有効質量は  $0.56 m_0$  と算出された (ここで、 $m_0$  は自由電子の静止質量  $9.1093826 \times 10^{-31}$  kg)。これは、 $\text{CaBi}_2\text{O}_4$  や  $\text{InTaO}_4$  のような代表的な可視光応答型光触媒において、ホールの有効質量が非常に大きいことと対照的である [19, 20]。

また、Table 3-3 に示すように、MBJ-LDA 法で得られた有効質量の値は、GGA 法から得られる値とほとんど変わらなかった。この結果は、Kim らによって報告された

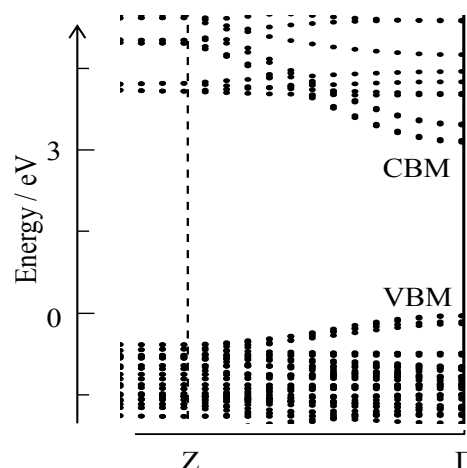


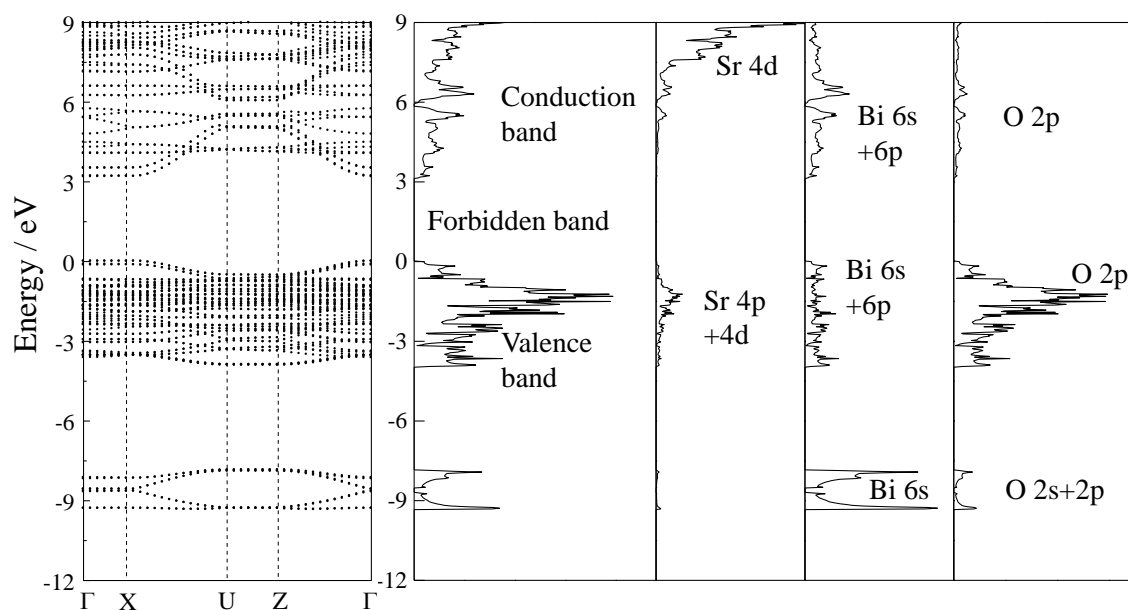
Fig. 3-9 Energy band dispersion of  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  near the VBM and CBM between Z and  $\Gamma$  points calculated by MBJ-LDA method.

Table 3-3 Theoretical effective mass of  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  crystal.

Calculation method	Effective mass / $m_0$	
	VBM	CBM
GGA	0.22	0.58
MBJ-LDA	0.22	0.56

傾向と対照的である[21]. 彼らは,  $\Gamma$  点に最小ギャップを持つ直接遷移型 III-V 系化合物半導体 (InP, InAs, InSb, GaAs, GaSb) に MBJ-LDA 法を適用し, キャリアの有効質量を計算した. その結果, III-V 系化合物の有効質量は, GGA 計算では実験値よりも小さく, MBJ-LDA 計算では逆に過大評価される傾向を示した. 一般に, III-V 系化合物半導体のエネルギーバンド分散は, 価電子帯を構成するアニオンの p バンドと伝導帯を構成するカチオンの s バンド間の相互作用によって支配されている[22, 23]. Kim らは, MBJ-LDA 法において有効質量が過大評価される理由として, 非局所的な交換相互作用が十分に考慮されていないことを指摘した. つまり, MBJ-LDA 法では, アニオンの p 軌道とカチオンの s 軌道間の飛び移り積分 (ホッピング積分) が正確に記述されていないことが原因であり, そのため GGA 法による見積もりとは異なると Kim らは考察している. 一方,  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  のような Bi 系酸化物のバンドギャップは, O 2p 軌道と Bi 6s 軌道間の混成によって支配されている[24]. Bi 系化合物では, Bi 6s 電子が VBM 近傍に局在化して, アニオンの電子と強く反発するため, VBM 付近では O 2p 軌道と Bi 6s 軌道間の相互作用が弱まると考えられる. つまり,  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  では, III-V 系化合物半導体に比べて, 非局所的な相互作用が小さいことが予想される. 以上の考察から, MBJ-LDA 法と GGA 法で算出される  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  の有効質量は, 互いに類似するものと考えられる.

次に、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  の状態密度 (DOS) を計算した。DOS は、単位エネルギー当たりの量子状態の数 (あるエネルギーを持つ電子が何個存在するか) を表しており、**Fig. 3-10** に示すようにエネルギーバンド図と対応し、化学結合状態について知見を与える。



**Fig. 3-10** Relationship between energy band structure and density of states (DOS) of  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  crystal calculated by MBJ-LDA method.

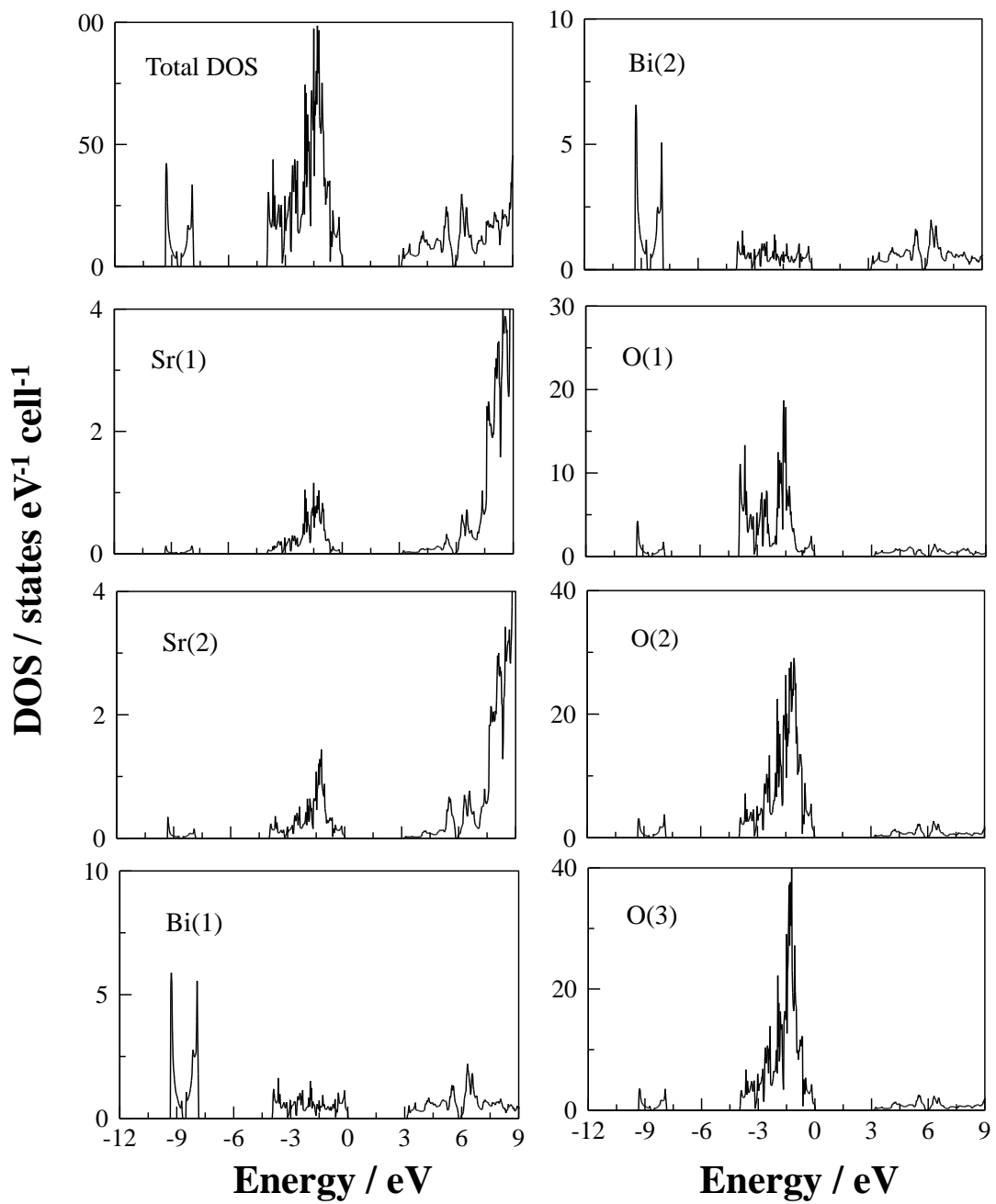
**Fig. 3-11** に、MBJ-LDA 計算で得られた  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  の全状態密度 (Total DOS, TDOS) と原子ごとの部分状態密度 (Partial DOS, PDOS) を示す。**Table 3-4** から明らかのように、Bi1 と Bi2 は酸素原子との結合距離や配位数が互いに似ているため、両者の DOS 曲線の形状も類似している。一方、Sr1 と Sr2 の配位数は各々7 と 6 であり、Sr1 は近接配位圏に O1 を持つが、Sr2 には配位していない。このような配位環境の違いのため、Sr1 と Sr2 の DOS 曲線の形状は互いに異なっている。同様の理由により、O1 の DOS 曲線は、O2 や O3 の場合とは形状が異なると思われる。

$\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  の化学結合についてより詳細な情報を得るために、原子軌道ごとの PDOS を調べた (Fig. 3-12). DOS のエネルギー位置の重なりを比較することによって、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  の伝導帯は、主に Bi 6p, Sr 4d 及び O 2p 軌道から主に成り立っていることがわかった. 一方、価電子帯は、 $-9.3 \sim -7.8 \text{ eV}$  (下部価電子帯) と  $-4.0 \sim 0 \text{ eV}$  (上部価電子帯) の 2 つの領域に分けることができ、前者のエネルギー領域では Bi 6s 軌道が支配的であり、O 2s, 2p 軌道との混成が認められた. これに対して、後者では O 2p 軌道が主成分であり、O 2p 軌道と Bi 6s, 6p 軌道の間に混成が確認された. Fig. 3-12 において興味深いことは、VBM 付近に Bi 6s 軌道が局在化していることである. この局在化は、Bi 6s 電子の不活性電子対効果と呼ばれている[25].

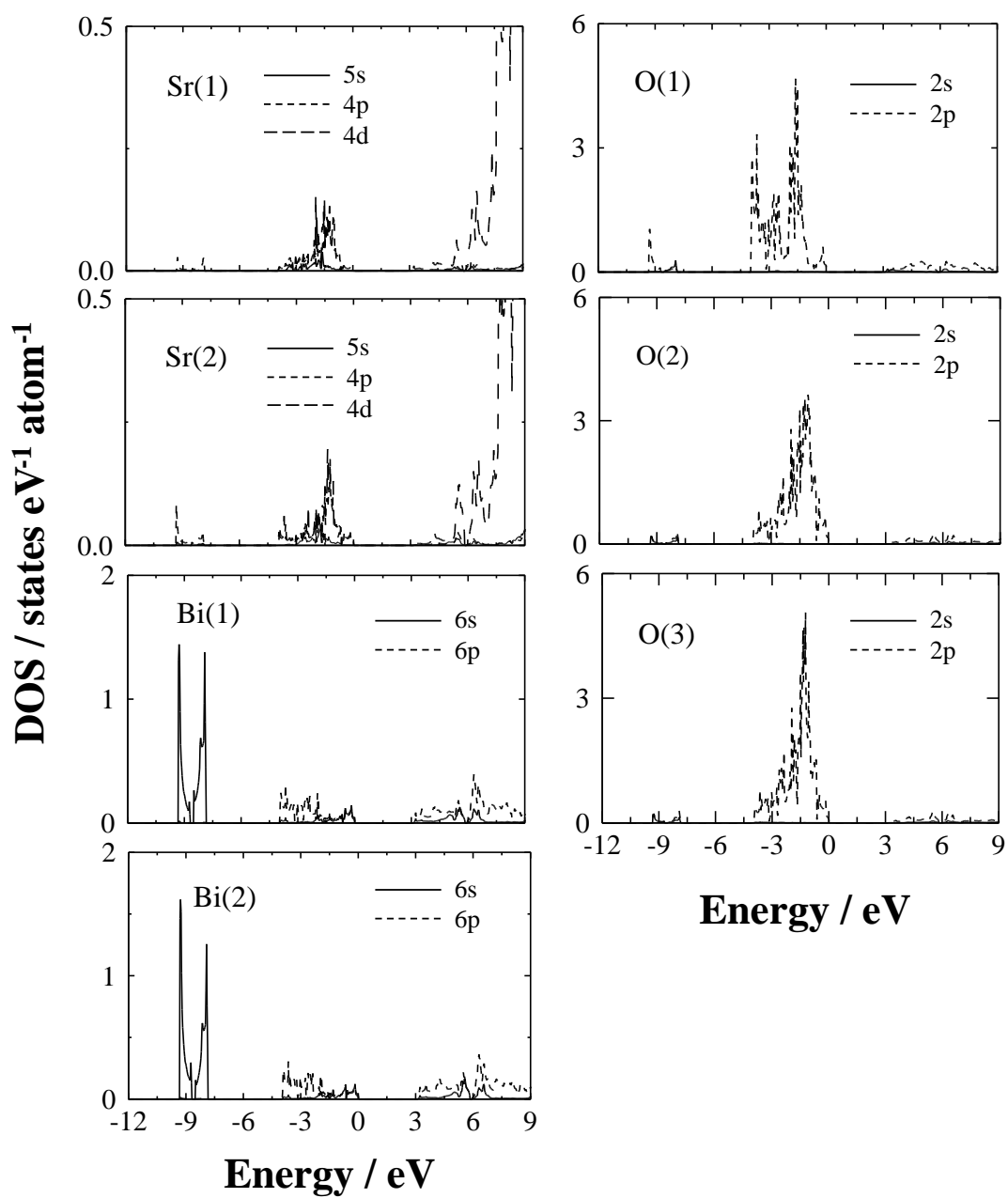
**Table 3-4** Atomic distances of Bi–O and Sr–O in  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  crystal.

Atom	Distance / nm	Coordination number
Bi1 – O2 (×2) Bi1 – O1	2.0301 2.0950	3
Bi2 – O3 (×2) Bi2 – O1	2.0288 2.1329	3
Sr1 – O3 (×2) Sr1 – O2 (×2) Sr1 – O2 (×2) Sr1 – O1	2.5172 2.6119 2.6436 2.7268	7
Sr2 – O2 (×2) Sr2 – O3 (×2) Sr2 – O3 (×2)	2.4592 2.5539 2.5706	6





**Fig. 3-11** TDOS of  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  crystal and partial DOS for the constitute atoms calculated by MBJ-LDA method.

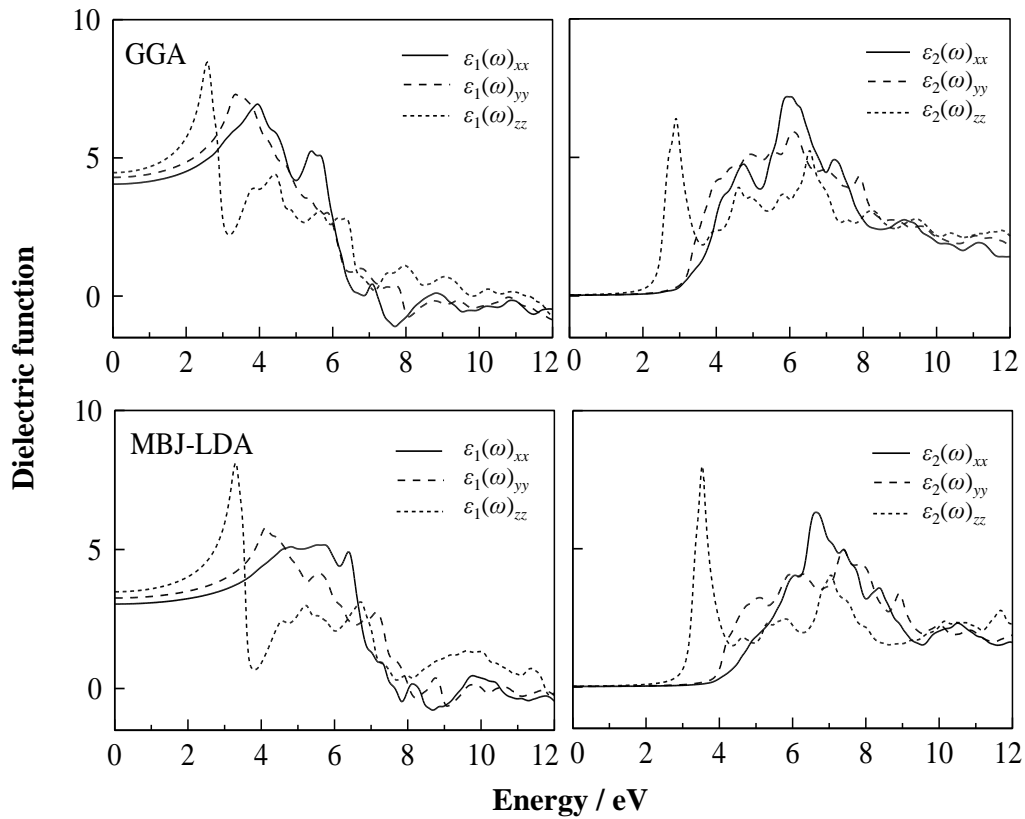


**Fig. 3-12** PDOS of each atomic orbital of Sr, Bi and O atoms in  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  crystal calculated by MBJ-LDA method.

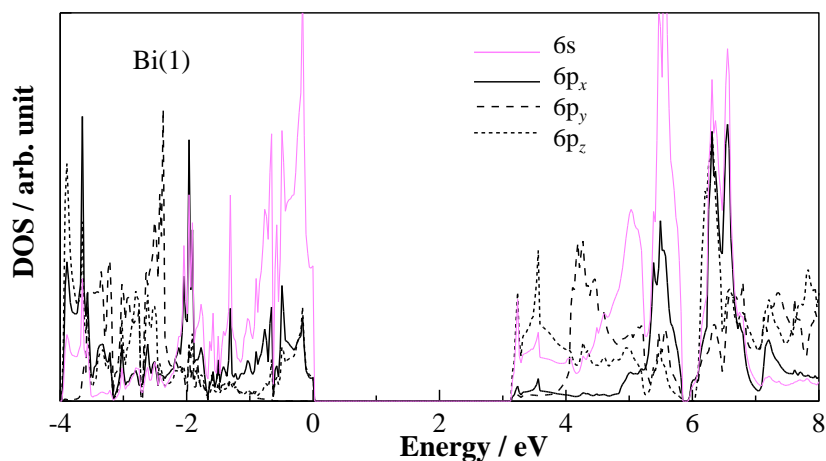
次に、GGA法とMBJ-LDA法から $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ の複素誘電関数の実数部 $\epsilon_1(\omega)$ と虚数部 $\epsilon_2(\omega)$ を求めた(Fig. 3-13). GGA法の枠内で光学的性質を議論するには、実験的なエネルギーギャップ値を再現するようにscissor operatorと呼ばれるパラメータを用いて、伝導帯を高エネルギー側へシフトさせる必要がある. しかしながら、バンドギャップにrigidなシフトを加味しても、GGA法がバンドギャップを過小評価するという本質的な問題は解決されない. これに対してMBJ-LDA法では、scissor operatorを使用しなくても、実験で得られるバンドギャップを理論的に再現できるので、価電子帯から伝導帯にわたる電子構造に基づいて光学的性質をより正しく評価することが可能である.

$\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ 結晶は斜方晶構造を持つため、 $\epsilon_1(\omega)$ と $\epsilon_2(\omega)$ を構成するテンソル成分は、3つの対角成分 $xx$ ,  $yy$ ,  $zz$ のみがゼロとはならない.  $\omega \rightarrow 0$ の時の実数部 $\epsilon_1(\omega)$ は、理論的な屈折率に対応する. 3つの対角成分の算術平均を取ると、理論屈折率は1.96という値が得られた. 但し、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ に関して屈折率の実験値は、まだ報告されていない. 虚数部 $\epsilon_2(\omega)$ は、価電子帯-伝導帯間の電子遷移と密接に関連する. DOSとの比較から、 $\epsilon_2(\omega)$ で観察される各ピークは、主にO 2p VB-Bi 6p CB間またはBi 6s VB-Bi 6p CB間の電子遷移に帰属することができる. 特に注目されることは、4.0 eV以下のエネルギー領域では $z$ 成分に関してのみ、強い吸収ピークが観察されることである. これは、価電子帯-伝導帯間で双極子モーメントが $z$ 方向の異方性を持つことを示している.

双極子モーメントの異方性に関する詳細な情報を得るために、Bi1原子の $6p_x$ ,  $6p_y$ ,  $6p_z$ 軌道のPDOSを計算した. その結果を6s軌道のPDOSと合わせてFig. 3-14に示す. 図から明らかなように、 $p_x$ 軌道や $p_y$ 軌道と比較して、 $p_z$ 軌道が伝導帯底付近では大きなDOSを持つ. 即ち、Bi 6p軌道は $z$ 方向に高い異方性を持っている. 一方、価電子帯の頂上付近には、不活性電子対効果によりBi 6s軌道が局在化している. したがって、 $\epsilon_2(\omega)$ の4.0 eV以下のエネルギー領域のピークには、価電子帯頂上のBi 6s軌道から伝導帯底のBi  $6p_z$ 軌道への電子遷移が強く関与しているものと考えられる.



**Fig. 3-13** Real part and imaginary part of the theoretical dielectric function for  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  crystal. The solid, broken, and dotted lines represent the dielectric function along the direction of  $xx$ ,  $yy$ , and  $zz$  respectively.

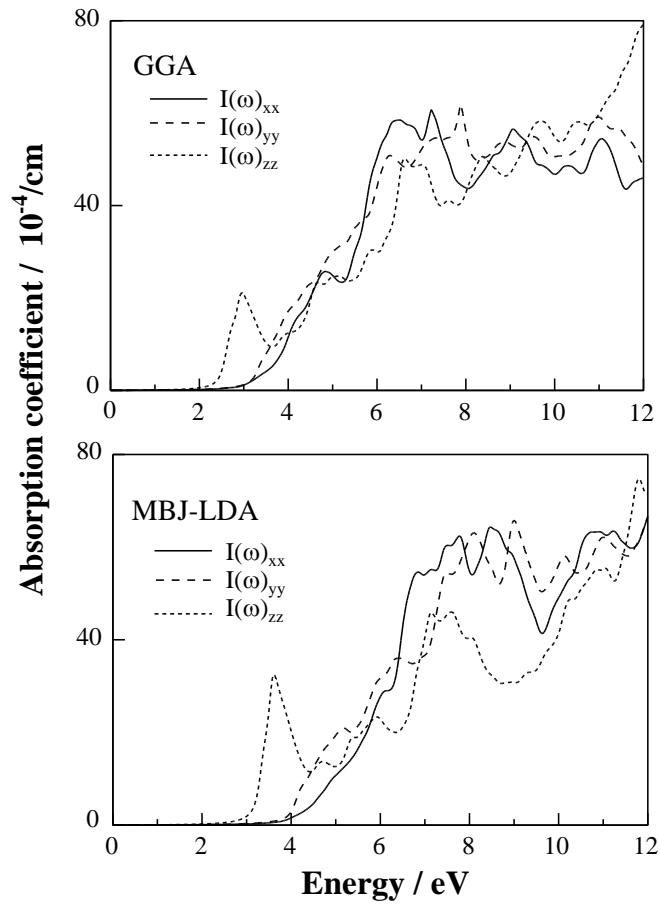


**Fig. 3-14** PDOS for  $6s$ ,  $6p_x$ ,  $6p_y$ , and  $6p_z$  orbitals of Bi1 atoms in  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  crystal calculated by MBJ-LDA method.

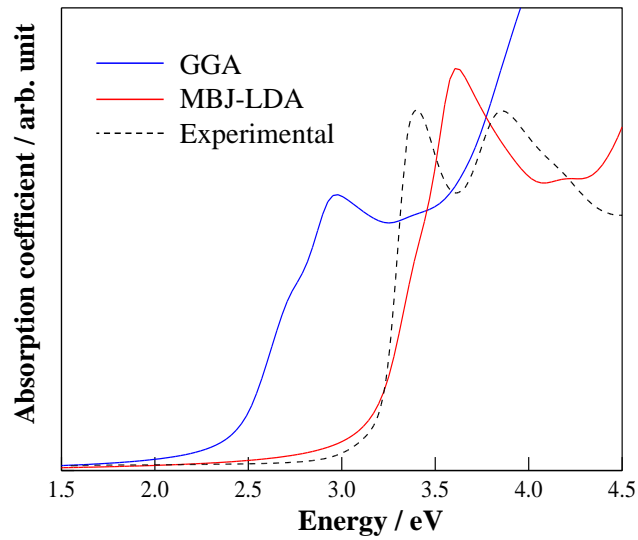
さらに、複素誘電関数と次式を用いて  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  の吸収係数  $I(\omega)$  を求めた[9].

$$I(\omega) = \frac{\sqrt{2}\omega}{c} \left\{ \sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} - \varepsilon_1(\omega) \right\}^{1/2} \quad (3.2)$$

ここで  $c_0$  は真空中の光速度である. **Fig. 3-15** に, GGA 法と MBJ-LDA 法により計算された  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  の吸収係数を示す.  $I_{xx}(\omega)$ ,  $I_{yy}(\omega)$  及び  $I_{zz}(\omega)$  は, 複素誘電関数の 3 つのテンソル成分に対応している. DOS との比較から, 7.0 eV 以下のエネルギー領域で観察される幾つかのピークは, O 2p VB–Bi 6p CB 間または Bi 6s VB–Bi 6p CB 間の電子遷移に由来すると考えられる. 但し,  $\varepsilon_2(\omega)$  の各ピークは単一のバンド間遷移に対応するものではなく, 多くの直接あるいは間接遷移が関与していることに注意しなければならない. 3.0 ~ 3.5 eV 付近の特徴的な吸収ピークは,  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  が 3.2 eV のバンドギャップを持つことから判断して, その光吸収特性を支配していると考えられる.  $I_{xx}(\omega)$ ,  $I_{yy}(\omega)$  及び  $I_{zz}(\omega)$  の算術平均をとり, 実験データとともに **Fig. 3-16** に示す. 図から明らかなように, MBJ-LDA 法で計算された吸収スペクトルは, GGA 法の場合よりも, より正確に実験結果を再現していることがわかる. したがって MBJ-LDA 計算は, 光学的性質の理論的予測や実験結果の詳細な解析において有効な手法であると考えられる.



**Fig. 3-15** The calculated absorption coefficient  $I(\omega)$  for  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  crystal. Here, the solid, broken, and dotted lines represent the contribution of  $xx$ ,  $yy$ , and  $zz$ , respectively.



**Fig. 3-16** The estimated absorption coefficient of  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  crystal. The dotted line represents as experimentally obtained one of  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  single phase.

### 3.3.2 スーパーセルの安定性と電子構造

固体電子論の立場から  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  に対する La の添加効果を明らかにするために、La をドーピングした  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  スーパーセルを作成し、第一原理バンド計算を実施した。最初に、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  の Bi1 及び Bi2 サイトにおける La の安定性について比較した。宿主結晶中における不純物原子の安定性は、原子の化学ポテンシャルの関数として、不純物原子の導入エネルギー（形成エネルギー）を評価する手法が広く用いられている[26]。Bi サイトへの La 導入による欠陥形成エネルギー  $E^f$  は、次式で定義される。

$$E^f[\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5:\text{La}] = E_{\text{tot}}[\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5:\text{La}] - E_{\text{tot}}[\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5 \text{ bulk}] - \mu_{\text{La}} + \mu_{\text{Bi}} \quad (3.3)$$

ここで、右辺の第一項は La を含む系の全エネルギー、第二項は  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  の全エネルギー（スーパーセルの大きさを考慮して単位格子の 4 倍）、 $\mu_{\text{La}}$  と  $\mu_{\text{Bi}}$  は La 及び Bi の化学ポテンシャルである。化学ポテンシャルには、それぞれ金属ランタンと金属ビスマスに関する 1 原子当たりのエネルギーを用いた。type 1 と type 2 の欠陥形成エネルギーの差は、約 3.8 meV と非常に小さかった。そのため、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  中への La 導入では、Bi1 サイトと Bi2 サイトのどちらかが優先的に La 原子と置換されることはないと考えられる。

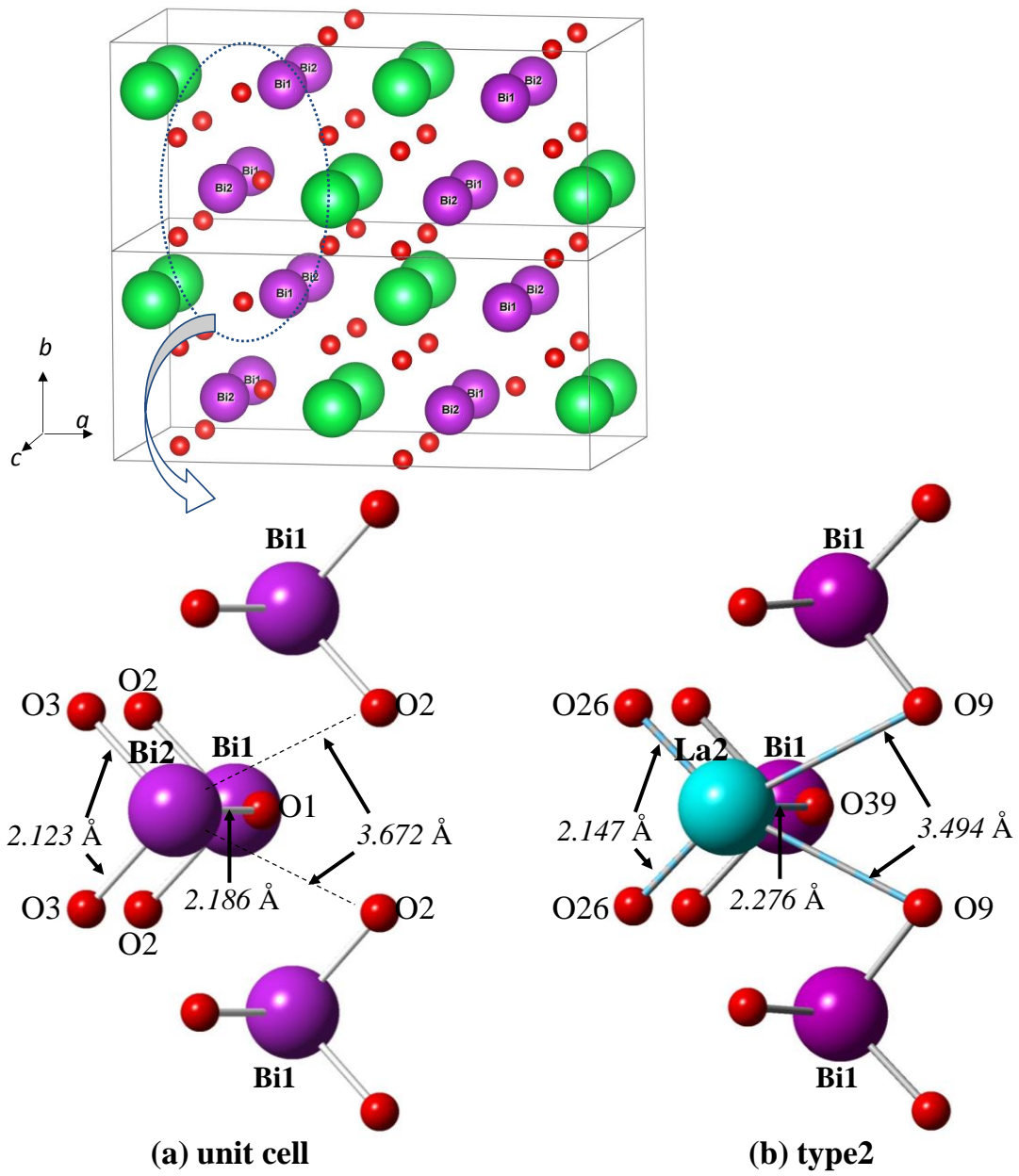
Table 3-5 に、第一原理分子動力学計算によって最適化された La ドープ  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  スーパーセルに関する原子間距離をまとめた（ここでは、構造最適化された単位格子の格子定数と原子座標を用いたため、Table 3-4 とは値が多少異なっている。詳細な構造データは付録 4 の Table A-2 を参照）。Fig. 3-17 に、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  単位格子における Bi2 サイトの周囲と、スーパーセル type 2 における La2 周囲の配位環境を比較した。第 2 章で述べたように、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  結晶の Bi 原子は、3 つの最近接酸素原子によって配位されている。このような Bi の小さな配位数は、 $6s^2$  孤立電子対が Bi-O 多面体の隙間へ大きく張り出し、Bi を取り囲む O 原子の電子と強く反発することに由来する。それと同時に、Bi 原子が多面体の中心から変位するため、Bi-O 多面体は大きく歪んだ構造をとる。これに対して、スーパーセル中の La を中心とした局所領域では、La に配位する酸素原子数が 3 から 5

に増加することが CASTEP 計算から明らかとなった.  $\text{La}^{3+}$ は,  $\text{Bi}^{3+}$ と類似したイオン半径を持つが, 孤立電子対を持っていない.  $\text{Bi}$  の場合と比較して,  $\text{La}$  の周囲では酸素原子との反発が弱いので, より多くの酸素原子が  $\text{La}$  に配位する. その結果,  $\text{La}$  を中心とした  $\text{La-O}$  多面体は,  $\text{Bi-O}$  多面体よりもより対称的になる. つまり,  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  結晶における  $\text{Bi}$  サイトへの  $\text{La}$  原子の置換は,  $\text{Bi-O}$  多面体の局所的歪みを緩和させる効果があると考えられる.

**Table 3-4** Calculated bond distances of  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  and  $\text{La}$ -doped  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  by CASTEP.

Unit cell	Distance / Å	Supercell	Distance / Å
Bi1 - O2 (×2)	2.119	La1 - O17 (×2)	2.141
Bi1 - O1	2.197	La1 - O39	2.299
Bi1 - Sr1	3.654	La1 - O26 (×2)	3.514
Bi1 - Bi2 (×2)	3.657	La1 - Bi6 (×2)	3.647
Bi1 - O3 (×2)	3.691	La1 - Sr15	3.689
Bi2 - O3 (×2)	2.123	La2 - O26 (×2)	2.147
Bi2 - O1	2.186	La2 - O39	2.276
Bi2 - Sr2	3.543	La2 - O9 (×2)	3.494
Bi1 - Bi2 (×2)	3.657	La2 - Sr12	3.585
Bi2 - O2 (×2)	3.672	La2 - Bi3 (×2)	3.653

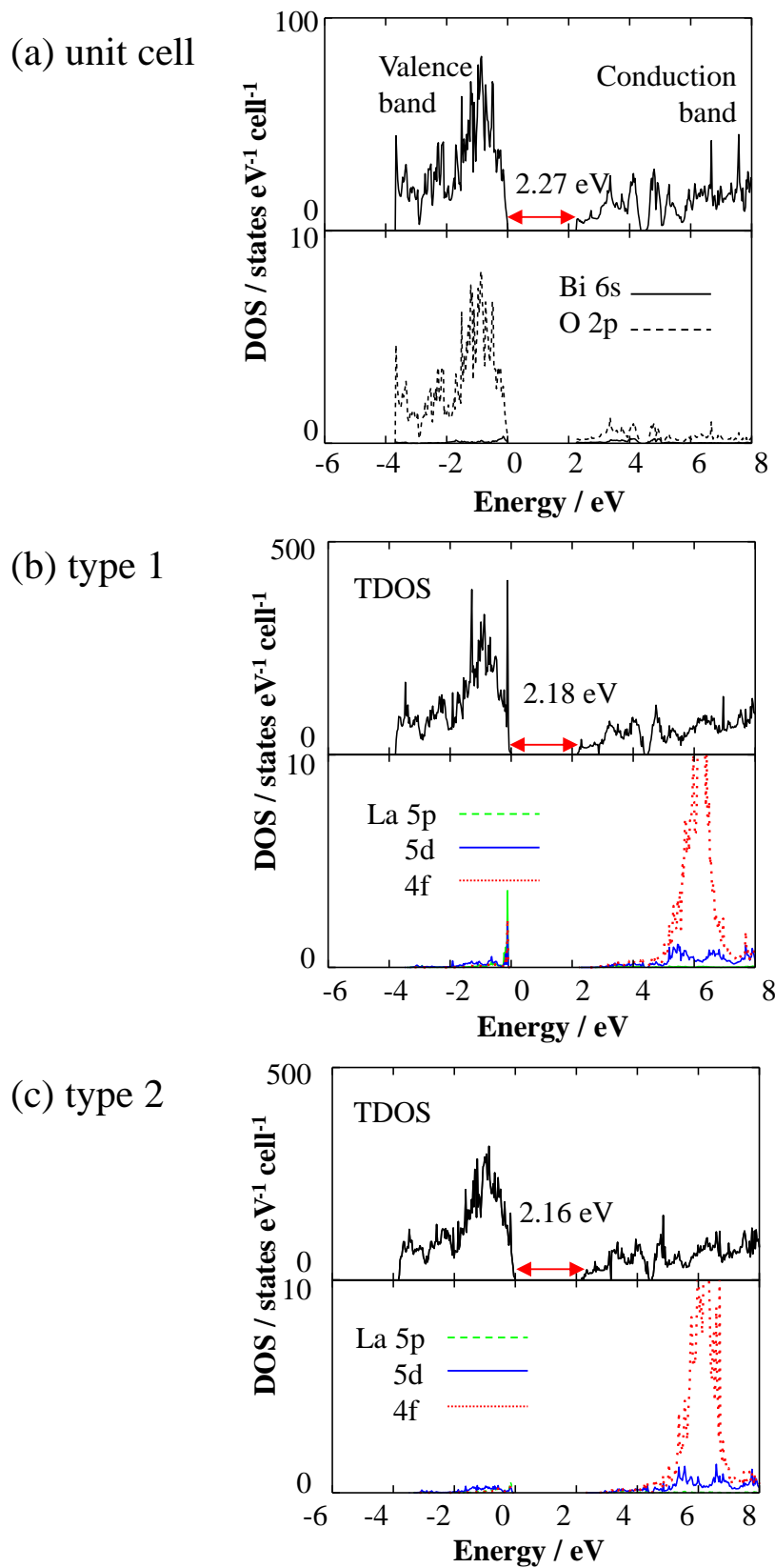




**Fig. 3-17** Coordination environment of Bi atom in  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  unit cell (a) and La atom in supercell type 2 (b) used in the theoretical calculation.

次に、La をドーピングした  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  スーパーセルの DOS を GGA 法の枠内で求めた。松嶋らは、ルチル、アナターゼ、及びブルッカイト型構造を持つ酸化チタンに関して、GGA 法を用いて第一原理バンド計算を実施した。その結果、GGA 法で得られるバンドギャップが実験値よりも小さいにも関わらず、3 種類の酸化チタンに関するバンドギャップの序列は、理論値と実験値のどちらの場合も、ブルッカイト > アナターゼ > ルチルの順であると報告している[27]。したがって、本計算対象である unit cell, type 1, type 2 についても、定性的には GGA 法の枠内でバンドギャップを比較することができると考えられる。Fig. 3-18 に、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  単位格子と La-doped  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  スーパーセルに関する TDOS 及び La 原子の PDOS を示す。前節で述べたように、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  の価電子帯と伝導帯は、主に O 2p 軌道と Bi 6s, 6p 軌道から形成されている。DOS の比較から、Bi を La で置換しても、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  の価電子帯や伝導帯の形状はほとんど変化しなかったが、ここで特に注目される点は、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  の理論的バンドギャップが、La をドーピングすると約 0.1 eV 減少したことである。バンドギャップは物質固有の物理量であり、La ドーピング量が約 3 atom% と小さいにも関わらず、La ドーピングによって理論的バンドギャップ値が減少するという傾向は興味深い。実際に、La を添加すると  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  の吸収端がレッドシフトし、光学バンドギャップが減少することが第 2 章の UV-vis 測定で確認されている (Fig. 2-30)。

$\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  のバンドギャップが減少する理由として、Bi-O 多面体とドーピングされた La の周囲では局所的な配位構造が異なっていることが考えられる。すでに述べたように、Bi は孤立電子対を持つため、Bi を取り囲む O 原子はその電子対と強く反発する。一方、 $\text{La}^{3+}$  は孤立電子対を持っていないので、La に配位する酸素原子数が Bi の場合よりも増加する。このような理由のために、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  のバンドギャップが La ドーピングによって減少するものと考えられる。



**Fig. 3-18** TDOS of unit cell (a) and supercell type 1 (b) and type 2 (c).

### 3.3.3 電子構造と光触媒機能の関係

第一原理エネルギーバンド計算から、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  では価電子帯から伝導帯へ電子が直接遷移できること、光励起された電子とホールの有効質量は小さいことが示された (Fig. 3-19). 光励起キャリアの寿命が非常に短いことを考慮すると、光触媒の性能を高めるためには、キャリアの再結合を抑制する機構の存在が重要と考えられる. Kohno らは、 $\text{LiInO}_2$ ,  $\text{NaInO}_2$ ,  $\text{Sr}_{0.93}\text{Ba}_{0.07}\text{In}_2\text{O}_4$  及び  $\text{SrIn}_2\text{O}_4$  に関する光触媒活性を比較し、配位多面体の歪みが大きいほど高い触媒活性が得られることを明らかにした[28]. 彼らは、歪んだ配位多面体中には電気双極子モーメントが発生し、この内部電場によって光励起された電子とホールが効率的に分離されることを指摘した. Fig. 3-2 に示したように、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  結晶は歪んだ Bi-O 多面体が連結した構造を基本としており、その隙間に Sr が挿入された結晶構造を持つ. したがって、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  中の Bi-O 多面体中にも内部電場が存在し、光励起された電子とホールの再結合を抑制していることが期待される. 但し、La をドープした際に起こる局所的な歪みの緩和が、内部電場に対してどの程度影響を与えるかについては、現段階では明らかになっていない.

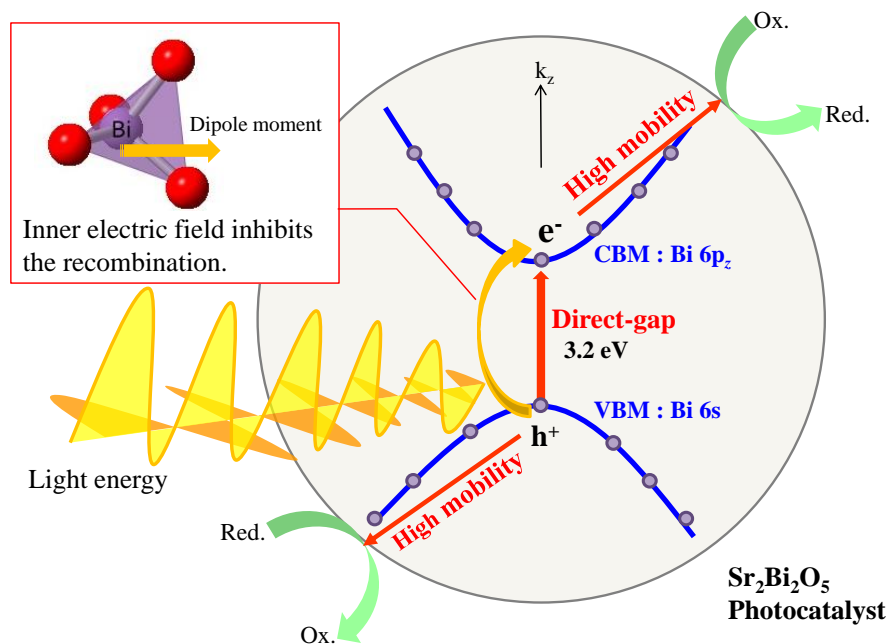


Fig. 3-19 Features of  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  photocatalyst based on energy band structure.

### 3.4 本章のまとめ

本章では、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  の固体電子構造を明らかにするために、MBJ-LDA 法及び GGA 法に基づく第一原理エネルギーバンド計算を実施した。MBJ-LDA 法では、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  のバンドギャップが 3.17 eV と求まり、実験結果と合致すること、価電子帯-伝導帯間の電子遷移形式は直接型で  $\Gamma$  点に最小ギャップがあることがわかった。価電子帯頂上及び伝導帯の底では、エネルギーバンドが比較的大きく分散しており、光励起されたキャリアが小さな有効質量を持つことが予測された。状態密度の比較から、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  の価電子帯と伝導帯は、主に O 2p 軌道と Bi 6s, 6p 軌道から形成されていることがわかった。MBJ-LDA 法は、バンドギャップだけでなく、光学的性質も精度よく再現することがわかった。複素誘電関数による光学吸収の解析では、4.0 eV 以下のエネルギー領域において  $z$  方向の異方性が現れた。原子軌道に関する状態密度計算から、 $z$  方向の光学吸収には Bi 6s-Bi 6p<sub>z</sub> 間の電子遷移が深く関与することが明らかとなった。さらに、MBJ-LDA 法から予測される光学吸収スペクトルは、実験で得られたスペクトルを精度よく再現することがわかった。

La をドーピングした  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  スーパーセルに関する第一原理分子動力学計算では、Bi よりも La に配位する酸素原子数が多いことがわかった。さらに、La をドーピングすると、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  のバンドギャップがわずかに減少する傾向が GGA 法に基づく第一原理バンド計算から確認され、UV-vis 測定結果と類似の傾向を示した。このようなバンドギャップの減少は、La 添加によって  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  結晶中の Bi-O 多面体の歪みが緩和されることが原因であると考えられる。

## 参考文献

- [1] Z. Shan, Y. Xia, Y. Yang, H. Ding, F. Huang, *Mater. Lett.*, **63**, 75 (2009).
- [2] Y. Obukuro, H. Nakamura, K. Obata, S. Matsushima, M. Arai, K. Kobayashi, *J. Phys. Chem. Solids*, **72**, 1477-1481 (2011).
- [3] L.J. Sham, M. Schluter, *Phys. Rev. B*, **32**, 3883 (1985).
- [4] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.*, **140**, A1133 (1965).
- [5] F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.*, **102**, 226401 (2009).
- [6] A.D. Becke, E.R. Johnson, *J. Chem. Phys.*, **124**, 221101 (2006).
- [7] J.F. Vente, R.B. Helmholtz, D.J.W. Ijdo, *Acta Crystallogr. C*, **48**, 1380 (1992).
- [8] C.C. Torardi, J.B. Parise, A. Santoro, C.J. Rawn, R.S. Roth, B.P. Burton, *J. Solid State Chem.*, **93**, 228 (1991).
- [9] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (K. Schwarz, Techn. Universitat Wien, Austria), (2001). ISBN 3-9501031-1-2.
- [10] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865 (1996), *ibid*, **78**, 1396 (1997).
- [11] C. Ambrosch-Draxl, J. Sofo, *Comput. Phys. Commun.*, **175**, 1 (2006).
- [12] V. Milman, B. Winkler, J. A. White, C. J. Pickard, M. C. Payne, E. V. Akhmatkaya, R.H. Nobes, *Int. J. Quantum Chem.*, **77**, 895 (2000).
- [13] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B*, **41**, 7892 (1990).
- [14] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B*, **13**, 5188 (1976).
- [15] T. Ohto, A. Nojima, K. Yamashita, H. Nakamura, *Phys. Rev. B*, **82**, 155415 (2010).
- [16] D.J. Singh, G. Vaitheeswaran, V. Kanchana, *Phys. Rev. B*, **83**, 165117 (2011).
- [17] D. Waroquiers, A. Lherbier, A. Miglio, M. Stankovski, S. Poncé, M. J.T. Oliveira, M. Giantomassi, G.M. Rignanese, X. Gonze, *Phys. Rev. B*, **87**, 075121 (2013).
- [18] G. Zhong, Y. Wang, Z. Dai, J. Wang, Z. Zeng, *Phys. Status Solidi B*, **246**, 97 (2009).

- [19] H. Nakamura, S. Ishii, K. Yamada, S. Matsushima, M. Arai, K. Kobayashi, *Mater. Chem. Phys.*, **121**, 385 (2010).
- [20] S. Matsushima, H. Nakamura, M. Arai, K. Kobayashi, *Chem. Lett.*, **32**, 64 (2003).
- [21] Y.S. Kim, M. Marsman, G. Kresse, F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. B*, **82**, 205212 (2010).
- [22] D.J. Chadi, M.L. Cohen, *Phys. Status Solidi B*, **68**, 405 (1975).
- [23] D.N. Talwar, C.S. Ting, *Phys. Rev. B*, **25**, 2660 (1982).
- [24] H. Nakamura, Y. Obukuro, K. Obata, S. Matsushima, M. Arai, K. Kobayashi, *J. Phys. Chem. Solids*, **74**, 25 (2013).
- [25] A.F. Wells, "Structural Inorganic Chemistry", Clarendon Press, Oxford (1984).
- [26] S.B. Zhang, J.E. Northrup, *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 2339 (1991).
- [27] S. Matsushima, K. Obata, H. Yamane, K. Yamada, H. Nakamura, M. Arai, K. Kobayashi, *Electrochem.*, **72**, 694 (2004).
- [28] M. Kohno, S. Ogura, K. Sato, Y. Inoue, *Chem. Phys. Lett.*, **267**, 72 (1997).

## 第 4 章 $\text{Ag}_6\text{M}_2\text{O}_7$ ( $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$ )系複合酸化物に関する固体電子構造解析

### 4.1 緒言

第 3 章では、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  に関する第一原理エネルギーバンド計算を行った。その結果、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  の光学吸収形式は直接型であり、価電子帯の上端や伝導帯の下端では光励起されたキャリアの有効質量が小さく、光触媒材料として有利なエネルギーバンド構造を持つこと、交換ポテンシャルとして改良型 Becke-Johnson ポテンシャル (Modified Becke-Johnson, MBJ) を用いると、価電子帯-伝導帯間のバンドギャップや光学的性質を高精度で再現できることが明らかとなった。また、Bi-O 多面体内部には大きな内部電場 (電気双極子モーメント) が発生しており、光励起された電子とホールとの電荷分離を促進していることが示唆された。一般に、光励起された電子やホールの寿命は非常に短く、酸化チタンに関する電子やホールの寿命は 40 ns 程度と報告されている[1]。このため、光触媒材料の探索では、効率的な電子とホールとの電荷分離を促進する駆動力として、双極子モーメントの存在に注目することが重要である[2]。

近年、可視光をほぼ全域にわたって吸収できる  $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  が、 $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , N-doped  $\text{TiO}_2$  といった材料よりも、高い光触媒活性を示すことが Lou らによって報告された[3]。Lou らは、 $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  結晶が  $b$  軸方向に沿って Si-O 多面体を骨格とする連結構造を持つことに注目し、結晶内部に誘起される双極子モーメントと触媒活性との関係を議論するとともに、Heyd-Scuseria-Ernzwrhof (HSE06) 汎関数を用いた第一原理計算を行った。しかしながら、 $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  のバンド間電子遷移形式や有効質量、光学的性質に関する知見は、ほとんど得られていない。また、 $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  と同じ結晶構造を持つ化合物として  $\text{Ag}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$  が知られているが、 $\text{Ag}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$  の固体電子構造や光学的性質については、理論的にも実験的にも何も明らかにされていない。

本章では、可視光応答型光触媒材料として注目されている  $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  の詳細な電子構造や光学的性質を理論的に明らかにするとともに、同形の  $\text{Ag}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$  につ



いても電子構造と光学物性を予測することを目的とした。 $\text{Ag}_6\text{M}_2\text{O}_7$  ( $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$ ) に関する第一原理バンド計算では、第 3 章での知見に基づいて、交換・相関相互作用を MBJ-LDA 法の枠内で取り扱い、バンドギャップ、光学遷移形式、バンド構造、及び光学的性質を明らかにするとともに、一般化密度勾配近似 (Generalized Gradient Approximation, GGA) による結果と比較した。

## 4.2 計算方法

$\text{Ag}_6\text{M}_2\text{O}_7$  ( $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$ ) の格子定数と原子座標は、Table 4-1 に示す文献値を用いた [4]。  $\text{Ag}_6\text{M}_2\text{O}_7$  の第一原理エネルギーバンド計算は、バンド計算法の中で最も精度の高い FLAPW+ $l_0$  法により実施した [5]。 SCF 計算における収束しきい値は、第 3 章の場合と同じ値とした。 交換・相関相互作用は、GGA 法 [6] と交換項に MBJ 交換ポテンシャル、相関項に局所密度近似 (Localized Gradient Approximation, LDA) を適用した MBJ-LDA 法 [7, 8] で取り扱った。 muffin tin (MT) 球の半径 ( $R_{\text{MT}}$ ) は、  $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  中の Ag, Si, O に関して各々 2.11, 1.51, 1.51 a.u. とし、  $\text{Ag}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$  中の Ag, Ge, O に関して各々 2.12, 1.62, 1.62 a.u. とした。 平面波のカットオフは、  $R_{\text{MT}} \times K_{\text{max}} = 6.0$  (平面波数は、  $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  では 6397,  $\text{Ag}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$  では 5601 に相当) とした。 ここで、  $K_{\text{max}}$  は基底セットの最大波数である。 状態密度 (Density of States, DOS) に関する計算では、第一ブリルアン・ゾーン (First Brillouin Zone, FBZ) における  $k$  点メッシュを  $10 \times 5 \times 3$  とし、45 点の  $k$  点を選択した。  $\text{Ag}_6\text{M}_2\text{O}_7$  ( $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$ ) の光学的性質は、複素誘電関数  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$  を用いて計算した。 複素誘電関数の計算では、選択則に基づいて非占有状態と占有電子状態間における運動量行列要素から虚数部  $\epsilon_2(\omega)$  を算出し、その後 Kramers-Kronig の関係式を用いて、  $\epsilon_2(\omega)$  から実数部  $\epsilon_1(\omega)$  を求めた [9]。

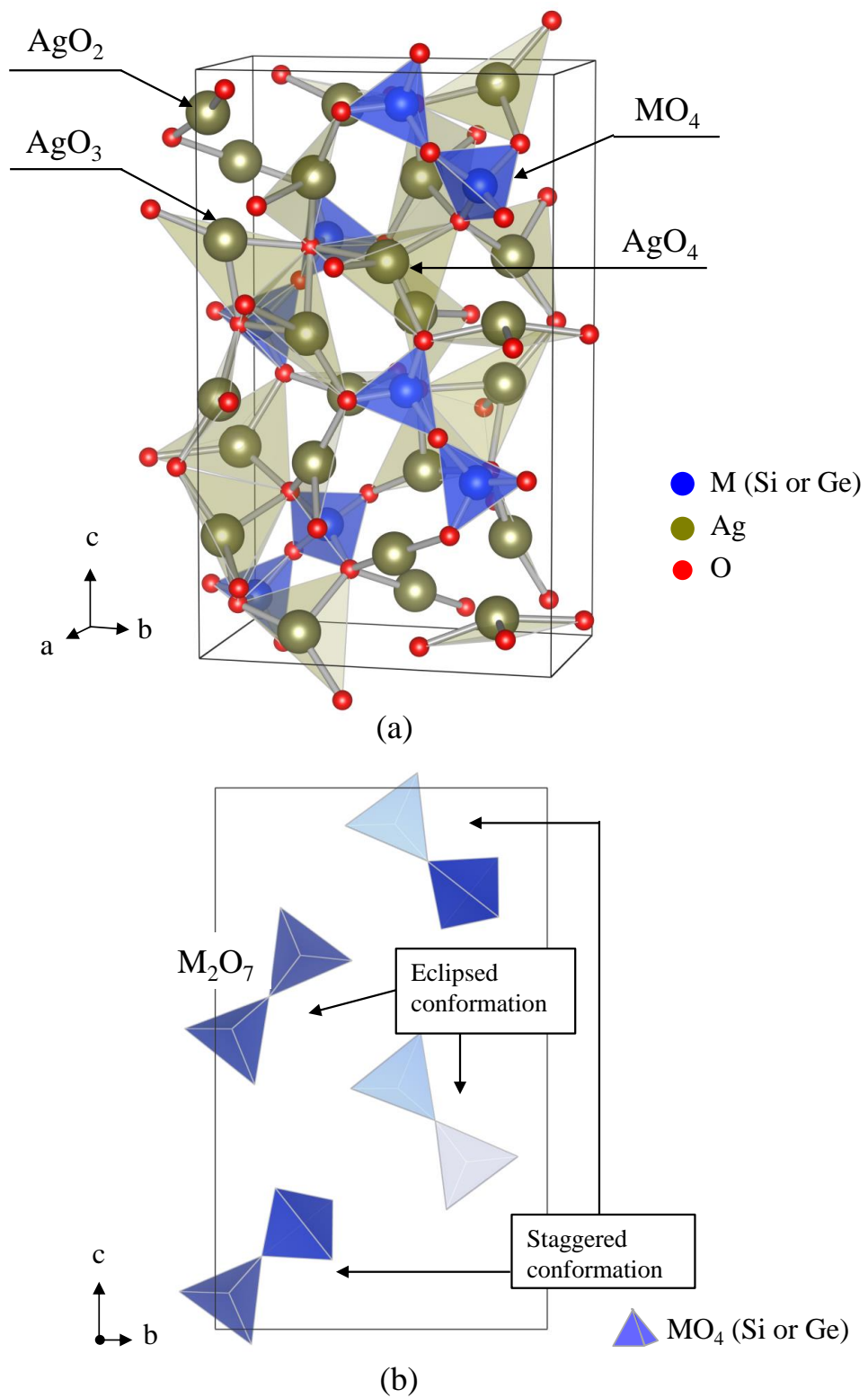
### 4.3 結果及び考察

#### 4.3.1 結晶構造と結合距離の特徴

Fig. 4-1(a)に,  $\text{Ag}_6\text{M}_2\text{O}_7$  ( $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$ )の結晶構造を示す. Table 4-1に示すように,  $\text{Ag}_6\text{M}_2\text{O}_7$ は空間群  $P2_1$ に属する単斜晶であり, すべての構成元素は Wyckoff サイト  $2a$ を占有する(詳細な原子座標は, 付録4に掲載した) [3, 4]. 単位格子中には, 独立な12個の Ag 原子 (Ag1 ~ Ag12), 4個の M 原子 (M1 ~ M4), 14個の O 原子 (O1 ~ O14)が含まれており, 3種類の  $\text{AgO}_n$ 多面体 ( $n = 2, 3, 4$ ):  $\text{AgO}_2$  (Ag9, Ag12),  $\text{AgO}_3$  (Ag1, Ag2, Ag3, Ag5, Ag6, Ag10, Ag11) 及び  $\text{AgO}_4$  (Ag4, Ag7, Ag8)が存在する.  $\text{MO}_4$ 多面体は, 隣り合った  $\text{MO}_4$ と頂点酸素を共有して  $\text{M}_2\text{O}_7^{6-}$ 多面体を形成する. このとき  $\text{M}_2\text{O}_7^{6-}$ 多面体は,  $a$ 軸方向から眺めた Fig. 4-1(b)で示されるように, 同一方向で繋がった Eclipsed conformation とねじれて繋がった Staggered conformation の2種の形態で存在する. Table 4-2に, Ag-O, Si-O 及び Ge-O 間の結合距離を示す. Ag-O 間の結合距離は,  $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ に関して  $2.1164 \sim 2.5965 \text{ \AA}$ ,  $\text{Ag}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$ に関して  $2.1268 \sim 2.5947 \text{ \AA}$ と広く分布することがわかった. Ge-O 間の結合距離は Si-O 間よりも約7%大きく, この違いは  $\text{Ge}^{4+}$  ( $0.39 \text{ \AA}$ ) と  $\text{Si}^{4+}$  ( $0.26 \text{ \AA}$ ) のイオン半径の差に起因するものと考えられる.

Table 4-1 Crystallographical data for  $\text{Ag}_6\text{M}_2\text{O}_7$  ( $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$ ).

	$\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$	$\text{Ag}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$
Space group	$P2_1$	$P2_1$
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Lattice parameters / $\text{\AA}$	$a = 5.3043$ $b = 9.7533$ $c = 15.9283$ $\beta = 91.165^\circ$	$a = 5.3713$ $b = 9.9835$ $c = 16.2249$ $\beta = 90.904^\circ$



**Fig. 4-1** Unit cell of  $\text{Ag}_6\text{M}_2\text{O}_7$  ( $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$ ) crystal (a) and coordinatice relationship of  $\text{M}_2\text{O}_7^{6-}$  polyhedra (b).

**Table 4-2** Bond distance of Ag–O, Si–O, and Ge–O.

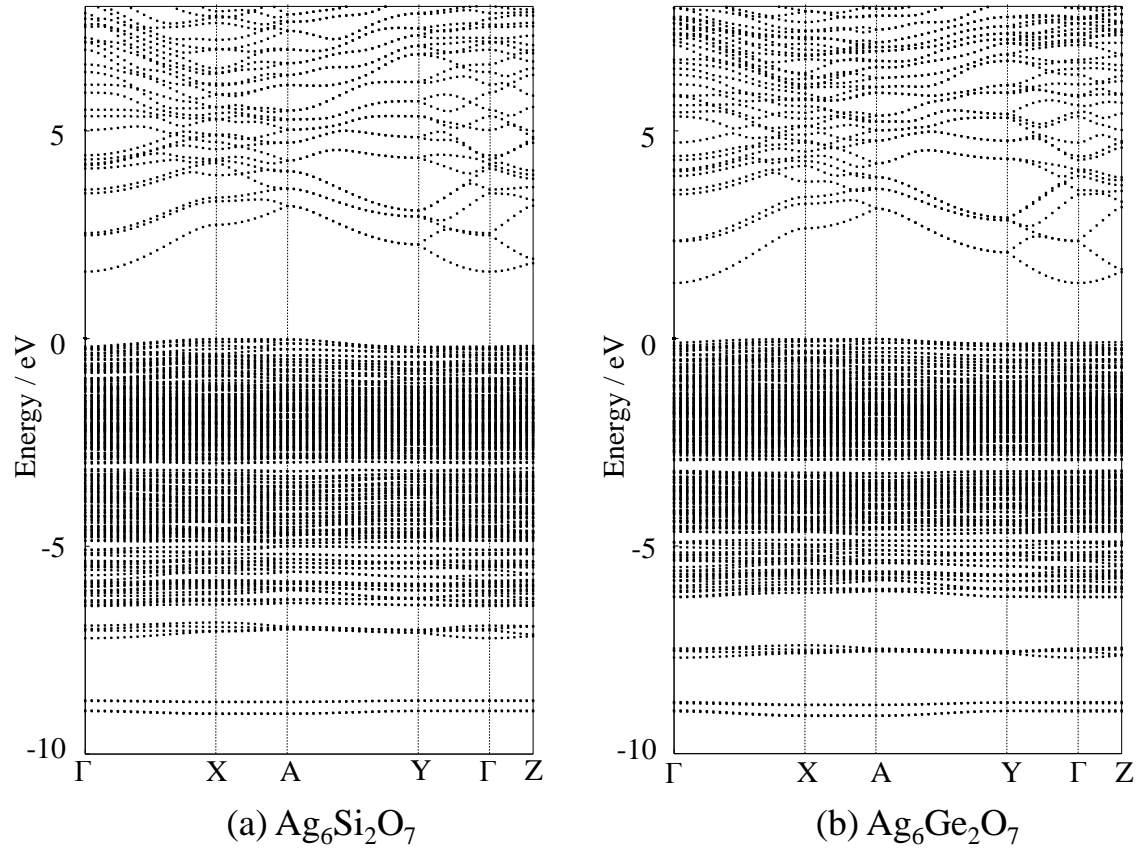
Ag <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : Average bond distance / Å		Ag <sub>6</sub> Ge <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : Average bond distance / Å	
Ag1 – O	2.2684	Ag1 – O	2.2739
Ag2 – O	2.2355	Ag2 – O	2.2439
Ag3 – O	2.5548	Ag3 – O	2.5397
Ag4 – O	2.3754	Ag4 – O	2.5305
Ag5 – O	2.4314	Ag5 – O	2.4314
Ag6 – O	2.5111	Ag6 – O	2.5109
Ag7 – O	2.4180	Ag7 – O	2.3904
Ag8 – O	2.4028	Ag8 – O	2.3955
Ag9 – O	2.4286	Ag9 – O	2.4268
Ag10 – O	2.3144	Ag10 – O	2.3191
Ag11 – O	2.2990	Ag11 – O	2.3030
Ag12 – O	2.5286	Ag12 – O	2.3030
Si1 – O	1.6308	Ge1 – O	1.7544
Si2 – O	1.6359	Ge2 – O	1.7641
Si3 – O	1.6318	Ge3 – O	1.7515
Si4 – O	1.6308	Ge4 – O	1.7543

#### 4.3.2 エネルギーバンドと有効質量

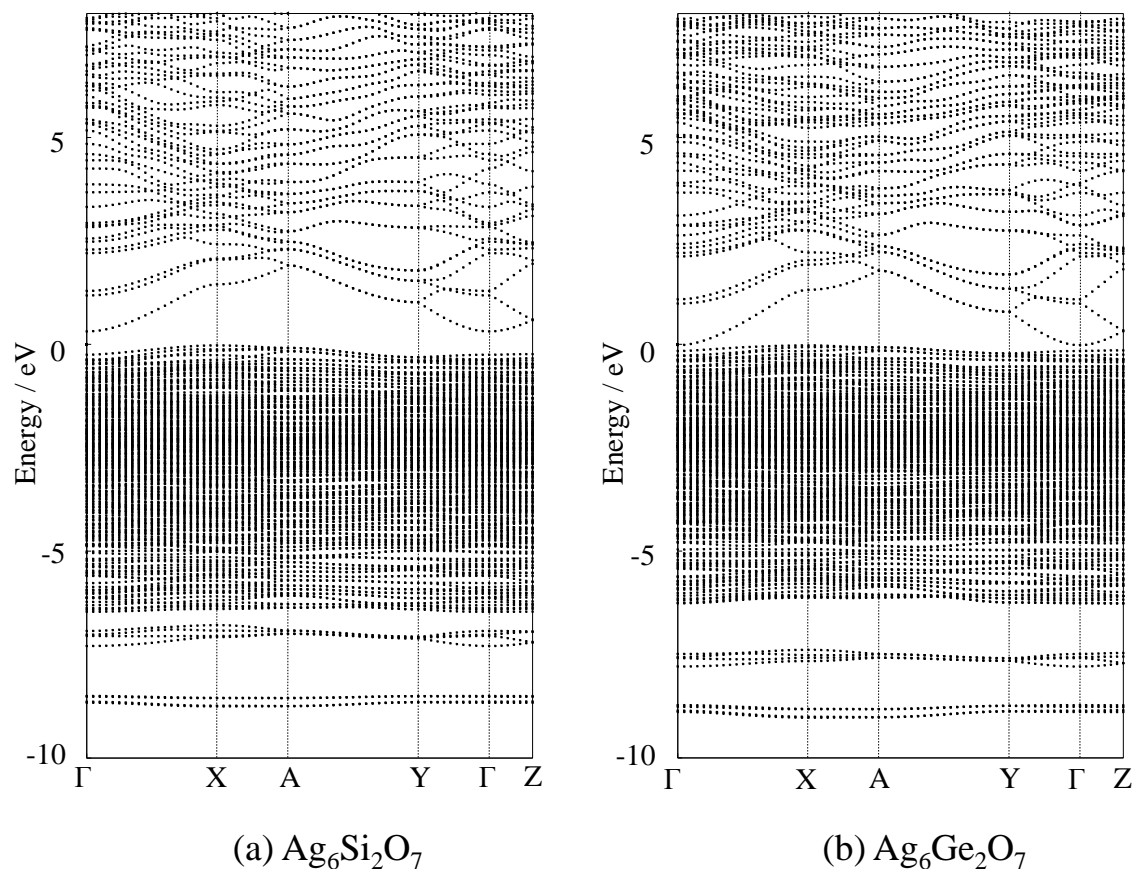
**Fig. 4-2 (a)**と**(b)**に、MBJ-LDA 法から得られた Ag<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> と Ag<sub>6</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub> のエネルギーバンド図を示す。横軸は、FBZ の対称点を結ぶ対称線を表しており、縦軸は Kohn-Sham 方程式を解いて得られるエネルギー値である。エネルギーの原点は価電子帯の頂上とした。**Fig. 4-2 (a)**より、Ag<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の価電子帯頂上は X 点から A 点の間に存在し、伝導帯の底は  $\Gamma$  点に位置することがわかる。即ち、Ag<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> では、光吸収による価電子帯–伝導帯間の電子遷移形式が間接型であることを意味している。間接遷移では、価電子帯から伝導帯への電子励起に関して、光子（フォトン）の吸収だけでなく、格子振動（フォノン）も関与する。MBJ-LDA 計算から、Ag<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> のエネルギーギャップは 1.69 eV と見積もられた。この値は、

実験値 (1.58 eV [3]) や HSE06 ハイブリッド汎関数[11, 12]を用いた計算値 (1.5 eV [3]) とよく一致する. 同様に,  $\text{Ag}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$  も間接遷移型の固体であり, バンドギャップは 1.42 eV であると示された (**Fig. 4-2 (b)**). 但し,  $\text{Ag}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$  に関するバンドギャップの実験値や理論計算の報告はなく, 本研究で初めて予測されたものである.

**Fig. 4-3 (a)**と**(b)**に, GGA 法で得られた  $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  と  $\text{Ag}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$  のエネルギーバンド図を示す. GGA 計算では,  $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  のバンドギャップ値は 0.40 eV と算出されるが, これは実験値よりも約 75% も小さい値である. このような GGA 法によるバンドギャップの過小評価は, 一般的に「バンドギャップ問題」としてよく知られた現象であり, 第 1 章で述べたように, 電子の自己相互作用に起因している[13-15]. 固体中の電子間相互作用は, 全エネルギーに対して相関相互作用 < 交換相互作用 < 古典的な Coulomb 相互作用の順で, その寄与が大きくなる. MBJ-LDA 法では, 交換ポテンシャルが原子軌道に依存しないフレキシブルな関数で記述され, 相関項は LDA の枠内で取り扱われる. GGA 法と比較して, MBJ-LDA 法では交換相互作用に関する記述が改善されているため, 実験値に近いバンドギャップ値が得られるものと考えられる. また, 相対論効果を考慮した第一原理計算では, 考慮しない場合と比較して, バンドギャップ値が変化することが知られている. そのため,  $\text{Ag}_6\text{M}_2\text{O}_7$  ( $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$ )についても, スピナー軌道相互作用を取り入れたエネルギーバンド計算を実施した. しかしながら,  $\text{Ag}_6\text{M}_2\text{O}_7$  のバンドギャップは, スピナー軌道相互作用によってほぼ変化しないことが確認されたため, 以降のバンド計算では, スピナー軌道効果を考慮しないこととした.



**Fig. 4-2** Calculated self-consistent energy band structure of (a)  $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  and (b)  $\text{Ag}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$  obtained from MBJ-LDA approach.  $\Gamma$ , X, A, Y, and Z are symmetry points for the BZ of  $\text{Ag}_6\text{M}_2\text{O}_7$  ( $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$ ) crystal and the coordinate are respectively  $(0, 0, 0)$ ,  $(0.5, 0, 0)$ ,  $(0.5, 0.5, 0)$ ,  $(0, 0.5, 0)$ , and  $(0, 0, 0.5)$  in units of  $g_1^*$ ,  $g_2^*$  and  $g_3^*$ , where  $g_1^*$ ,  $g_2^*$  and  $g_3^*$  are the relevant reciprocal-space vectors.



**Fig. 4-3** Calculated self-consistent energy band structure of  $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  (a) and  $\text{Ag}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$  (b) obtained from GGA method.

価電子帯の頂上と伝導帯の底付近のエネルギーバンドの湾曲（曲率）は、光励起したキャリアの有効質量  $m^*$  と関連付けることができる。エネルギーバンドの曲率が大きいほどキャリアの有効質量は小さく、キャリアの移動度が大きくなる。FBZ の A-Y 及び  $\Gamma$ -Y 方向について放物線フィッティング法により、ホールと電子の有効質量を見積もった。その結果、**Table 4-3** に示すように、 $\text{Ag}_6\text{M}_2\text{O}_7$  (M = Si, Ge) ではホールの有効質量が大きく、電子の有効質量が小さいことがわかった。ホールの有効質量が大きくなると、光励起されたホールが元の場所に留まる時間が長くなるので、電子との効率的な分離が妨げられる。よって、 $\text{Ag}_6\text{M}_2\text{O}_7$  結晶が高い光触媒活性を示すには、結晶内部に形成された双極子モーメントの補助が重要になると考えられる。しかしながら、 $\text{Ag}_6\text{M}_2\text{O}_7$  (M = Si, Ge) 中のキャ

**Table 4-3** Theoretical effective mass of  $\text{Ag}_6\text{M}_2\text{O}_7$  ( $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$ ).  $m_0$  is the electron rest mass ( $9.1093826 \times 10^{-31}$  kg).

Calculation method		VBM (hole) / $m_0$	CBM (electron) / $m_0$
$\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$	GGA	2.37	0.45
	MBJ-LDA	2.38	0.53
$\text{Ag}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$	GGA	2.97	0.35
	MBJ-LDA	2.86	0.43

リアの有効質量に関して、実験値はまだ報告されていない。本研究で得られた理論値は、 $\text{Ag}_6\text{M}_2\text{O}_7$  結晶の光触媒特性を評価する上で、今後参考になると考えられる。

### 4.3.3 状態密度解析

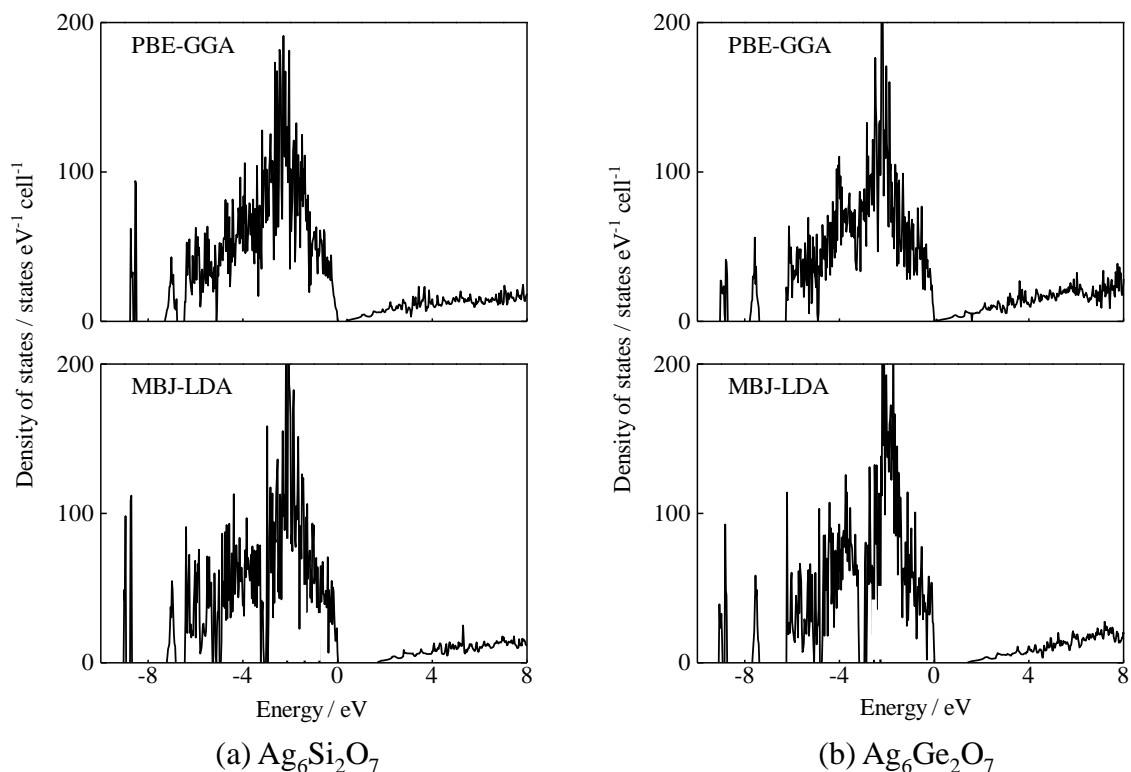
次に、 $\text{Ag}_6\text{M}_2\text{O}_7$  ( $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$ )の化学結合状態について知見を得るために、DOS 計算を実施した。 $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ の全状態密度 (Total DOS, TDOS) を **Fig. 4-4 (a)**に示している。MBJ-LDA 計算で得られる  $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ の価電子帯幅は、GGA 法で見積もられる幅よりもわずかに狭くなっているが、両者の DOS 曲線の形状は互いに類似している。バンド図で述べたように、MBJ-LDA 計算では、伝導帯が GGA 法の場合よりも 1.29 eV だけ高エネルギー側に位置している。その結果、MBJ-LDA 法で得られるバンドギャップ値は、実験値とよく一致する。同様に、 $\text{Ag}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$ の価電子帯幅も、MBJ-LDA 計算では、GGA 計算の場合よりもわずかに狭くなった (**Fig. 4-4 (b)**)。

より詳細な化学結合状態に関する情報を得るために、原子ごとの部分状態密度 (Partial DOS, PDOS) を求めた。 $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ の Ag, Si, O 原子に関する PDOS を **Fig. 4-5**に示す。Ag 5p 及び Si 3d 軌道は、-10 eV 以上の価電子帯にほとんど寄与しないため、PDOS 解析から除外した。価電子帯は、-6.65 eV 付近に小さな内部ギャップを含み、主に -7.19 ~ 0 eV のエネルギー範囲に分布している。DOS の

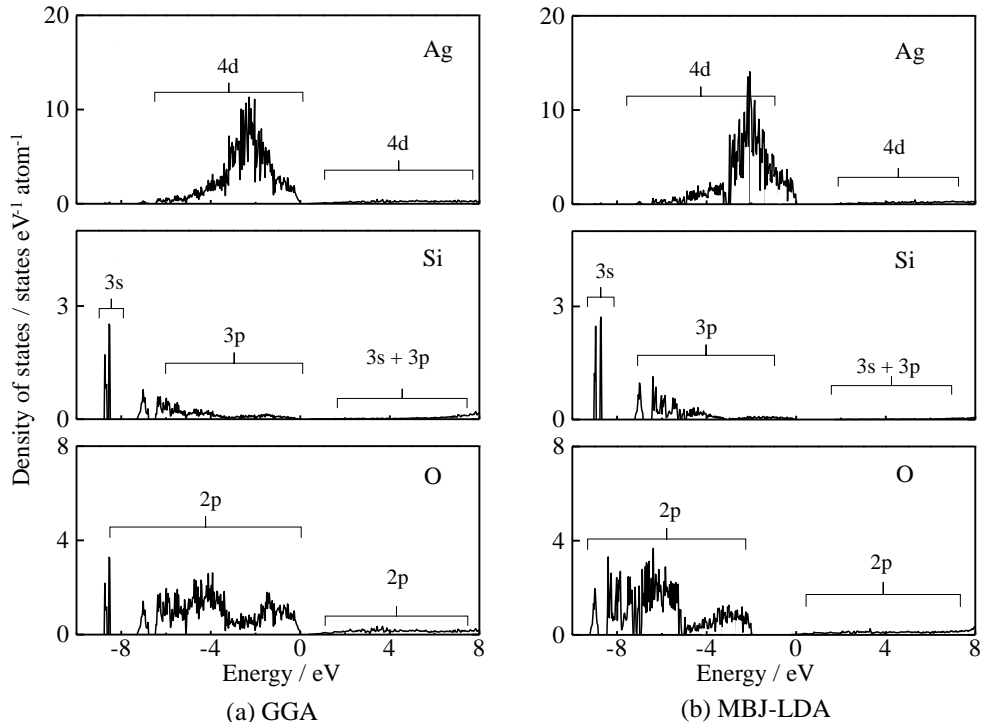


位置するエネルギー領域の重なりから判断して、伝導帯は、主に Ag 4d/5s 軌道と O 2p 軌道間の相互作用から成り立つことがわかった。一方、価電子帯は $-8.74 \sim -8.52$  eV,  $-7.27 \sim -6.80$  eV,  $-6.45$  eV  $\sim 0$  eV の3つの領域に分割することができる。 $-8.0$  eV 以下の強く局在した DOS と $-7.0$  eV 付近の小さな DOS は、Si 3s, 3p 軌道と O 2s, 2p 軌道との相互作用を表しており、 $-6.45$  eV 以上の価電子帯では Ag 4d 軌道が支配的で、O 2p 軌道との重なりが認められる。DOS に関するこれらの帰属は、GGA 計算結果とよく一致した。

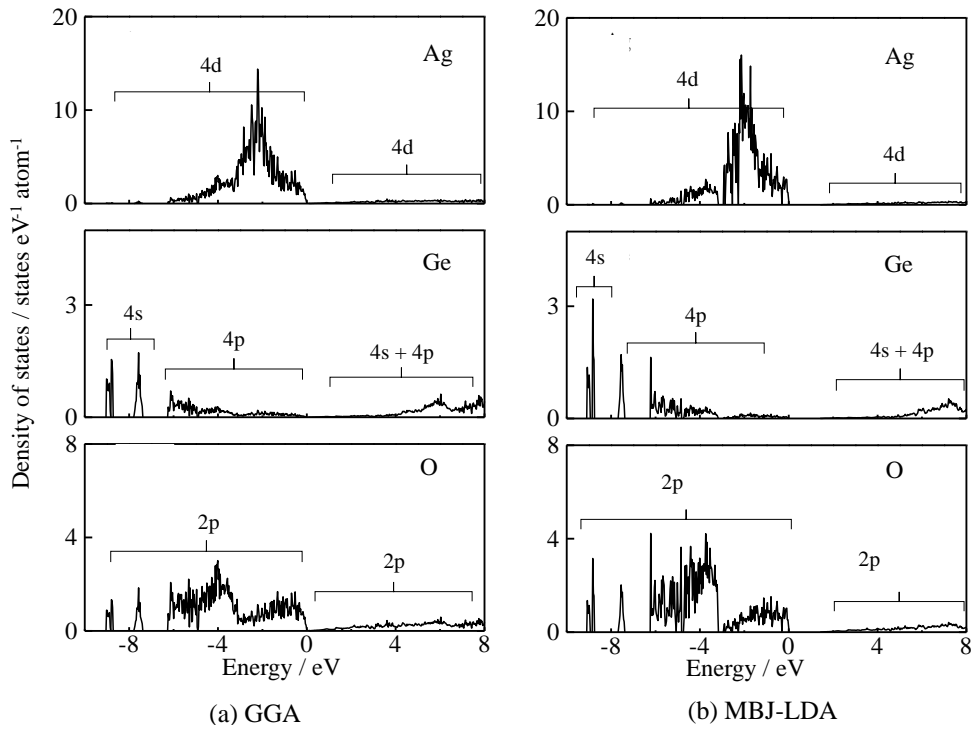
また、 $\text{Ag}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$  の Ag, Ge, O 原子の PDOS を Fig. 4-6 に示す。 $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  の場合と同様に、 $\text{Ag}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$  の価電子帯と伝導帯は、主に Ag 4d/5s と O 2p 軌道間の相互作用から成り立っていることがわかった。



**Fig. 4-4** Total DOS calculated from MBJ-LDA and GGA methods for  $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  (a) and  $\text{Ag}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$  (b). The origin of the energy was taken at the highest energy states occupied by electrons.



**Fig. 4-5** Partial DOS of each atomic orbital of Ag, Si, and O atoms in  $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  crystal calculated by GGA (a) and MBJ-LDA method (b).



**Fig. 4-6** Partial DOS of each atomic orbital of Ag, Ge, and O atoms in  $\text{Ag}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$  crystal calculated by GGA (a) and MBJ-LDA method (b).

#### 4.3.4 光学的性質の導出

誘電関数 (dielectric function) は、物質の光学的性質を記述する最も基本的な物理量であり、次式で定義される。

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (4-1)$$

実数部 $\varepsilon_1(\omega)$ は、電場の振動との位相差及び分極の大きさを与え、虚数部 $\varepsilon_2(\omega)$ は、電気伝導やバンド間遷移による誘電損失を与える。即ち、ある物質の誘電関数を調べることで、その物質の電子物性、光物性に関する多くの情報を得ることができる。実際の光学測定やその解析では、誘電関数から導出される様々な光学定数（例えば、複素屈折率、吸収係数、反射率、光学伝導率など）が使われる。逆に、光吸収スペクトル測定から、誘電関数の虚数部 $\varepsilon_2(\omega)$ を得ることも可能であり、これに Kramers-Kronig の関係式を適用すれば、実数部を見積もることもできる。また、電子エネルギー損失分光 (Electron Energy-Loss Spectroscopy, EELS) 測定の結果は、損失関数 ( $\varepsilon_2/(\varepsilon_2^2 + \varepsilon_1^2)$ ) を与えることが知られている。このように、誘電関数は機能性材料の光学物性を理解する上で最も重要な関数である。

Fig. 4-9 に、GGA 法と MBJ-LDA 法で得られた  $\text{Ag}_6\text{M}_2\text{O}_7$  ( $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$ ) の複素誘電関数を示す。 $\text{Ag}_6\text{M}_2\text{O}_7$  は単斜晶系であるため、誘電関数のテンソル成分は 3 つの対角成分  $xx$ ,  $yy$ ,  $zz$  と 2 つの  $xy$  成分が独立である ( $\alpha, \beta = 90^\circ$  とした場合)。

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & 0 \\ \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (4-2)$$

これを電場に対して平行な成分 $\varepsilon_{\parallel}$  ( $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ ) と垂直な成分 $\varepsilon_{\perp}$  ( $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ ) の 2 つに分割すると、 $\varepsilon_{\parallel}$  と  $\varepsilon_{\perp}$  は、それぞれ次式で表される [16]。

$$\varepsilon_{\parallel} = \varepsilon_x + \varepsilon_z - \varepsilon_y \quad (4-3)$$

$$\varepsilon_{\perp} = \varepsilon_y \quad (4-4)$$

また、複素屈折率  $n$  は、複素誘電関数を用いて次式で定義される。

$$n^2 = \frac{\varepsilon_1(\omega) + \sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}}{2} \quad (4-5)$$

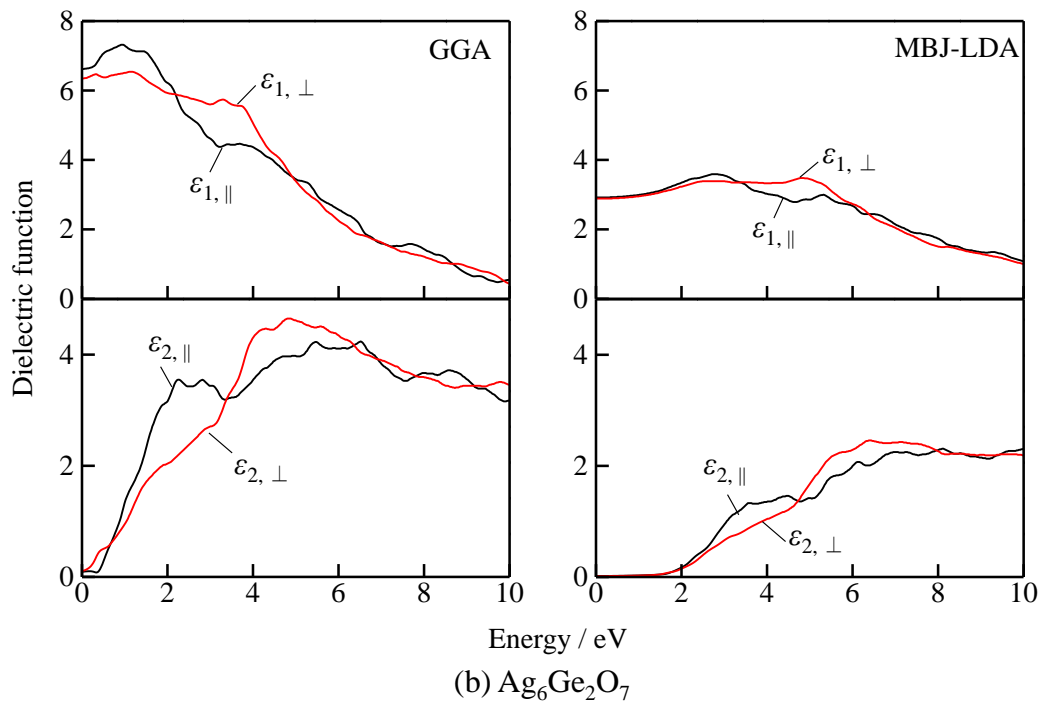
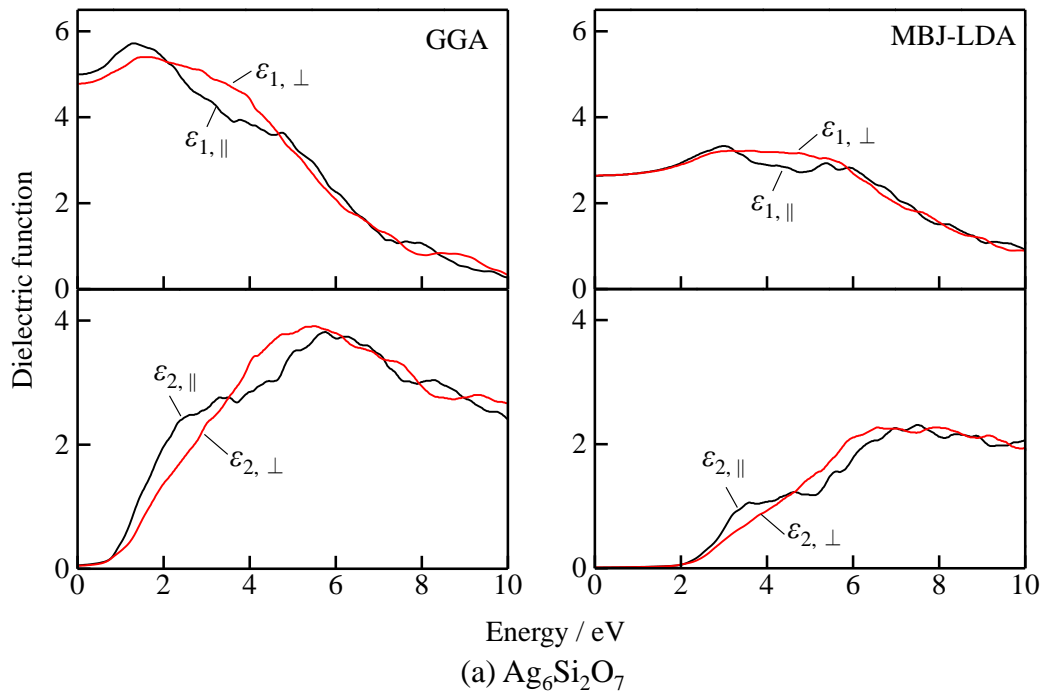
**Table 4-3** Theoretical refractive index,  $n$ , for  $\text{Ag}_6\text{M}_2\text{O}_7$  ( $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$ ).

Calculation method		$n_{\parallel}$	$n_{\perp}$
$\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$	GGA	2.24	2.19
	MBJ-LDA	1.62	1.62
$\text{Ag}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$	GGA	2.57	2.52
	MBJ-LDA	1.71	1.70

$\omega \rightarrow 0$  のとき、実数部は理論屈折率を表す。  $\text{Ag}_6\text{M}_2\text{O}_7$  ( $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$ ) に関して GGA 法と MBJ-LDA 法で得られた値を **Table 4-3** にまとめた。 MBJ-LDA 法では、  $\omega \rightarrow 0$  の極限から見積もられる屈折率が GGA 法による値よりも小さくなった。 また、  $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  の理論屈折率は  $\text{Ag}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$  よりも小さい値を持つことがわかった。 これらの結果は、 Reshak らが報告したように、 Penn モデルに基づいて説明することができる[16, 17]。 Penn は、  $\varepsilon(0)$  とバンドギャップ  $E_g$  の関係を次式で表した[18, 19]。

$$\varepsilon(\omega) \approx 1 + \left( \frac{\hbar\omega_p}{E_g} \right)^2 \quad (4-6)$$

ここで、  $E_g$  は実際のエネルギーギャップに関係する数種類の平均エネルギーギャップ値[19]、  $\omega_p$  は古典的なプラズマ周波数、  $\hbar$  はディラック定数 ( $\hbar = h/2\pi$ ) である。 明らかに(4-6)式より、 理論屈折率  $\varepsilon(0)$  はバンドギャップに反比例することがわかる。 したがって、 GGA 法と MBJ-LDA 法によって得られた屈折率の差は、 バンドギャップ値の差が反映された結果と理解できる。 一方、 誘電関数の虚数部は、 価電子帯－伝導帯間の電子遷移と密接に関連する。 DOS との比較から、  $\varepsilon_2(\omega)$  において観察される幾つかのピークは、 主に価電子帯の Ag 4d または O 2p から、 伝導帯の Ag 4d/5s あるいは O 2p への遷移によるものと考えられる。 但し、  $\varepsilon_2(\omega)$  の各ピークは単一のバンド間遷移に対応するものではなく、 多くの直接あるいは間接遷移が関与していることに注意しなければならない。 また、  $\text{Ag}_6\text{M}_2\text{O}_7$  の  $\varepsilon_2(\omega)$  スペクトルでは、 4.6 ~ 4.7 eV 以下のエネルギー領域において  $\varepsilon_{\parallel}$  成分が  $\varepsilon_{\perp}$  成分よりも強いピークを持つことが特徴的である。 この違いは、 価電子帯－伝導帯間の運動量行列要素の異方性に起因するものと考えられる。

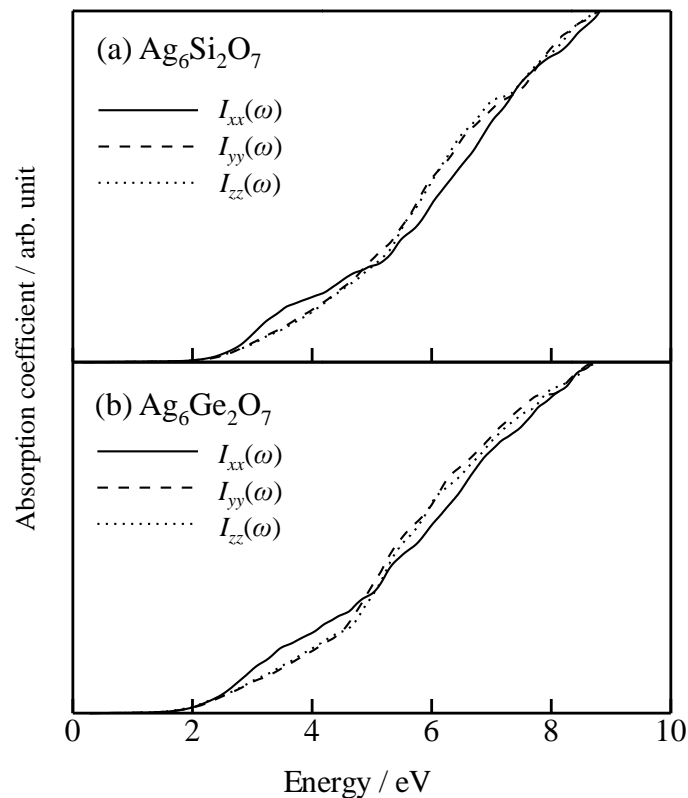


**Fig. 4-9** The calculated dielectric function  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ , which were resolved into two components  $\varepsilon_{||}$  ( $E||c$ ) and  $\varepsilon_{\perp}$  ( $E\perp c$ ), for  $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  (a) and  $\text{Ag}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$  (b). Black line is horizontal component, red line is vertical component.

さらに、誘電関数と次式を用いて、 $\text{Ag}_6\text{M}_2\text{O}_7$  ( $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$ )の吸収係数 $I(\omega)$ を計算した。

$$I(\omega) = \frac{\sqrt{2}\omega}{c} \left\{ \sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} - \varepsilon_1(\omega) \right\}^{1/2} \quad (4-7)$$

**Fig. 4-10**に、GGA法とMBJ-LDA法で計算された吸収係数の3成分 $I(\omega)_{xx}$ ,  $I(\omega)_{yy}$ ,  $I(\omega)_{zz}$ を示す。y成分とz成分は互いに類似しており、x成分だけが他の2成分と異なる挙動を示していることから、 $\text{Ag}_6\text{M}_2\text{O}_7$ は光学的異方性を持つことが示唆される。吸収係数スペクトルに外挿して見積もったバンドギャップ値は、 $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ と $\text{Ag}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$ では各々1.7 eV及び1.4 eVであり、バンド図から得られる値とよく一致することがわかった。



**Fig. 4-10** The estimated absorption coefficient of  $\text{Ag}_6\text{M}_2\text{O}_7$  ( $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$ ) calculated by MBJ-LDA method.

#### 4.4 本章のまとめ

本章では、結晶歪みを有する可視光応答型光触媒として注目されている  $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  及び同形構造を持つ  $\text{Ag}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$  に着目し、その固体電子構造を第一原理エネルギーバンド計算から明らかにするとともに、理論的な光学的性質（電子遷移形式、複素誘電関数、吸収係数）の導出を行った。MBJ-LDA 計算から、 $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  の理論的バンドギャップは 1.69 eV と見積もられ、実験値や他の理論計算結果とよく一致することがわかった。同様に  $\text{Ag}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$  のバンドギャップは 1.42 eV と算出されたが、実験や計算例の報告がないため、直接の比較には至らなかった。一方、標準的な GGA 法では、どちらの系においてもバンドギャップが過小評価される傾向が認められた。価電子帯－伝導帯間における電子遷移の形式は、 $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  及び  $\text{Ag}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$  ともに間接遷移型であることが明らかとなった。状態密度の解析から、 $\text{Ag}_6\text{M}_2\text{O}_7$  ( $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$ ) の伝導帯の底は、主に Ag 4d/5s 軌道と O 2p 軌道の相互作用によって成り立つことがわかった。一方、価電子帯は、Ag 4d 軌道と O 2p 軌道が支配的であり、両者はお互いに強く相互作用していることがわかった。さらに、複素誘電関数を計算し、その実数部から  $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  と  $\text{Ag}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$  の理論屈折率を求めたところ、MBJ-LDA 法ではそれぞれ 1.62, 1.71 と算出された。これまで、 $\text{Ag}_6\text{M}_2\text{O}_7$  ( $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$ ) 結晶の実験による屈折率の測定は行われておらず、本計算が初めての報告である。一方、誘電関数の虚数部は光吸収スペクトルに対応しており、状態密度の形状がよく反映されるとともに、価電子帯頂上と伝導帯底間のバンド間遷移には光学異方性が示唆された。このような  $\text{Ag}_6\text{M}_2\text{O}_7$  ( $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$ ) に対する計算科学的な検討及び詳細な考察は、光触媒材料の  $\text{Ag}_6\text{M}_2\text{O}_7$  ( $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$ ) を深く理解するための基礎的かつ重要な知見になると考えられる。

## 参考文献

- [1] Y. Yamada, Y. Kanemitsu, *App. Phys. Lett.*, **101**, 133907 (2012).
- [2] M. Kohno, S. Ogura, K. Sato, Y. Inoue, *Chem. Phys. Lett.*, **267**, 72 (1997).
- [3] Z. Lou, B. Huang, Z. Wang, X. Ma, R. Zhang, X. Zhang, X. Qin, Y. Dai, M.H. Whangbo, *Chem. Mater.*, **26**, 3873 (2014).
- [4] C. Linke, M. Jansen, *Z. anorg. Allg. Chem.*, **622**, 486 (1996).
- [5] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, (K. Schwarz, Techn. Universitat Wien, Austria), 2001. ISBN 3-9501031-1-2.
- [6] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865 (1996).
- [7] F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.*, **102**, 226401 (2009).
- [8] D. Koller, F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. B*, **83**, 195134 (2011).
- [9] C. Ambrosch-Draxl, J. Sofo, *Comput. Phys. Commun.*, **175**, 1 (2006).
- [10] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **A32**, 751 (1976).
- [11] J. Heyd, G.E. Scuseria, M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.*, **118**, 8207 (2003).
- [12] J. Heyd, G.E. Scuseria, M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.*, **124**, 219906 (2006).
- [13] J. Sham, M. Schluter, *Phys. Rev. B*, **32**, 3883 (1985).
- [14] R.O. Jones, O. Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.*, **61**, 689 (1989).
- [15] P. Mori-Sánchez, A.J. Cohen, W.T. Yang, *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 146401 (2008).
- [16] A.H. Reshak, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **8**, 9371 (2013).
- [17] J. Callaway, *Phys. Rev.*, **116**, 1368 (1959).
- [18] D.R. Penn, *Phys. Rev.*, **128**, 2093 (1962).



## 第5章 LaYbO<sub>3</sub>に関する第一原理計算

### 5.1 緒言

La系ペロブスカイト型複合酸化物は、高い触媒活性を示すだけでなく、イオン伝導性、電子伝導性、イオン-電子混合伝導性を有しているため、燃料電池、水蒸気電解セル、水素ポンプ、水素センサとしての用途が期待されている。La系ペロブスカイトは、特に固体酸化物形燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) の電解質材料として集中的に研究されてきた。例えば、安定化ジルコニアを用いた燃料電池の作動温度が 1000 °C 程度と高温であるのに対して、高い酸化物イオン (O<sup>2-</sup>) 伝導性を有する La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> では、600 °C での作動が可能である[1]。また、酸素イオンとホールが共存していることに由来する La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3-δ</sub> のイオンと電子の混合導電性は、水素と酸素を生成する熱化学的水分解用の触媒や固体酸化物形燃料電池のカソード材料として注目されてきた[2]。近年では、LaYbO<sub>3</sub> そのものはプロトン伝導性を示さないが、アクセプターをドーピングした LaYbO<sub>3</sub> は、高い化学安定性を持つプロトン伝導体になることが報告されている [3, 4]。その中でも、La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Yb<sub>0.8</sub>In<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> は高いプロトン伝導性を示し[5]、600 °C 付近の中温領域で作動可能な燃料電池用電解質として注目されている[6]。しかしながら、La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Yb<sub>0.8</sub>In<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> を電解質として使用する場合、カソード側でわずかなホール伝導が生じてしまい、低電流密度領域の燃料電池特性が低下するという課題がある。このホール伝導が生じるメカニズムは、計算科学的なアプローチによって現象論的に探究できると考えられるが、そのためには、まず La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Yb<sub>0.8</sub>In<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> の電子構造や電子的性質に関する基礎的かつ理論的な解明が必要である。一般に、ペロブスカイト型酸化物のような遷移金属を含む化合物の電子状態解析は、強く局在化している d 電子や f 電子を正確に取り扱うことが困難なため、汎用の計算手法で評価することが難しい。その結果、La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Yb<sub>0.8</sub>In<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> の母材である LaYbO<sub>3</sub> の固体電子構造についてさえも、まだ何も知見が得られていない現状である。

第一原理エネルギーバンド計算法は、固体材料の電子構造と電子特性を調べるための強力なツールである。第一原理バンド計算で標準的に使用される一般化密度勾配近似 (Generalized Gradient Approximation, GGA) や局所スピン密度近似 (Local Spin Density Approximation, LSDA) では、強相関電子系物質の電子相関 (on-site Coulomb 相互作用) を適切に処理することができないため、得られる計算結果が実験結果とかけ離れたものになってしまう。この課題に対する一般的な処方箋は、GGA 法に Hubbard  $U$  ポテンシャルを導入することである (GGA +  $U$  法)。GGA +  $U$  法は、GGA とほぼ同等の計算負荷で利用しやすい反面、パラメータ  $U$  の値は、実験値を再現するように恣意的に選ばれることが多いため、注意が必要である。一方、固体物質の正確なバンド構造を再現、予測する方法として、多体摂動論に基づく GW 法やハイブリッド汎関数の開発が続けられているが、LaYbO<sub>3</sub> のような複雑な系に GW 法を適用するには、膨大な計算コスト (コンピュータハードウェア及び演算時間) を要するので現実的ではない。これらに対して、改良型 Becke-Johnson (Modified Becke-Johnson, MBJ) 交換ポテンシャル[7, 8]は、単純な sp 系半導体[7]だけでなく d 電子を含む磁性半導体のバンド構造も精度よく計算できることが知られている[9, 10]。しかしながら、EuO など f 電子系の見積もりは、MBJ-LDA 法を用いても不十分である[11]。そこで本研究では、MBJ-LDA 計算に、f 電子間の電子相関として  $U$  ポテンシャルを取り入れることにした。

本章では、LaYbO<sub>3</sub> に関する第一原理分子動力学計算及び第一原理エネルギーバンド計算を実施し、その電子構造を初めて調べた。La と Yb の 4f 軌道の電子間相互作用をできるだけ正確に取り扱うために、MBJ-LDA 法と  $U$  ポテンシャルを組み合わせた MBJ-LDA +  $U$  法を用いた。

## 5.2 計算方法

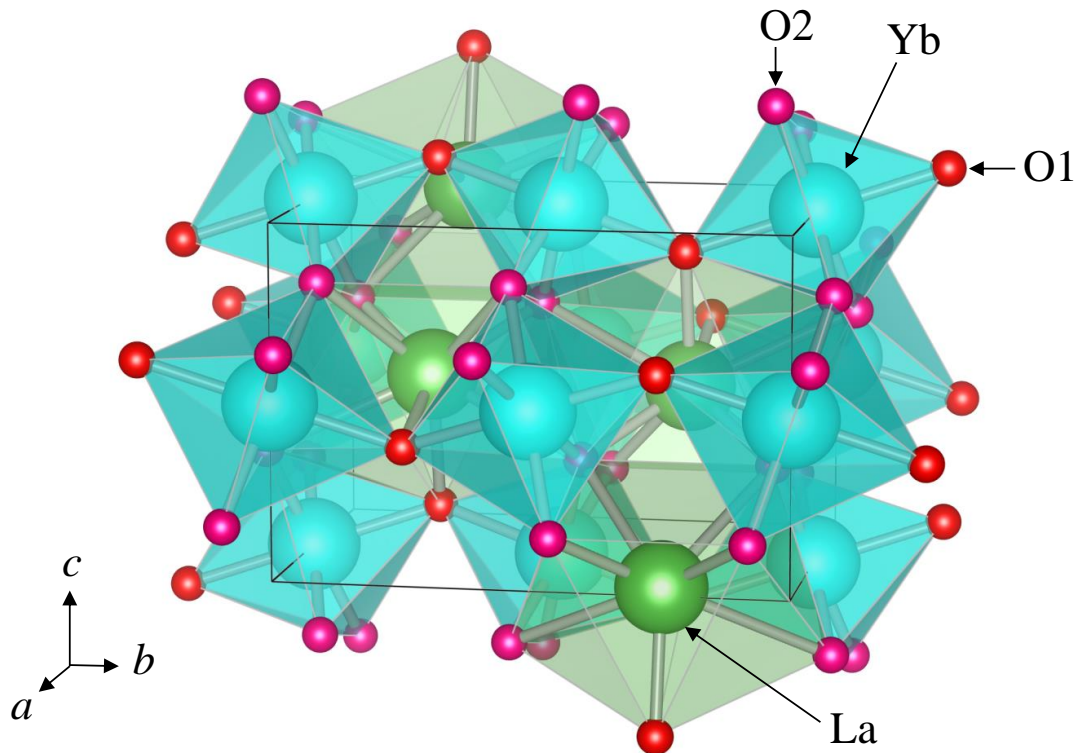
LaYbO<sub>3</sub>の格子定数と原子座標の構造最適化は、第一原理分子動力学計算コード：CASTEPを用いて、全エネルギーを最小化することにより行った[12]. 価電子に関するKohn-Sham波動関数の基底関数には、630 eVのカットオフエネルギーに対応する平面波を用いた. 構成元素の価電子 (La: 5s<sup>2</sup> 5p<sup>6</sup> 6s<sup>2</sup> 5d<sup>1</sup>, Yb: 5s<sup>2</sup> 5p<sup>6</sup> 4f<sup>13</sup> 6s<sup>2</sup>, O: 2s<sup>2</sup> 2p<sup>4</sup>) は, on-the-fly 擬ポテンシャル(OTFG80)を用いて取り扱い, 内殻電子の影響は無視した[13]. 交換・相関相互作用は, GGA の枠内で取り扱い[14], 第一ブリルアン・ゾーン (First Brillouin Zone, FBZ) における  $k$  点に関する積分は, 4×3×4 グリッドから 8 つの  $k$  点を選択した[15].

次に, 理論的な格子定数と原子座標を用いて, FLAPW+*lo* 法により第一原理エネルギーバンド計算を実施した (計算コードに WIEN2k を使用). 交換・相関相互作用は, GGA 法, GGA +*U* 法, B3PW91 法, MBJ-LDA 法, MBJ-LDA +*U* 法の枠内で各々取り扱った[7, 8, 11, 16]. +*U* 計算では, 有効 *U* パラメータ  $U_{\text{eff}} = U - J$  ( $U$  は Coulomb パラメータ,  $J$  は交換パラメータ) を使用した[17]. La 及び Yb の 4f 軌道に関して, MBJ-LDA +*U* 法では  $U_{\text{eff, MBJ-LDA}} = 5.4 \text{ eV} (0.4 \text{ Ry})$  [18], GGA +*U* 法では  $U_{\text{eff, GGA}} = 10.9 \text{ eV} (0.8 \text{ Ry})$  とした[19]. B3PW91 法は, B3 (Becke3) 汎関数に PW91 (Perdew/Wang 91) による非局所相関を組み合わせたハイブリッド汎関数であり, 3 つのパラメータ (0.2, 0.72, 0.81) を選択した[16]. muffin tin (MT) 球の半径 ( $R_{\text{MT}}$ ) は, LaYbO<sub>3</sub> の La, Yb, O に関して各々 2.36, 2.19, 1.94 a.u. とした[16]. 平面波のカットオフは,  $R_{\text{MT}} \times K_{\text{max}} = 7.0$  (平面波数 1771 相当) とし, 状態密度 (Density of States, DOS) 計算では FBZ における  $k$  点メッシュ 8×6×9 より 60 点の  $k$  点を選択した. La と Yb が重元素であることから相対論効果を取り入れるために, 二次摂動法でスピン-軌道相互作用を考慮した. LaYbO<sub>3</sub> の光学的性質は, 複素誘電関数  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$  を用いて計算した[20].

## 5.3 結果及び考察

### 5.3.1 結晶構造と結合距離

LaYbO<sub>3</sub>は、空間群 *Pnma* (No. 62) に属する斜方晶である[21]. **Fig. 5-1** に示すように、LaYbO<sub>3</sub>の単位格子中には4化学式量、全部で20個の原子が含まれている。La原子とYb原子は、それぞれWyckoffサイト4*c*及び4*b*に位置し、O原子はWyckoffサイト4*c*及び8*d*を占有する。**Table 5-1**に、構造最適化前後におけるLaYbO<sub>3</sub>の格子定数とLa-O間及びYb-O間の結合距離を示す。理論的に求まる格子定数は、実験値[21]とよく一致しており、両者の差は1.7%と小さいことがわかった。また、La、Yb及びOの原子座標についても、理論計算と実験値はよい一致を示した。なお、構造最適化は、絶対零度0 K（基底状態）での計算をしていることに注意する。以下では、構造最適化後の結晶構造データを用いて、エネルギーバンド計算を実施した。



**Fig. 5-1** Crystal structure of LaYbO<sub>3</sub> with Perovskite-type.

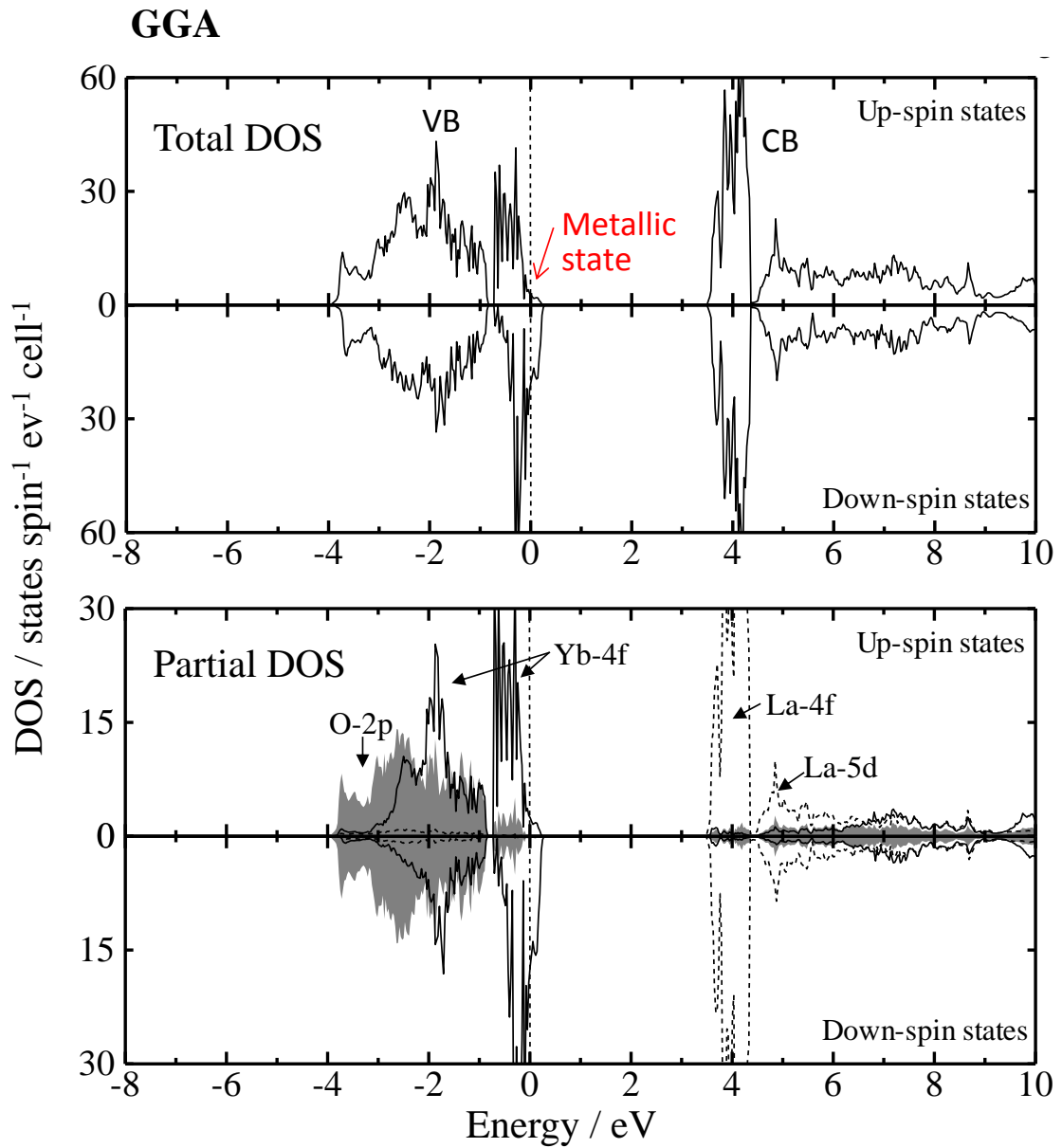
**Table 5-1** Structure-optimized lattice parameters and atomic positions of LaYbO<sub>3</sub> by using CASTEP code and the on-the-fly pseudopotential generator (cutoff : 630 eV).

<b>Lattice parameter</b>			$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$
Experimental <sup>Ref. [21]</sup>			6.0301	8.4094	5.8360
Calculated by OTFG			6.1290	8.5953	5.9067
<b>Atomic position</b>			$x$	$y$	$z$
Experimental	La		0.0510	1/4	0.9858
	Yb		1/2	0	0
	O1		0.4528	1/4	0.1189
	O2		0.3124	0.0625	0.6903
Calculated by OTFG	La		0.0536	1/4	0.9883
	Yb		1/2	0	0
	O1		0.4487	1/4	0.1204
	O2		0.3079	0.0631	0.6895
<b>Bond length</b>	Exp. / Å	Calc. / Å	<b>Bond length</b>	Exp. / Å	Calc. / Å
La – O1	2.3804	2.4134	Yb – O1 (×2)	2.2321	2.2976
La – O1	2.5495	2.5502	Yb – O2 (×2)	2.1961	2.2394
La – O2 (×2)	2.3678	2.4395	Yb – O2 (×2)	2.2491	2.2585
La – O2 (×2)	2.8217	2.7559			
La – O2 (×2)	3.0030	3.1479			

### 5.3.2 各手法による状態密度の比較

**Fig. 5-2** に、GGA 計算で得られた全状態密度 (Total DOS, TDOS) と構成元素 La, Yb, O に関する部分状態密度 (Partial DOS, PDOS) を示す。エネルギーの原点は価電子帯の頂上にとり、スピン分極のため、上向きスピン (up-spin) と下向きスピン (down-spin) の DOS を描画した。価電子帯 (Valence Band, VB) は、 $-4.22 \sim 0.22$  eV に渡って存在しており、 $-0.8$  eV 付近で 2 つの領域に分割できる。 $-4.22 \sim -0.93$  eV の下部価電子帯は、主に O 2p 軌道と Yb 4f 軌道から構成されており、互いに強く相互作用していることがわかった。 $-0.7$  eV 以上の DOS は、ほとんど Yb 4f 軌道が占有している。一方、 $3.5$  eV 以上の伝導帯 (Conduction Band, CB) に注目すると、伝導帯の底付近には La 4f 軌道が強く局在化し、 $5.0$  eV 付近は La 5d 軌道から主に構成されていることがわかった。GGA 計算から、VB-CB 間のエネルギーギャップは  $3.3$  eV と見積もられた。LaYbO<sub>3</sub> 薄膜を用いた紫外可視近赤外分光光測定では、その光学的バンドギャップは  $5.8$  eV [22] や  $6.7$  eV [23] であると報告されている。両者の比較から、GGA 計算の結果は、実験値と大きく異なっていることが明らかで、GGA 法の「バンドギャップ問題」である [24-26]。Fig. 5-2 で特に注目される点は、価電子帯が電子で完全に満たされていないこと、つまり、LaYbO<sub>3</sub> が金属状態であり、実験事実と反する結果になっていることである。このような計算結果の誤りは、GGA 法や LSDA 法が強相関係物質の d 電子や f 電子の状態を正しく記述できていないことに起因する。

これまで、半導体や絶縁体のバンドギャップを定量的に議論するために、多体摂動論に基づく GW 近似や、交換項に厳密な Hartree-Fock 交換積分を一定の割合で混合するハイブリッド汎関数が開発されている [27-29]。第 1 章で述べたように、これらの高級な計算法は、シリコンや酸化チタンといった単純な系でさえも膨大な計算コストを要するため、LaYbO<sub>3</sub> のような複雑な系に対して適用することは非現実的である。一般に、遷移金属や希土類系化合物のバンド計算において、onsite-exact-exchange またはハイブリッド法として B3PW91 汎関数や LSDA +  $U$  (または GGA +  $U$ ) 法が使用されている [16]。



**Fig. 5-2** TDOS and PDOS of  $\text{LaYbO}_3$  calculated from GGA approach. Dotted and solid lines are La and Yb atoms, respectively. Light gray filled field indicates O atoms.

Fig. 5-3 及び Fig. 5-4 に、B3PW91 法と GGA + $U$  法で得られた TDOS を示す。4f 電子間の相互作用を考慮したことで、どちらの方法でも、価電子帯頂上と非占有 Yb 4f 軌道との間にバンドギャップが現れ、LaYbO<sub>3</sub> は半導体に分類された。

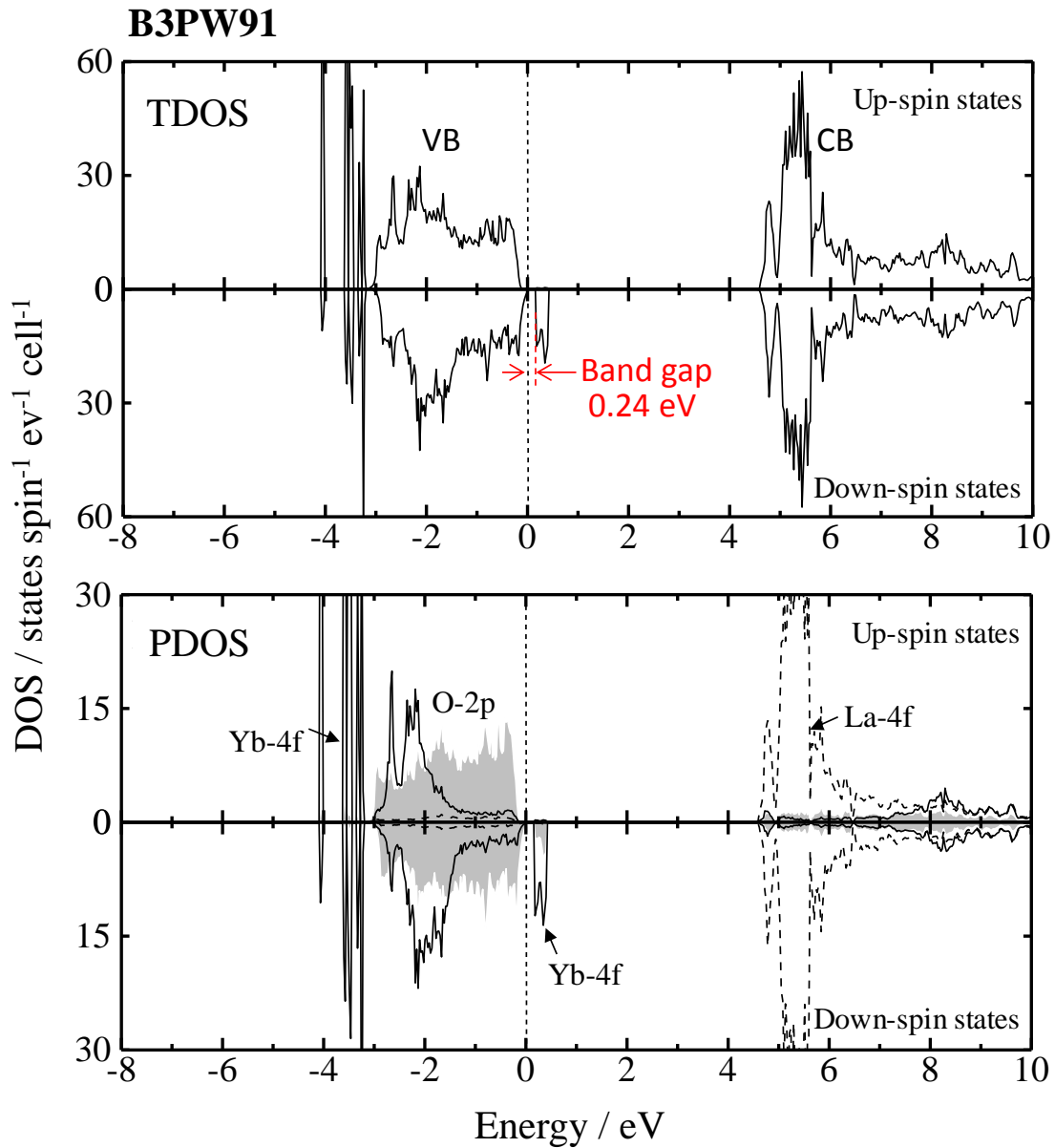
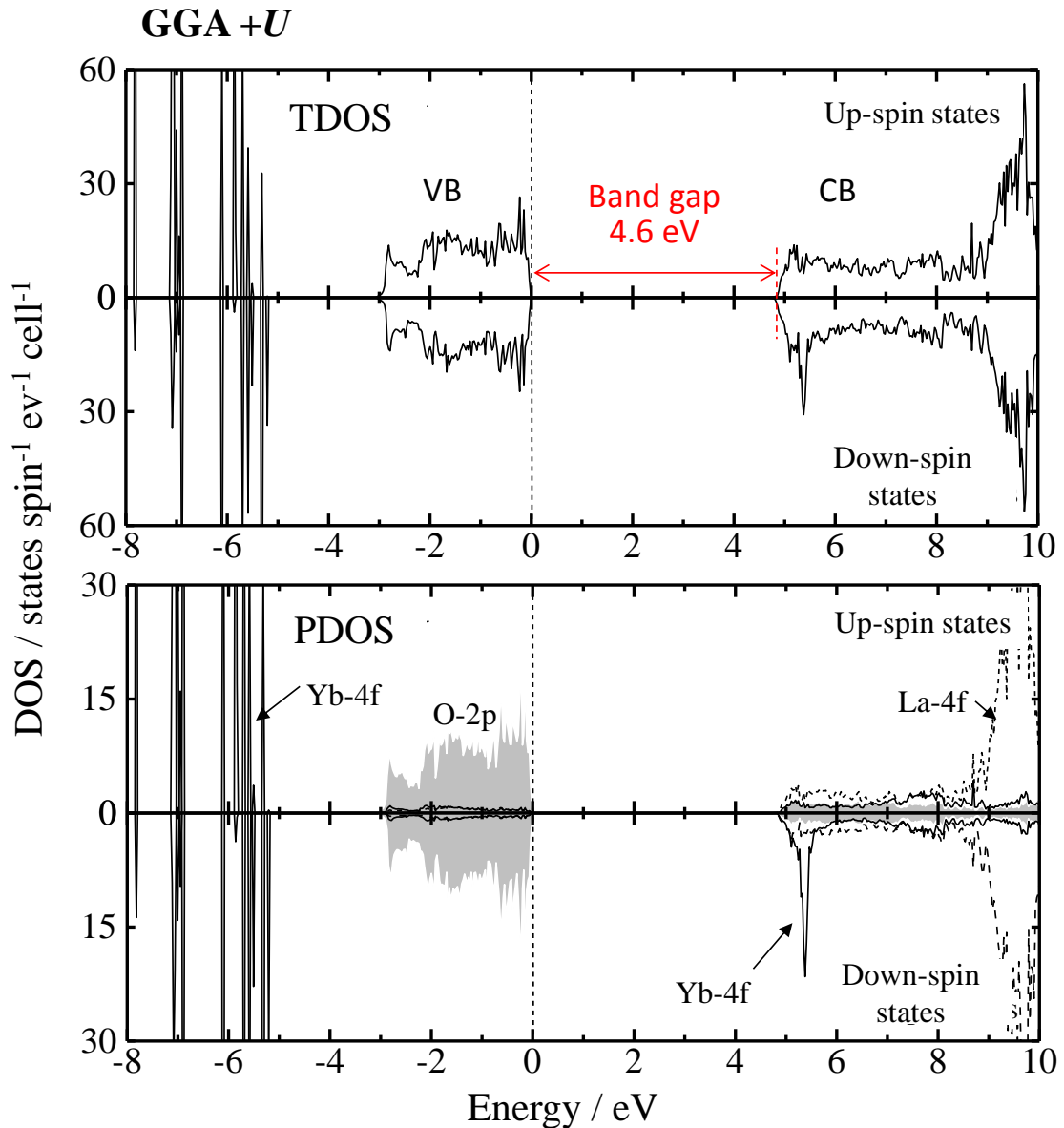


Fig. 5-3 Calculated TDOS and PDOS of LaYbO<sub>3</sub> by B3PW91 methods. Dotted and solid lines are La and Yb atoms, respectively. Light gray filled field indicates O atoms.



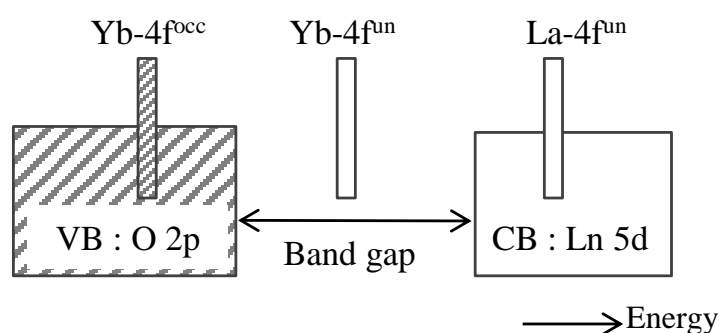
特に GGA + $U$  計算では, 4f 電子間の相互作用をあらわに考慮したことによって [19], Yb 4f 軌道は価電子帯の下方へ, La 4f 軌道は伝導帯の上方に移動し, そのバンドギャップは 4.6 eV と見積もられた. この値は, GGA や B3PW91 法の場合よりも改善されているが, GGA + $U$  計算における La 4f 軌道と Yb 4f 軌道のエネ



**Fig. 5-4** Calculated TDOS and PDOS of LaYbO<sub>3</sub> by GGA + $U$  methods. Dotted and solid lines are La and Yb atoms, respectively. Light gray filled field indicates O atoms.

ルギー位置は、以下に述べる Lal らの実験結果から判断して適切ではないと考えられる。通常、 $U$  パラメータの値は、バンドギャップや磁気モーメントなどの物性値を再現するように調整したり、DFT 計算から第一原理的に決定される[30]。言うまでもなく、Coulomb 反発力の大きさを厳密に求めることは大変難しく、 $U$  値の選択は恣意的、経験的になってしまう。よって、GGA + $U$  計算で得られる結果は、 $U$  ポテンシャルの値に強く依存することになる。

Lal らは、ランタノイド系酸化物  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  について高温での伝導度測定を行い、現象論的な考察から、Ln 4f 軌道のエネルギー準位に関して、次のように説明した[31]。  $\text{La}_2\text{O}_3$  では、La 4f 軌道は、VB : O 2p–CB : La 5d で構成されるバンドギャップの外側のエネルギー領域に存在する。一方、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$  では、電子で占有された Yb 4f 軌道は、価電子帯頂上よりも下に位置するが、空の Yb 4f 軌道はバンドギャップ (VB : O 2p–CB : Yb 5d) 中に現れる (Fig. 5-5)。このような Ln 4f 軌道のエネルギー位置に関する考察は、Jiang らによる高精度な one-shot  $\text{GW}_0@LDA + U$  計算の結果とよく一致する[18]。したがって、これ以降の計算では、Jiang らの  $\text{GW}_0@LDA + U$  計算の結果を参照データとし、 $\text{LaYbO}_3$  のバンドギャップ値と Ln 4f (Ln = La, Yb) 軌道のエネルギー位置に注意して、詳細な議論を行った。

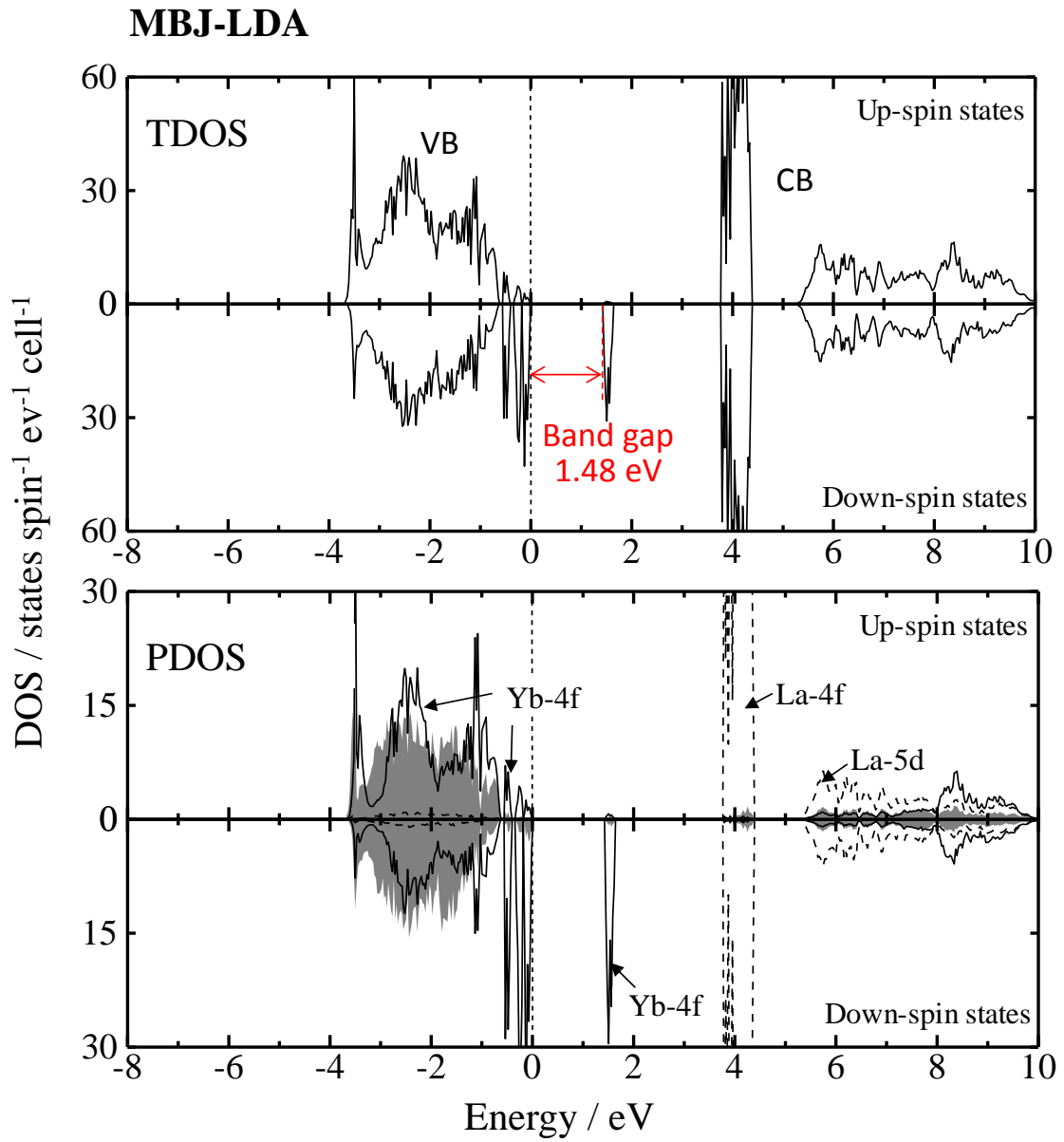


**Fig. 5-5** Energy band diagram for  $\text{La}_2\text{O}_3$  and  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  explained from experimental results[31] and GW calculation[18].

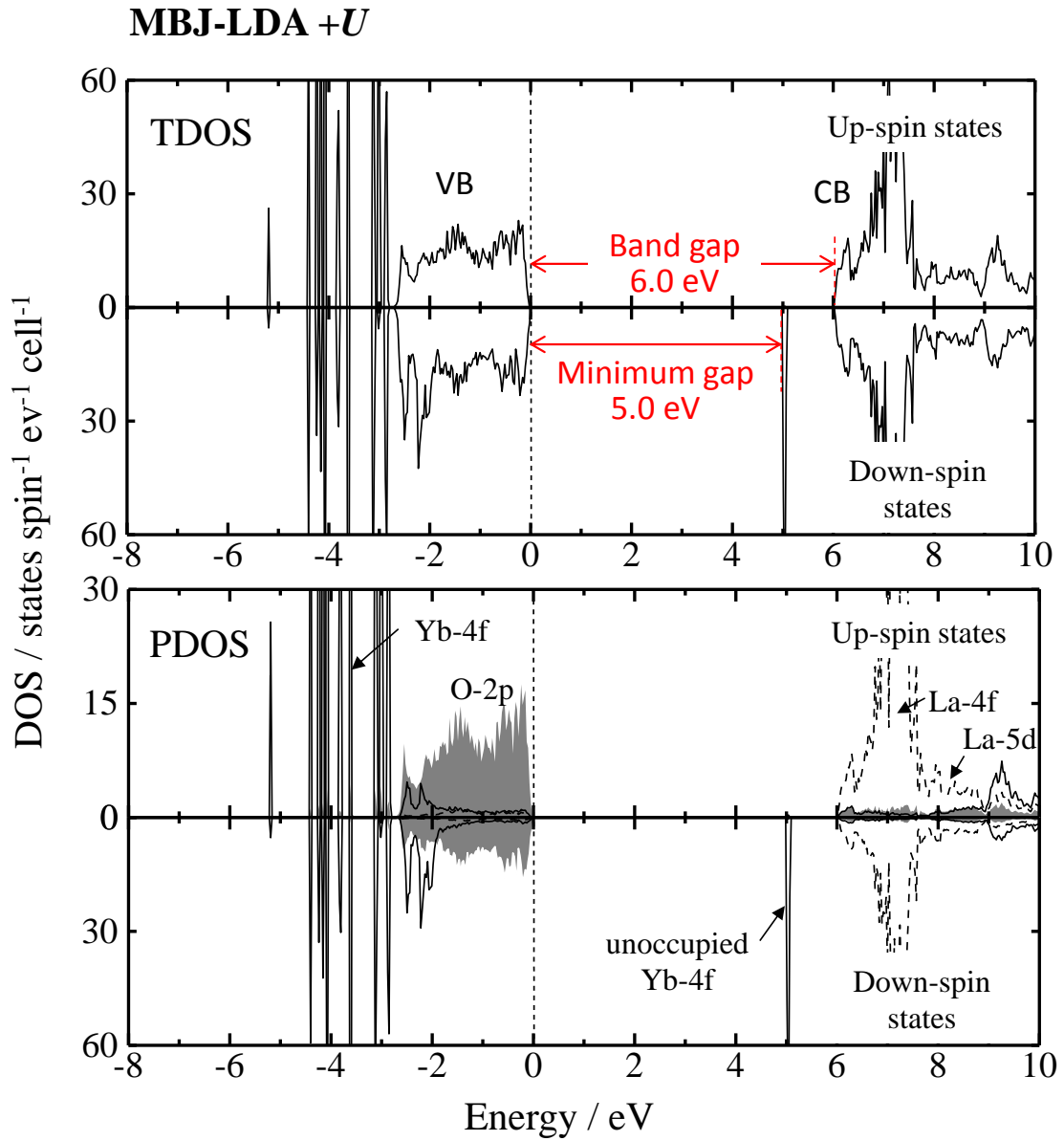
バンドギャップ問題に対する MBJ-LDA 法の有用性は、第 3 章や第 4 章で述べてきた通りである。しかしながら、MBJ-LDA 法においても、d 電子や f 電子に関する取り扱いが不十分であるため、強相関電子系物質のバンドギャップ値の予測を誤る傾向にある。最近、Jiang らは、このような MBJ-LDA 法の本質的な不具合を克服するために、MBJ-LDA 法と d/f 電子に関する Hubbard  $U$  補正を組み合わせた計算手法 (MBJ-LDA +  $U$  法) を提案した[32]。さらに、Zhang らは、MBJ-LDA +  $U$  法によって、Cu 系多成分半導体のバンドギャップを正確に再現できることを報告した[33, 34]。MBJ-LDA +  $U$  法は、GGA +  $U$  法と同程度の計算効率であるにも関わらず、GW 近似に匹敵する計算精度を持つことが確認されている。そのため、LaYbO<sub>3</sub> についても MBJ-LDA +  $U$  法を用いた計算を実施した。

**Fig. 5-6** に、通常の MBJ-LDA 法で得られた LaYbO<sub>3</sub> の TDOS と PDOS を示す。価電子帯頂上と空の Yb 4f 軌道間の最小バンドギャップは、1.48 eV と見積もられた。実験値よりも小さい値だが、B3PW91 法で得られたバンドギャップ値と比較して、MBJ-LDA 計算では、より改善されていることがわかる。一方、La 4f 軌道は伝導帯下端から分離しており、Lal らの報告を踏まえると、不適当なエネルギー位置に存在する。

次に、MBJ-LDA 法に + $U$  を考慮して得られた DOS 曲線を **Fig. 5-7** に示す。Ln 4f (Ln = La, Yb) 軌道に対して  $U$  補正 ( $U_{\text{eff}} = 5.4$  eV) を加えると、空の Yb 4f 軌道が LaYbO<sub>3</sub> の禁制帯中の上方へシフトすることがわかった。価電子帯頂上と Yb 4f 軌道間の最小バンドギャップは 5.0 eV と見積もられ、Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> について  $GW_0@LDA + U$  計算から求まる結果[18]に近い値であった。また MBJ-LDA 法と比較して、La 4f 及び Yb 4f 軌道のエネルギー位置も、MBJ-LDA +  $U$  計算では十分に改善されることが確認された。その結果、LaYbO<sub>3</sub> の光学的バンドギャップと近い理論値 (6.0 eV) が得られたと考えられる。但し、LaYbO<sub>3</sub> のバンドギャップ値をより正確に評価、議論するためには、より高精密な実験的検討が必要である。



**Fig. 5-6** TDOS and PDOS of LaYbO<sub>3</sub> calculated from MBJ-LDA approach. Dotted and solid lines are La and Yb atoms, respectively. Gray filled field indicates O atoms.



**Fig. 5-7** TDOS and PDOS of  $\text{LaYbO}_3$  calculated from MBJ-LDA +U approach. Dotted and solid lines are La and Yb atoms, respectively. Gray filled field indicates O atoms.

### 5.3.3 複素誘電関数と吸収係数の予測

次に, MBJ-LDA +*U* 計算の結果に基づいて, 複素誘電関数  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$  と磁気モーメントを見積もった. **Fig. 5-8** に,  $\text{LaYbO}_3$  について得られた複素誘電関数を示す.  $\text{LaYbO}_3$  は斜方晶であるため, 誘電関数のテンソル成分は 3 つの対角成分 *xx*, *yy*, *zz* が独立である.  $\omega \rightarrow 0$  のとき, 誘電関数の実数部は理論屈折率を表し,  $\text{LaYbO}_3$  に関して 2.19 と求まった. この値は,  $\text{LaYbO}_3$  薄膜に関する実験値 (1.8 ~1.9) [22] と近い値であった. 一方, 誘電関数の虚数部は, 価電子帯-伝導帯間の電子遷移と密接に関連する.  $\epsilon_2(\omega)$  において観察される幾つかのピークは, DOS との比較から, 主に価電子帯の Yb 4f または O 2p 軌道から伝導帯の La 4f/5d 軌道への遷移によるものと考えられる. 但し,  $\epsilon_2(\omega)$  の各ピークには, 多くの直接あるいは間接遷移が関与していることに注意する.

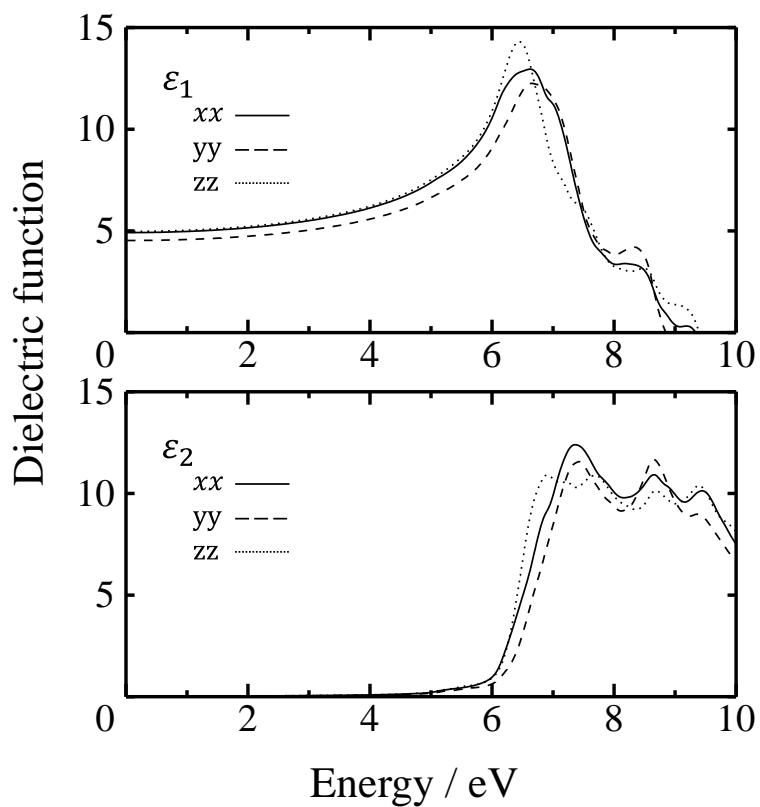
さらに, 複素誘電関数と次式を用いて,  $\text{LaYbO}_3$  の吸収係数  $I(\omega)$  を計算した.

$$I(\omega) = \frac{\sqrt{2}\omega}{c} \left\{ \sqrt{\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2} - \epsilon_1(\omega) \right\}^{1/2}$$

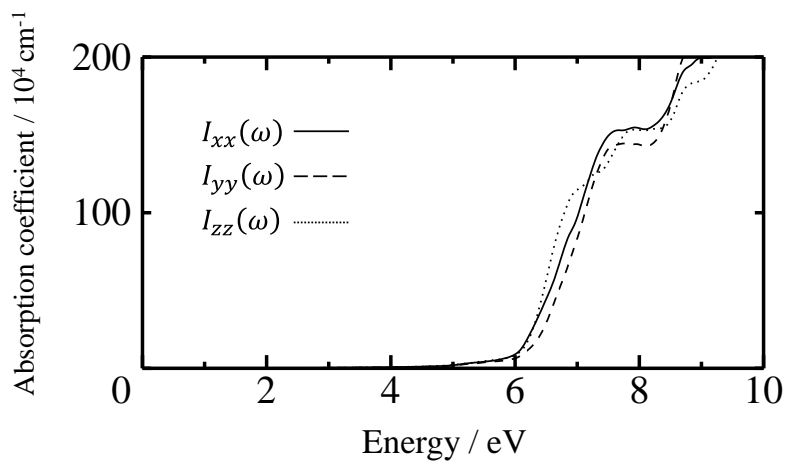
**Fig. 5-9** に, 算出された吸収係数の 3 成分  $I_{xx}$ ,  $I_{yy}$ ,  $I_{zz}$  を示す. DOS 解析から予想されるように, ピークは価電子帯の Yb 4f 軌道または O 2p 軌道から伝導帯下部へのバンド間遷移に関係する. しかしながら,  $\text{LaYbO}_3$  の吸収係数に関して, まだ実験の報告例がないため, 直接の比較には至らなかった. また,  $\text{LaYbO}_3$  結晶に関する磁気モーメントは  $4.0 \mu_B$  ( $\mu_B$  はボーア磁子) と見積もられ, 実験値[35] と近いことがわかった. 一方,  $\text{Yb}^{3+}$  に関する軌道磁気モーメントは  $0.5 \mu_B$  と算出されたが, こちらもまだ報告例がない. そのため, 本研究で得られた軌道磁気モーメントの値は,  $\text{LaYbO}_3$  結晶だけでなく f 軌道を有する複合酸化物を議論するための参照値として利用できると思われる.

**Table 5-3** Theoretical refractive index and magnetic moment of  $\text{LaYbO}_3$ .

Refractive index	Magnetic moment	Orbital magnetic moment
2.19	$4.0 \mu_B$	$0.5 \mu_B$



**Fig. 5-8** Dielectric function,  $\epsilon_1$  and  $\epsilon_2$ , of  $\text{LaYbO}_3$  calculated from the MBJ-LDA + $U$  approach.



**Fig. 5-9** Calculated absorption coefficients  $I(\omega)$  of  $\text{LaYbO}_3$  by MBJ-LDA + $U$  approach.

## 5.4 本章のまとめ

本章では、プロトン伝導体として注目されている  $\text{LaYbO}_3$  に着目し、その固体電子構造を第一原理分子動力学計算及びエネルギーバンド計算から検討した。標準的な GGA 計算では、 $\text{LaYbO}_3$  は金属状態となり、価電子帯と伝導帯間のバンドギャップはかなり過小評価された。4f 軌道間の電子反発相互作用を考慮するために、B3PW91 法と GGA + $U$  法を適用したところ、バンドギャップは、それぞれ 0.24 eV と 4.6 eV と見積もられ、 $\text{LaYbO}_3$  は半導体として分類された。しかしながら、算出されたバンドギャップ値は実験値よりもまだ小さく、また、Ln (Ln = La, Yb) 4f 軌道のエネルギー位置は、実験結果に基づいて考察されたものと大きく異なった。 $\text{LaYbO}_3$  に MBJ-LDA 法を用いると、B3PW91 法の場合よりもバンドギャップ値が改善されるが、f 軌道に関する取り扱いがまだ不十分であることがわかった。そのため、MBJ-LDA 法に  $U$  ポテンシャルを考慮した計算を実施したところ、La 4f 軌道は伝導帯の底付近、Yb 4f 軌道は禁制帯中に存在し、実験的に見積もられるエネルギー位置を適切に反映することがわかった。その結果、 $\text{LaYbO}_3$  の光学的エネルギーギャップを再現することが可能となった。さらに、MBJ-LDA + $U$  計算の結果に基づいて、 $\text{LaYbO}_3$  の吸収係数と磁気モーメントを初めて予測した。本研究は、MBJ-LDA + $U$  法が f 軌道を含む実用材料に対して有用であることを示すと同時に、今後の  $\text{LaYbO}_3$  系材料の理論的、実験的研究に対して基礎的な知見を与えるものと考えられる。



## 参考文献

- [1] T. Ishihara, J. Yan, M. Enoki, S. Okada, H. Matsumoto, *J. Fuel Cell Sci. Tech.*, **5**, 31205 (2008).
- [2] C-K. Yang, Y. Yamazaki, A. Aydin, S.M. Haile, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 13612 (2014).
- [3] Y. Okuyama, T. Kozai, T. Sakai, M. Matsuka, H. Matsumoto, *Electrochimica Acta*, **95**, 54 (2013).
- [4] T. Sakai, K. Isa, T. Kozai, Y. Okuyama, T. Ishihara, H. Matsumoto, *Inter. J. Hydrogen Energy*, **38**, 6842 (2013).
- [5] Y. Okuyama, S. Ikeda, T. Sakai, H. Matsumoto, *Solid State Ionics*, **262**, 865 (2014).
- [6] Y. Okuyama, K. Okuyama, Y. Mizutani, T. Sakai, Y. Lee, H. Matsumoto, *Inter. J. Hydrogen Energy*, **39**, 20829 (2014).
- [7] F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.*, **102**, 226401 (2009).
- [8] A.D. Becke, E.R. Johnson, *J. Chem. Phys.*, **124**, 221101 (2006).
- [9] S.D. Guo, *J. Magn. Magn. Mater.*, **377**, 226 (2015).
- [10] S.D. Guo, *Eur. Phys. J. B* 88:82, (2015).
- [11] D. Koller, F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. B*, **83**, 195134 (2011).
- [12] V. Milman, B. Winkler, J.A. White, C.J. Pickard, M.C. Payne, E.V. Akhmatkaya, R.H. Nobes, *Int. J. Quantum Chem.*, **77**, 895 (2000).
- [13] K. Lejaeghere, V. Van Speybroeck, G. Van Oost, S. Cottenier, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, **39**, 1 (2014).
- [14] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865 (1996).
- [15] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B*, **13**, 5188 (1976).
- [16] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Wien, Austria), 2001. ISBN 3-9501031-1-2.
- [17] R. Pentcheva, H.S. Nabi, *Phys. Rev. B*, **77**, 172405 (2008).

- [18] H. Jiang, P. Rinke, M. Scheffler, *Phys. Rev. B*, **86**, 125115 (2012).
- [19] D. Richard, E.L. Munoz, M. Renteria, L.A. Errico, A. Svane, N.E. Christensen, *Phys. Rev. B*, **88**, 165206 (2013).
- [20] C. Ambrosch-Draxl, *J. Sofo, Comput. Phys. Commun.*, **175**, 1 (2006).
- [21] A. Martinelli, R. Masini, C. Artini, G.A. Costa, L. Keller, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **25**, 426005-1 (2013).
- [22] W. Su, L. Yang, B. Li, *Appl. Surf. Sci.*, **257**, 2526 (2011).
- [23] W. Su, D. Huo, B. Li, *Surf. Rev. Lett.*, **19**, 1250013 (2012).
- [24] L.J. Sham, M. Schluter, *Phys. Rev. B*, **32**, 3883 (1985).
- [25] R.O. Jones, O. Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.*, **61**, 689 (1989).
- [26] P. Mori-Sánchez, A.J. Cohen, W.T. Yang, *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 146401 (2008).
- [27] S.V. Faleev, M. van Schilfgaarde, T. Kotani, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 126406 (2004).
- [28] M. Shishkin, M. Marsman, G. Kresse, *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 246403 (2007).
- [29] J. Heyd, G.E. Scuseria, M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.*, **118**, 8207 (2003).
- [30] J. Holsa, T. Laamanen, M. Lastusaari, J. Niittykoski, P. Novak, *J. Rare Earth*, **27**, 550 (2009).
- [31] H.B. Lal, K. Gaur, *J. Mater. Sci.*, **23**, 919 (1988).
- [32] H. Jiang, *J. Chem. Phys.*, **138**, 134115 (2013).
- [33] Y. Zhang, J. Zhang, W. Gao, T.A. Abtew, Y. Wang, P. Zhang, W. Zhang, *J. Chem. Phys.*, **139**, 184706 (2013).
- [34] Y. Zhang, Y. Wang, L. Xi, R. Qiu, X. Shi, P. Zhang, W. Zhang, *J. Chem. Phys.*, **140**, 74702 (2014).
- [35] K. Ito, K. Tezuka, Y. Hinatsu, *J. Solid State Chem.*, **157**, 173 (2001).

## 第 6 章 Zr 添加による $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ 多孔質構造体の合成

### 6.1 緒言

第 2 章では、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  の単相試料が金属錯体から合成でき、低温での短時間焼成による高比表面積化が可能であることを示した。また、La 添加によって  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  の吸収端がレッドシフトし、可視光照射下でも高い光触媒活性を示すことを見出した。今後、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  系粉体を光触媒として活用するためには、異種酸化物と複合化して、更なる高比表面積化やキャリア分離効率の向上を目指した材料設計が必要である。そこで、第 6 章ではビスマス以外の複合酸化物を取り扱った。

資源量が豊富でエコ・フレンドリーな元素群から構成されるカルシウムフェライト ( $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ ) は、グリーンマテリアルの有力候補である[1]。これまで  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  に関しては、磁氣的性質が広く研究されており、 $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  中の Fe 原子はネール温度以下で反強磁性スピン配列を持つことが Mössbauer 測定や磁気測定によって明らかにされている[2, 3]。また、著者らによる反強磁性スピン配列を考慮した第一原理エネルギーバンド計算において、 $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  の固体電子構造も明らかになっている[4]、近年では、 $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  は、高温型電気化学デバイス材料[5-7]、酸化触媒[8]、可視光応答型光触媒[9-12]やガス吸収剤[13]のような機能性無機材料として注目されている。これらの表面反応を伴う用途では、高比表面積を有する超微粒子の調製が不可欠であるが、 $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  の調製は、一般に酸化物や炭酸塩を出発原料とする固相反応法で行われている。この手法では、900 °C 以上の高温での焼成を必要とするため、得られる粒子は粗大で比表面積が非常に小さくなる。このため、電気化学デバイスや触媒として  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  を使用する場合、その性能は限定的であり、より低い温度で高比表面積を有する  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  の調製方法の確立が求められている。

著者らは、リンゴ酸を用いる有機酸錯体法により  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  を調製すると、固相法と比較して、200 °C 低い 700 °C で  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  の単相が生成し、その比表面積は約 5 倍大きくなることを報告した[14]。しかしながら、リンゴ酸錯体法 (malic acid

complex method) では、 $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  の粒子同士が強く接合し、微細構造の制御は難しいことがわかった。 $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  粒子の微細構造制御の方法として、使用する有機酸の選択や異種元素の添加が挙げられる。従来から、セラミックス材料に異種元素を添加すると、ホスト材料の物性だけでなく、焼結挙動にも顕著な変化が現れることが知られている[15]。特に、ホスト材料の格子中や表面に導入された異種元素は、粒子の微細組織や構造に大きな変化をもたらすことが期待される。実際、著者らは、Ti を添加すると  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  粉体が微細化し、比表面積が向上することを報告した[14]。また、Zr を添加すると  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  の表面に微細な多孔質構造が出現することを新たに見出した[16]。

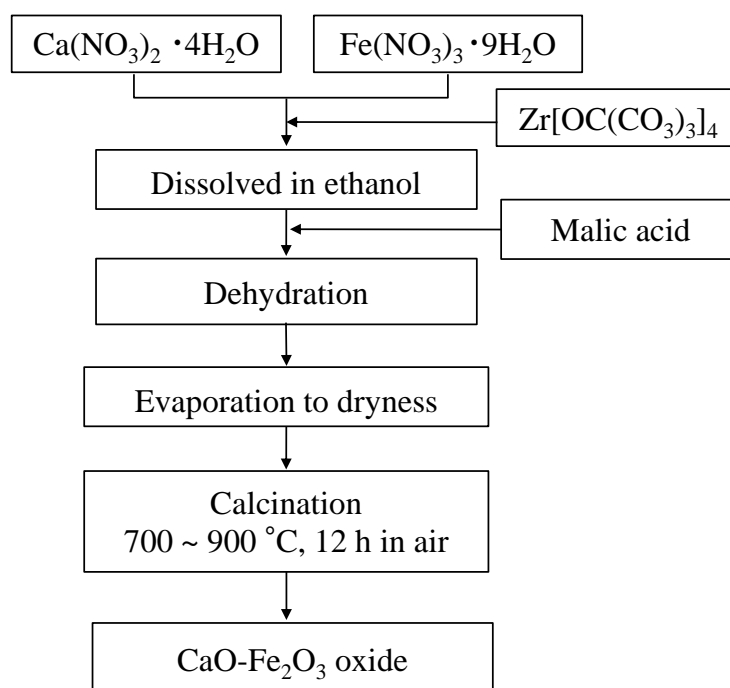
一般に、多孔質無機材料を調製するには、高分子テンプレートのような高価な消耗材を使用するケースが多い。これに対して、異種元素の添加によって多孔質構造の構築や制御が可能となれば、消耗材が不用でコストパフォーマンスに優れた材料合成法を提供できる。これまで、 $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  に対する不純物添加の研究例として、その伝導度を改善することを目的とした Na と Mg のダブルドープ ( $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Mg}_y\text{O}_4$ ) [17] や Ag ドープ[18] に関するものが報告されている。しかしながら、4 価のカチオンをドープした研究例は行われていない。

本章では、リンゴ酸錯体法によって、無添加及び Zr を添加した Ca-Fe 系前駆体を合成した。それを熱分解して得られる複合酸化物について、結晶構造、比表面積、光学吸収、細孔分布、粒子形態に関する基礎物性を評価するとともに、 $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  に対する Zr の添加効果及び Zr 添加量と物性との関係を明らかにした。

## 6.2 実験方法

### 6.2.1 試料調製

$\text{CaFe}_2\text{O}_4$  の合成はリンゴ酸錯体法で行った. その合成プロセスを **Fig. 6-1** に示す. 出発原料には, 硝酸カルシウム  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (和光純薬, 99.9 %) と硝酸鉄  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (和光純薬, 99.9 %), DL-リンゴ酸 (和光純薬, 99.5 %) を用いた.  $\text{Ca} : \text{Fe} : \text{リンゴ酸} = 1 : 2 : 3$  のモル比で, 出発原料をエタノールに溶解させた前駆体溶液を調製し, Zr の添加には, Zr ブトキシド (和光純薬, 85 %) を用いた. Zr の添加量は, Fe に対して 5 mol% と 10 mol% とした. ホットプレート上で前駆体溶液を攪拌しながら段階的に昇温し, 脱水, 蒸発乾固させて前駆体粉末を得た. 回収した粉末をアルミナ乳鉢中で粉砕し, 残留する有機物を除去するために, 空气中  $400\text{ }^\circ\text{C}$  で 30 分間の熱処理した. 前処理を施した前駆体粉末をアルミナルツボに入れて,  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  の昇温速度で加熱し, 空气中  $700 \sim 900\text{ }^\circ\text{C}$  で 12 時間焼成した. 比較のために,  $\text{CaCO}_3$  と  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  を用いて固相反応法により  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  粉体を調製した.



**Fig. 6-1** Preparation procedure for Zr-added  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  powders by malic acid complex method.

## 6.2.2 キャラクターゼーション

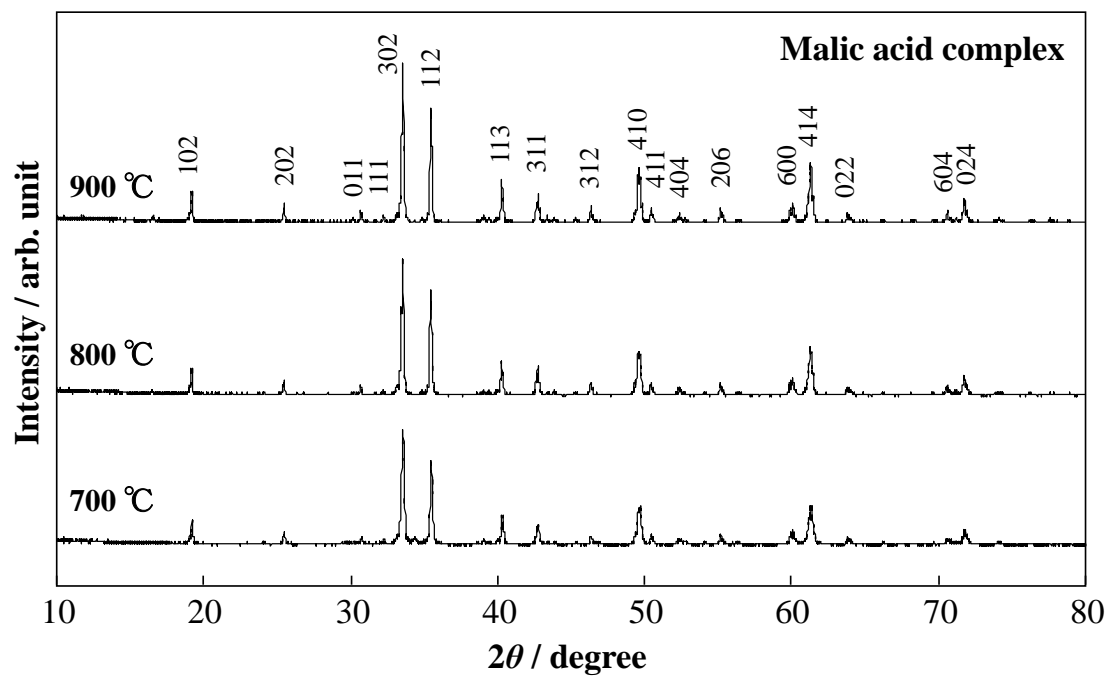
合成した試料の結晶構造解析には、粉末 X 線回折装置（株式会社リガク製、Ultima IV）を用い、X 線回折測定（X-ray Diffraction, XRD）を行った。測定条件は、X 線源：Cu-K $\alpha$  線、管電圧-管電流：30kV-20mA、走査範囲（ $2\theta$ ）： $10^\circ \sim 80^\circ$ 、スキャン速度： $2.0^\circ/\text{min}$ 、サンプリング角度： $0.01^\circ$ 、積算回数：3 回とした。結晶相は、PDF カードとの照合により同定した[19]。試料中の元素の化学結合状態は、X 線光電子分光（X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS）測定により調べた。XPS 測定は、 $10^{-6}$  Pa 以下の真空中において、X 線源：Al-K $\alpha$  線、検出器：Kratos AXIS-165 Supectrometer を備えた JEOL 製 JPS-9010MX を使用した。得られた XPS スペクトルの束縛エネルギー（Binding Energy, BE）値は、C 1s ピークを 285.0 eV として補正した。試料の元素分析は、蛍光 X 線（X-ray Fluorescence analysis, XRF）分析により行った。XRF 測定には、エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置（(株)リガク製、EDXL 300）を用い、Al, Mo 及び Cu を二次ターゲットとした。粉末試料の紫外可視拡散反射スペクトル測定には、UV-vis 分光計（日本分光製、JASCO V-550）を使用し、測定波長範囲は 300 ~ 800 nm とした。得られた拡散反射スペクトルは、Kubelka-Munk (KM) 法により解析した。結晶の局所環境を調べるために、ラマン分光測定を行った。CCD 検出器を備えた顕微ラマン分光装置（Renishaw 製 inVia）を使用し、室温で波長：532 nm、出力：< 1.5 mW の半導体レーザーを光源とした。試料の比表面積及び細孔分布は、 $-196^\circ\text{C}$  における窒素ガス吸脱着測定から Brunauer-Emmett-Teller (BET) 法 [20] 及び Battett-Jouner-Halenda (BJH)法[21]を用いて評価した。測定装置には、Quantachrome Instruments 社製、NOVA 1200e を使用し、試料の前処理は、真空中  $300^\circ\text{C}$  で 6 時間加熱することで行なった。試料の微視的観察には、走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope, SEM）を使用した。装置には電界放射走査型電子顕微鏡（JEOL 製、JSM-6340F）を用い、加速電圧：5 kV の観察条件を用いた。

## 6.3 結果及び考察

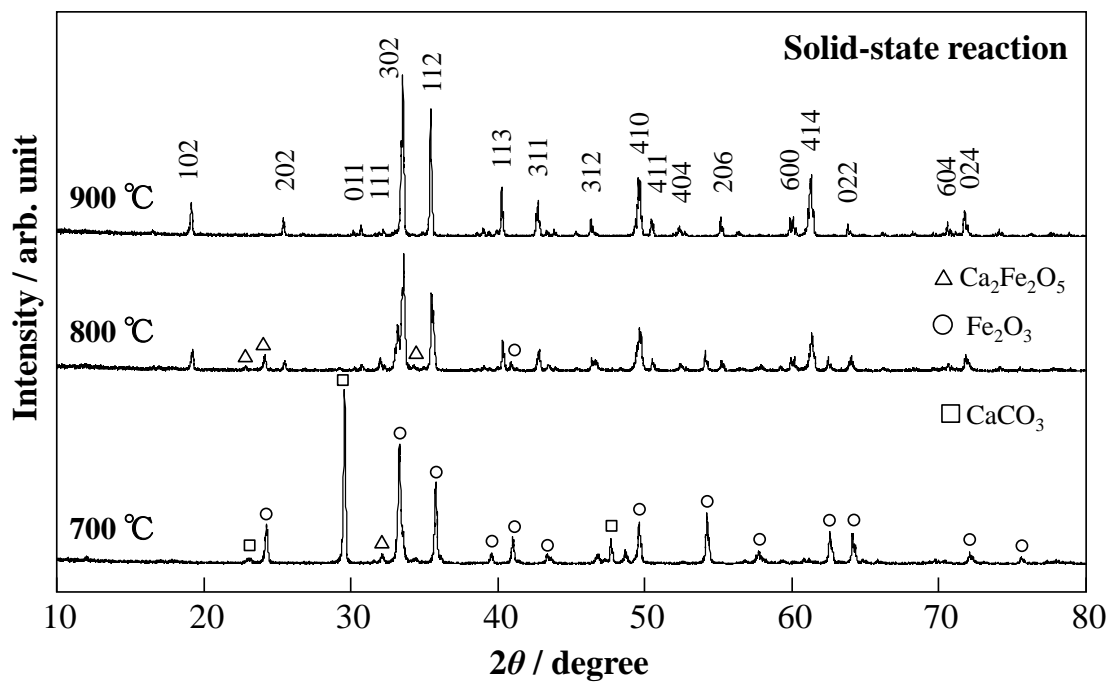
### 6.3.1 リンゴ酸錯体法による $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ の合成と Zr 添加

**Fig. 6-2 (a)**と**(b)**に、リンゴ酸錯体法及び固相反応法で調製した試料の XRD パターンを示す。各試料は、空气中 700 ~ 900 °C で 12 時間熱処理したものを比較している。固相反応法では、700 °C において  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  及び  $\text{CaCO}_3$  に帰属される回折ピークが確認された。焼成温度が高くなるにつれて、 $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  に起因する回折ピークの強度が増大し、900 °C で焼成した場合には、 $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  相のみが生成した。これに対して、リンゴ酸錯体法では 700 °C 焼成後に  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  の単相が得られることがわかった。この温度は、固相反応法の場合よりも 200 °C 低く、低温での  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  の合成には、リンゴ酸錯体法が適していることが明らかとなった。 $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  の格子定数は、 $a = 9.2281$ ,  $b = 10.7050$ ,  $c = 3.0185$  Å と算出され、報告されている文献値 (PDF No.00-032-0168) とよく一致した。

**Fig. 6-3 (a)**と**(b)**に、5 mol% 及び 10 mol% の Zr を添加した Ca-Fe 系試料に関する XRD パターンを示す。**Fig. 6-4** には、700 °C 焼成と 900 °C 焼成した試料の XRD パターンを比較して示す。Zr 添加前駆体を空气中 700 °C で 12 時間焼成すると、 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  がわずかに存在するものの、ほとんどの回折ピークが  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  相に帰属されることがわかった。熱処理温度を上げてても、不純物ピークは消失せず、900 °C での熱処理後に  $\text{CaZrO}_3$  相の生成が確認された。以上の XRD 測定結果から、 $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  に対する Zr の固溶限界は、非常に小さいものと推測された。



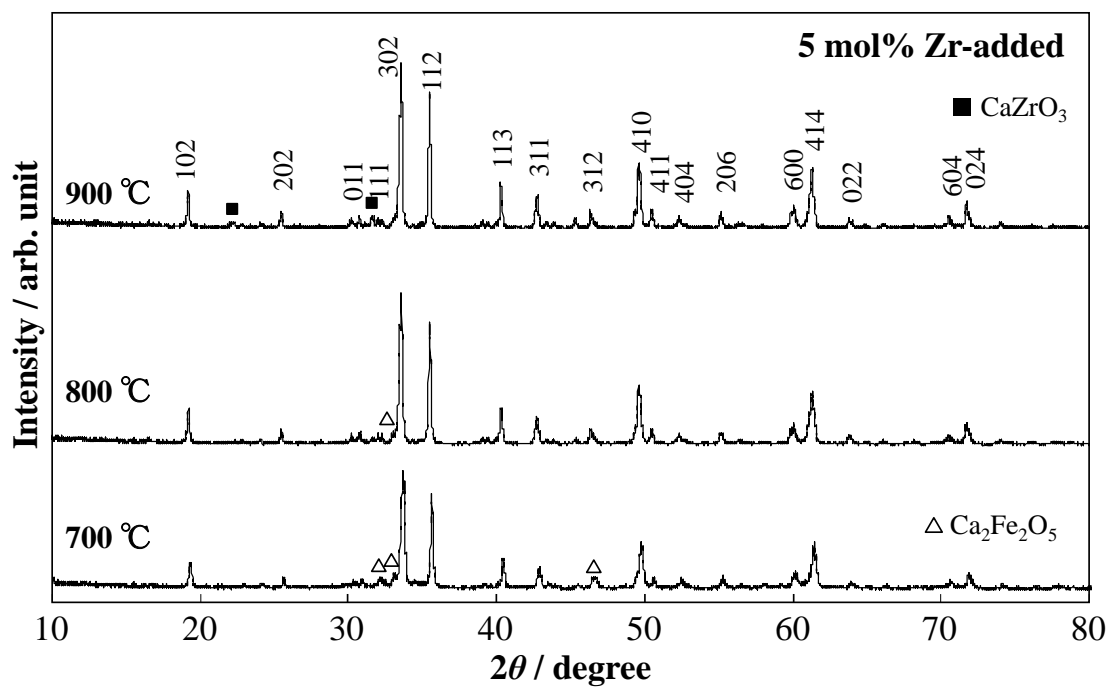
(a)



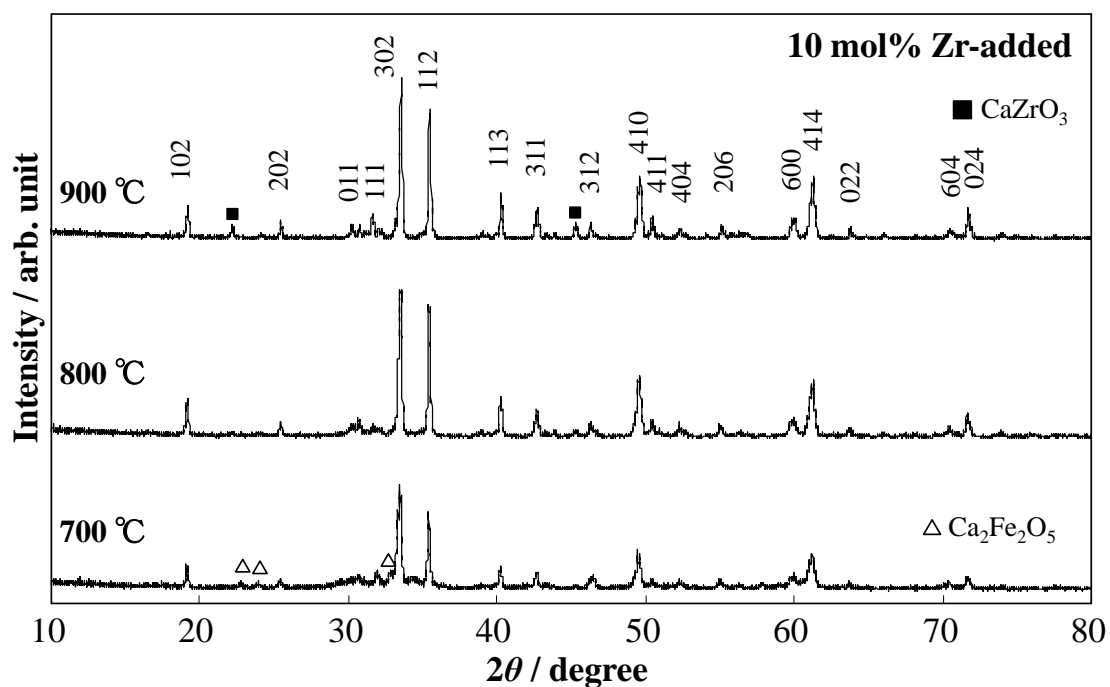
(b)

**Fig. 6-2** XRD patterns of CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> powders prepared from malic acid complex (a) and solid-state reaction (b). Laue indexes are given for CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.



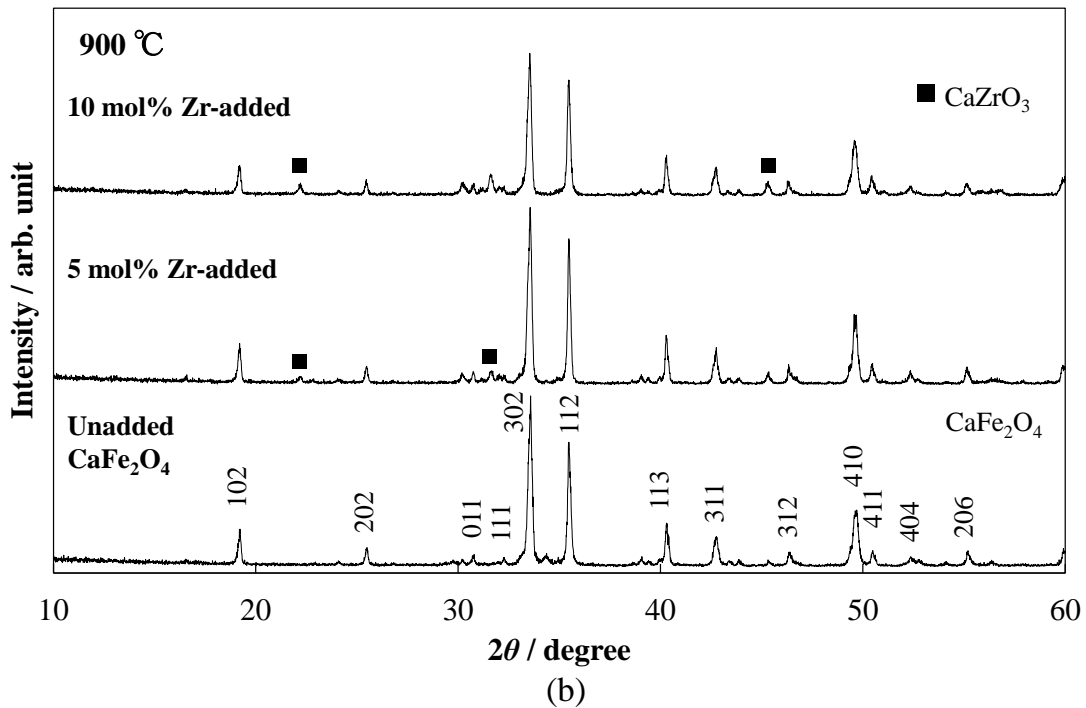
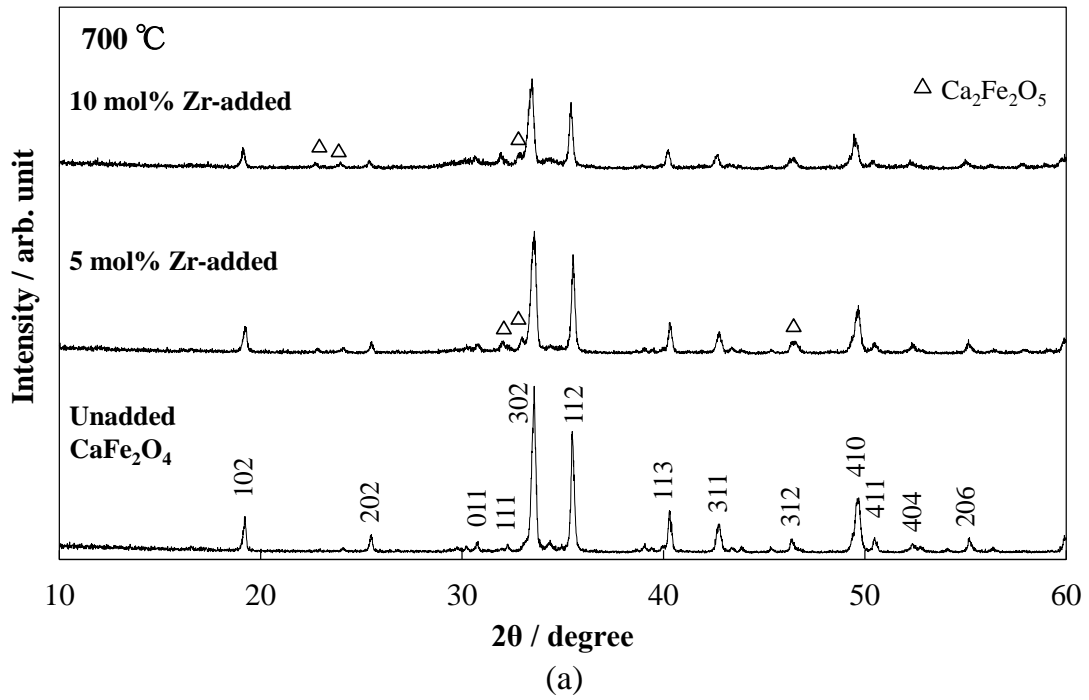


(a)



(b)

**Fig. 6-3** XRD patterns of 5 mol% (a) and 10 mol% (b) Zr-added  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  powders prepared from malic acid complex method. Laue indexes are given for  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ .



**Fig. 6-4** XRD patterns of Zr-added  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  powders calcined at 700 °C (a) and 900 °C (b) prepared from malic acid complex method. Laue indexes are given for  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ .

次に、 $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  の 112 面反射ピークに対して、Scherrer 式を用いて平均結晶子径を算出した。空气中、 $700^\circ\text{C}$  で焼成した未添加、5 mol% 及び 10 mol% の Zr を添加した  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  について、各々 49.7, 32.0, 27.7 nm と見積もられた。一方、 $900^\circ\text{C}$  焼成試料では、各々 60.5, 37.8, 37.7 nm であった (Fig. 6-5)。いずれの試料においても、焼成温度の増加とともに結晶子径が増大した。しかしながら、 $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  に Zr を添加した試料では、無添加の場合よりも結晶子径が小さいことから、 $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  の結晶成長が、Zr 添加によって抑制されていると考えられた。

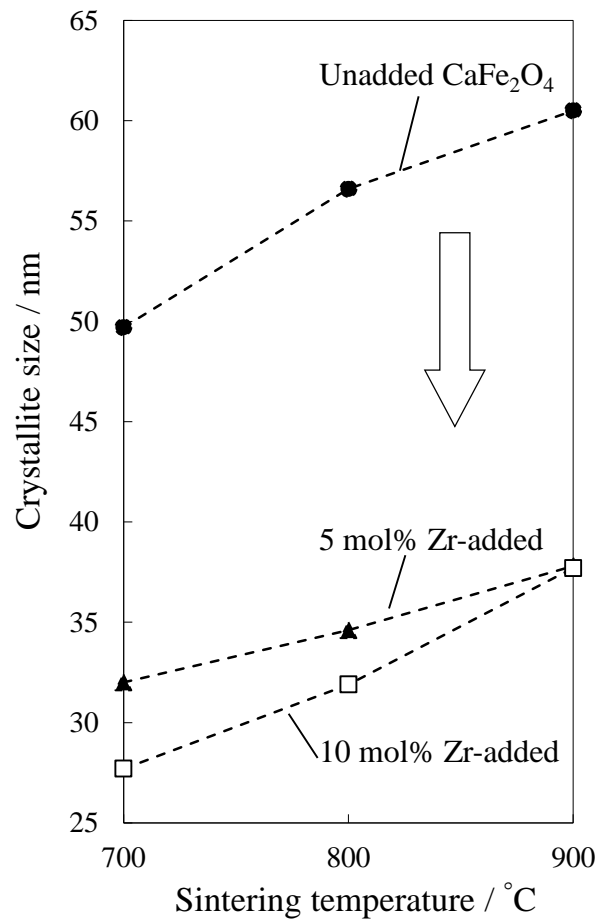
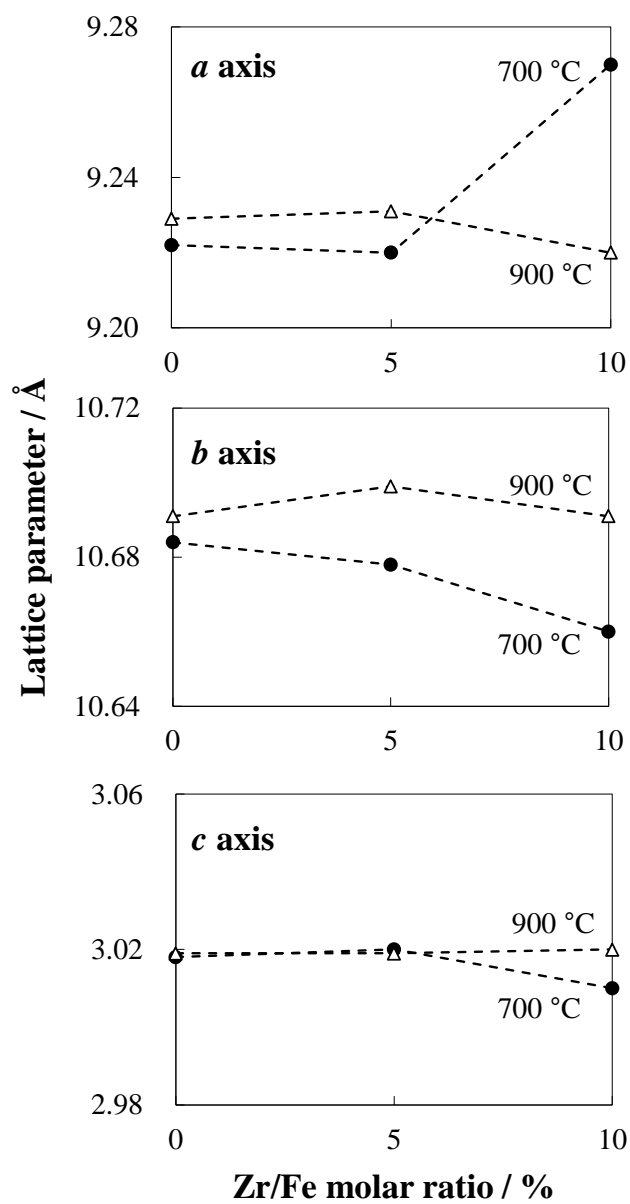
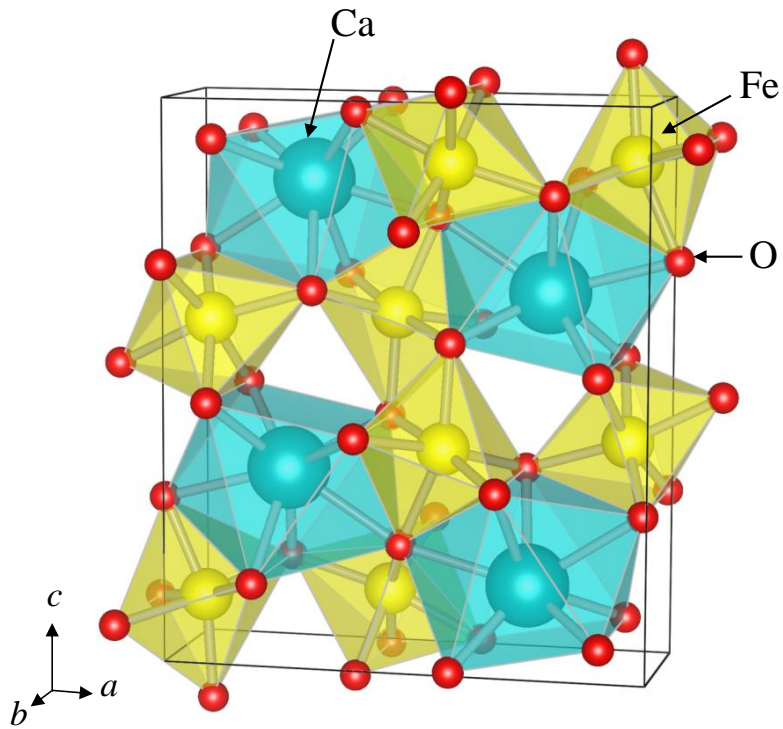


Fig. 6-5 Effect of Zr-adding on the crystallite size of  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ .

Fig. 6-6 に、Zr 添加量と  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  の格子定数との関係を示す。700 °C で焼成した試料の格子定数  $a$  は、5 mol% の Zr 添加までほとんど変化しなかったが、10 mol% では一転して増加した。  $b$  は、10 mol% の Zr 添加まで徐々に減少し、  $c$  は 10 mol% までほぼ変わらなかった。 Fig. 6-7 と Table 6-1 に示すように、  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  結晶では、Ca 原子と Fe 原子はそれぞれ 8 つと 6 つの酸素原子に配位されている [22]。  $\text{Ca}^{2+}$ 、  $\text{Fe}^{3+}$ 、  $\text{Zr}^{4+}$  のイオン半径は、各々 1.12、 0.645、 0.84 Å である [23]。ここで、  $\text{Fe}^{3+}$  が  $\text{Zr}^{4+}$  で置換される場合、  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  の格子定数は、 Vegard 則に従って Zr 添加量とともに増加すると予想される。しかしながら、  $\text{Zr}^{4+}$  イオンは優先的に 8 配位サイトを占有する傾向があるため、  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  の格子定数の変化の解釈は単純ではない。実際に、算出された  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  の格子定数は、Zr の添加によってほとんど変化せず、格子定数  $b$  だけが徐々に減少した。XRD 測定結果から、Zr を添加した試料では  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  相とともに微量の不純物相が確認された。このことから、添加した Zr の一部は  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  結晶中にドーピングされるが、余分な Zr は  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  の粒界や表面に析出して存在している可能性が考えられる。また、次節で述べる XPS 測定では、700 °C 焼成試料の表面に  $\text{CaCO}_3$  が存在することが示唆された。さらに、900 °C で焼成した試料では  $\text{CaZrO}_3$  が生成したことを踏まえると、  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  結晶中に固溶しなかった Zr と  $\text{CaCO}_3$  が反応した可能性が考えられる。但し、Zr を添加した  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  試料では、XRD 回折強度が非常に弱いので、同定できない幾つかの不純物ピークも存在した。900 °C で焼成した試料については、Zr 添加量と格子定数の関係がより複雑であり、その詳細についてまだ明らかでない。以上の XRD 測定及び解析の結果に基づいて総合的に判断すると、  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  に対する Zr の固溶限界は、5 mol% より小さいものと考えられる。



**Fig. 6-6** Relationship between lattice parameters of  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  and the amount of Zr additives (calcination temperature ● : 700 °C, Δ : 900 °C).



**Fig. 6-7** Crystal structure of  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ . (Yellow polyhedron : distorted  $\text{FeO}_6$  octahedral, blue polyhedron :  $\text{CaO}_8$ )

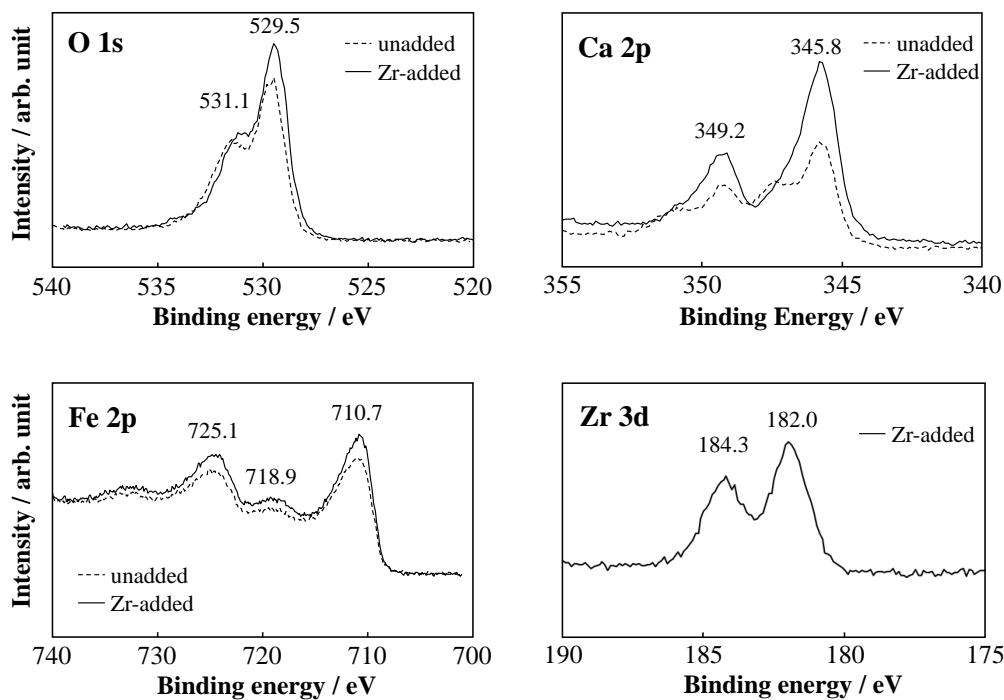
**Table 6-1** Crystallographic data of  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ .

Crystal system		Orthorhombic	
Space group		$Pnma$ (No. 62)	
Lattice constant / $\text{\AA}$		$a = 3.827$ , $b = 14.314$ , $c = 6.172$	
Atom	Wyckoff site	Fractional coordinate ( $x, y, z$ )	Occupancy
Fe1	$4c$	(0.067, 0.25, 0.11)	1.0
Fe2	$4c$	(0.08, 0.25, 0.608)	1.0
Ca	$4c$	(0.735, 0.25, 0.154)	1.0
O1	$4c$	(0.292, 0.25, 0.662)	1.0
O2	$4c$	(0.385, 0.25, 0.977)	1.0
O3	$4c$	(0.979, 0.25, 0.284)	1.0
O4	$4c$	(0.081, 0.25, 0.924)	1.0

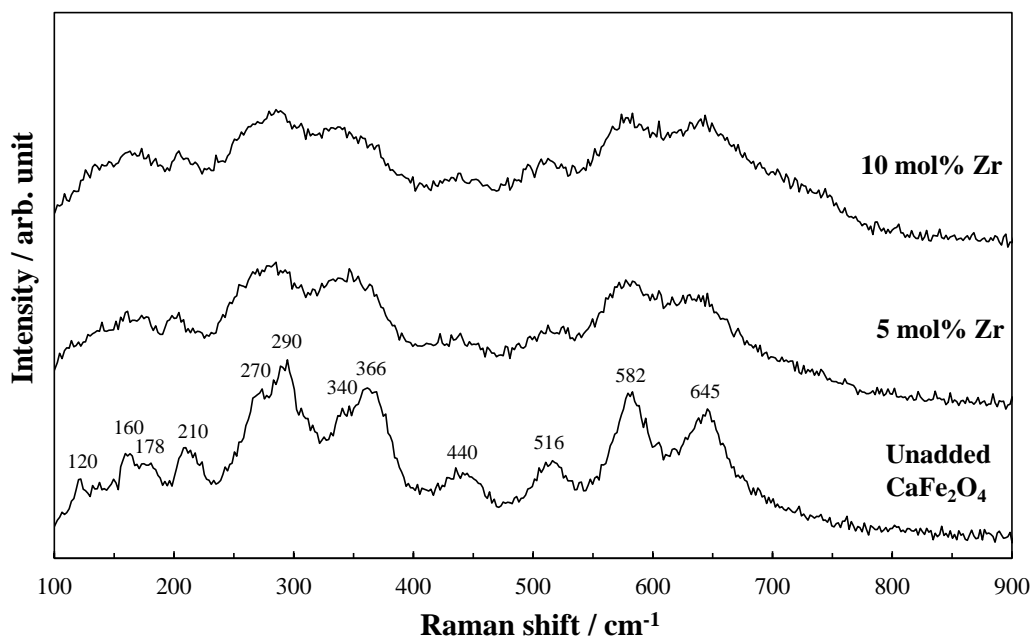
### 6.3.2 化学結合状態及び局所配位環境

Zr の添加によって、 $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  の化学結合状態がどのように変化するか XPS 測定により調べた。Fig. 6-8 に、無添加及び 5 mol% Zr を添加した  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  の XPS スペクトルを示す。O 1s スペクトルでは、529.5 eV と 531.1 eV にピークが確認され、文献との比較から、前者はバルク中の酸素に由来し、後者は表面に形成された  $\text{CaCO}_3$  に起因すると考えられた[24]。Ca 2p に関する XPS スペクトルは、無添加の場合と同様に 345.8 eV と 349.2 eV に現れており、それぞれ  $2p_{3/2}$  と  $2p_{1/2}$  に帰属された。これらの値は、 $\text{Ca}^{2+}$  に関する文献値と一致した[25]。 $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  中に添加された  $\text{Zr}^{4+}$  が  $\text{Fe}^{3+}$  と置換される場合、電気的中性条件を保つために、 $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  中の  $\text{Fe}^{3+}$  の一部は  $\text{Fe}^{2+}$  として存在することが予想される[26]。しかしながら、5 mol% Zr 添加した  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  の Fe 2p スペクトルの形状や BE 値は、無添加の  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  のものとよく一致した。さらに、716.0 ~ 721.0 eV 付近でサテライトピークが明瞭に観察されたことから、5 mol% Zr 添加した  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  では、Fe 原子は  $\text{Fe}^{3+}$  として存在すると考えられた[27]。また、XRF 測定から、5 mol% 及び 10 mol% Zr 添加した  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  試料中の Zr 量は、各々 5.5 mol% 及び 9.3 mol% と見積もられ、仕込み組成とほぼ一致した。

次に、Zr の添加によって  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  の局所配位環境がどのような変化をするか Raman 分光測定で調べた (Fig. 6-9)。図に示すように、 $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  の Raman スペクトルでは、120 ~ 645  $\text{cm}^{-1}$  に明瞭なピークが確認され、Kolev らによって報告されたものと一致した[28]。また、Zr を添加すると、 $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  の Raman スペクトルがブロードになり、結晶性の低下が示唆された。 $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  の Fe が Zr で置換される場合、イオン半径の違いから格子中に歪みが導入され、その結果、Raman ピーク位置がシフトすると予想される。しかしながら、図からわかるように、本研究で観察された Raman スペクトルには、Zr を添加してもピーク位置の波数変化が観察されなかった。 $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  の Raman 研究例や異種元素を添加した試料に関する Raman 測定例が少ないため、この詳細は現時点では明らかではない。



**Fig. 6-8** XPS spectra of O 1s, Ca 2p, Fe 2p and Zr 3d for unadded and 5 mol% Zr-added  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  calcined at 700 °C in air for 12 h.



**Fig. 6-9** Raman spectra of unadded and Zr-added  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  obtained at room temperature.



### 6.3.3 光学吸収スペクトル

CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>系粉体の可視光吸収挙動を調べるために、UV-vis 拡散反射スペクトル測定を実施した。Fig. 6-10 は、空气中 700 °C で 12 時間焼成した試料の UV-vis 曲線である。図に示すように、650 nm 付近から吸光度が増大し、430 nm 付近で吸光度が最大値を示した。これは、CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の価電子帯から伝導帯への電子励起に伴うバンド間吸収（基礎吸収）に対応する。KM 解析によって、遷移形式を表す定数  $n$  の値は 1/2 と算出され、CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> は直接遷移型であると推測された。しかしながら、この結果は著者らが報告した GGA + $U$  計算の結果と異なる（理論計算では、間接遷移型と予測されている）[4]。このような食い違いは、エネルギーバンド図で示されるように、間接遷移に寄与する価電子帯－伝導帯間のエネルギー差が、直接遷移に寄与する価電子帯－伝導帯間のエネルギー差とほとんど変わらないためと考えられる。また、基礎吸収の立ち上がりから光学的バンドギャップを見積もると、無添加の CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> では 1.9 eV、Zr を添加した試料でもいずれも 1.9 eV であった。したがって、CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> のバンドギャップ中には、Zr に起因する不純物準位は形成されていないものと考えられる。

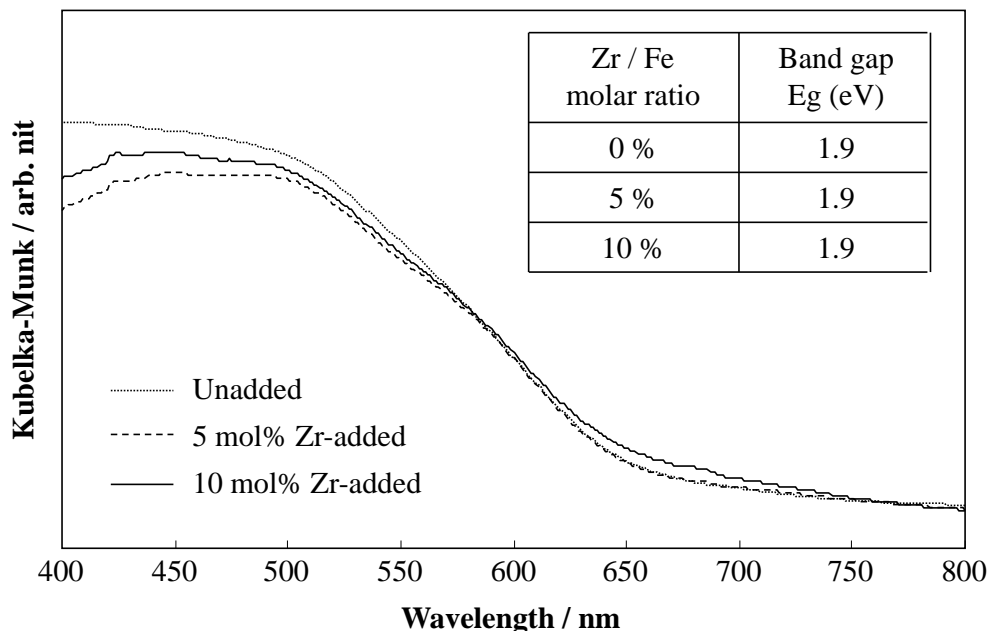
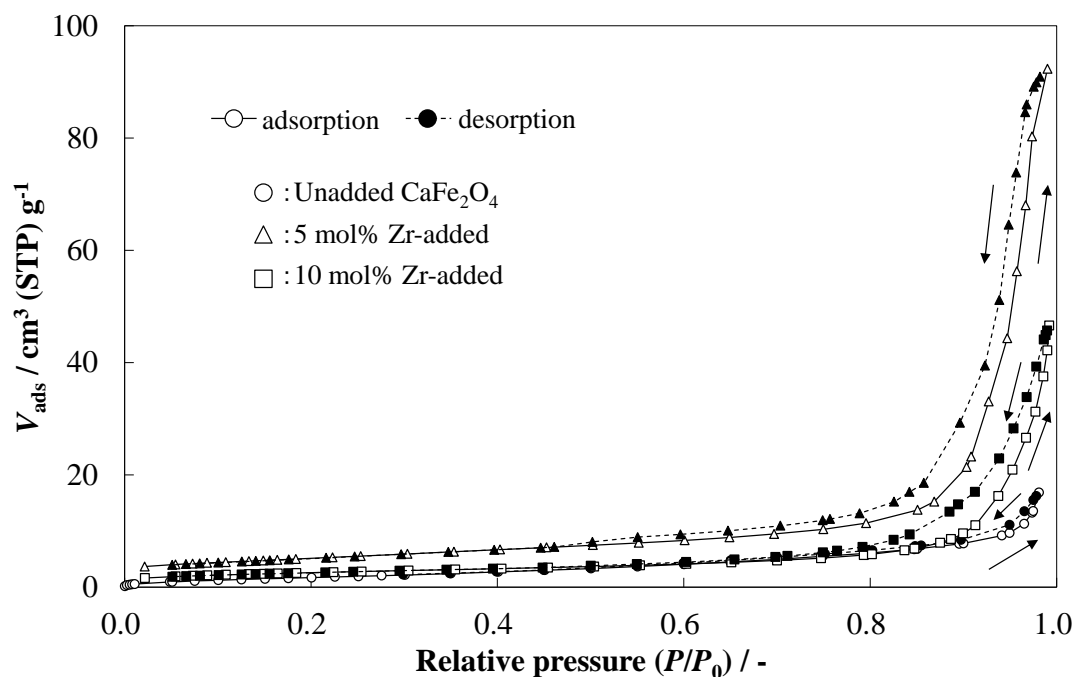


Fig. 6-10 UV-vis spectra for Zr-added and unadded CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> powders obtained by the calcination at 700 °C in air.

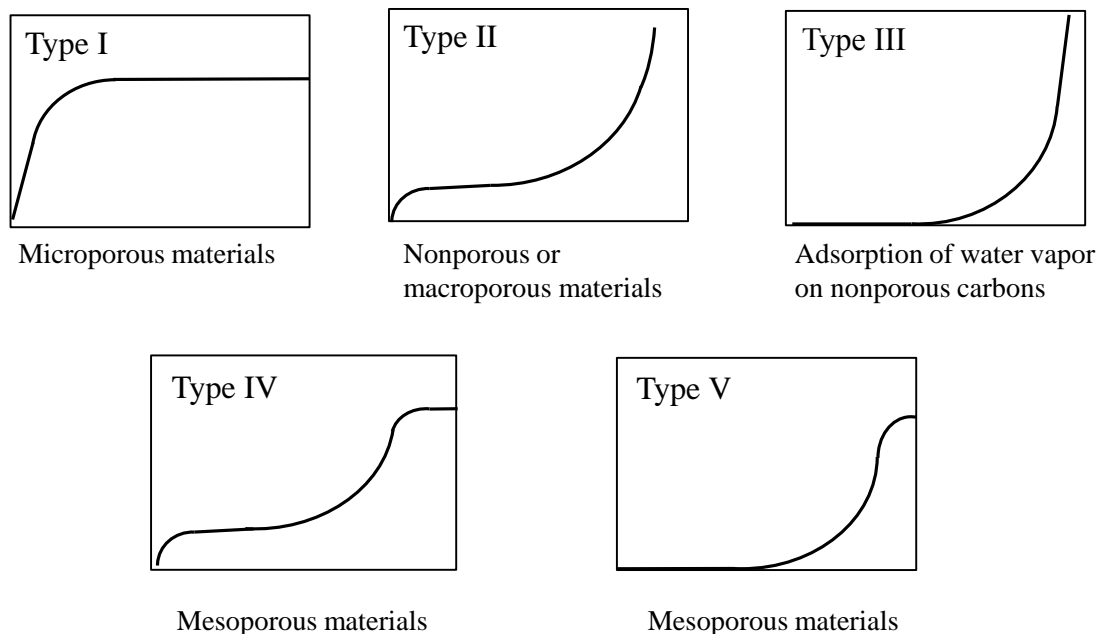
#### 6.3.4 比表面積と粒子形態に及ぼす Zr の添加効果

試料の比表面積と細孔分布を調べるために、液体窒素による吸脱着測定を行った。Fig. 6-11 に、Zr 添加前後の  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  粉体に関する窒素吸脱着等温線を示す。Fig. 6-12 に示す Brunauer-Deming-Deming-Teller (BDDT)法[29]に基づいて等温線の種類を分類すると、いずれの試料も Type IV に該当し、無添加と Zr 添加した  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  のどちらの試料にもメソ細孔が存在すると考えられた。特に、5 mol% Zr を添加した  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  の窒素吸脱着等温線は、無添加及び 10 mol% Zr 添加の試料と比較して、特徴的な凝縮-蒸発過程を示した。全細孔容積は、無添加  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  では、相対圧 0.94 において  $9.2 \text{ cm}^3(\text{STP})\text{g}^{-1}$  であるのに対して、5 mol% Zr 添加試料では  $6.6 \text{ cm}^3(\text{STP})\text{g}^{-1}$  (相対圧 0.84)、10 mol % では  $13.1 \text{ cm}^3(\text{STP})\text{g}^{-1}$  (相対圧 0.79) と見積もられた。吸着等温線と脱離等温線が一致しないヒステリシスループは、毛管凝縮と関連づけることができる。Fig. 6-13 に示す de Boer の分類[30]から、無添加試料及び 10 mol% の Zr を添加した粉体の細孔形状は、くさび型 (Type C) であり、5 mol% の Zr 添加試料は円筒型細孔 (Type A) を持つものと推察された。

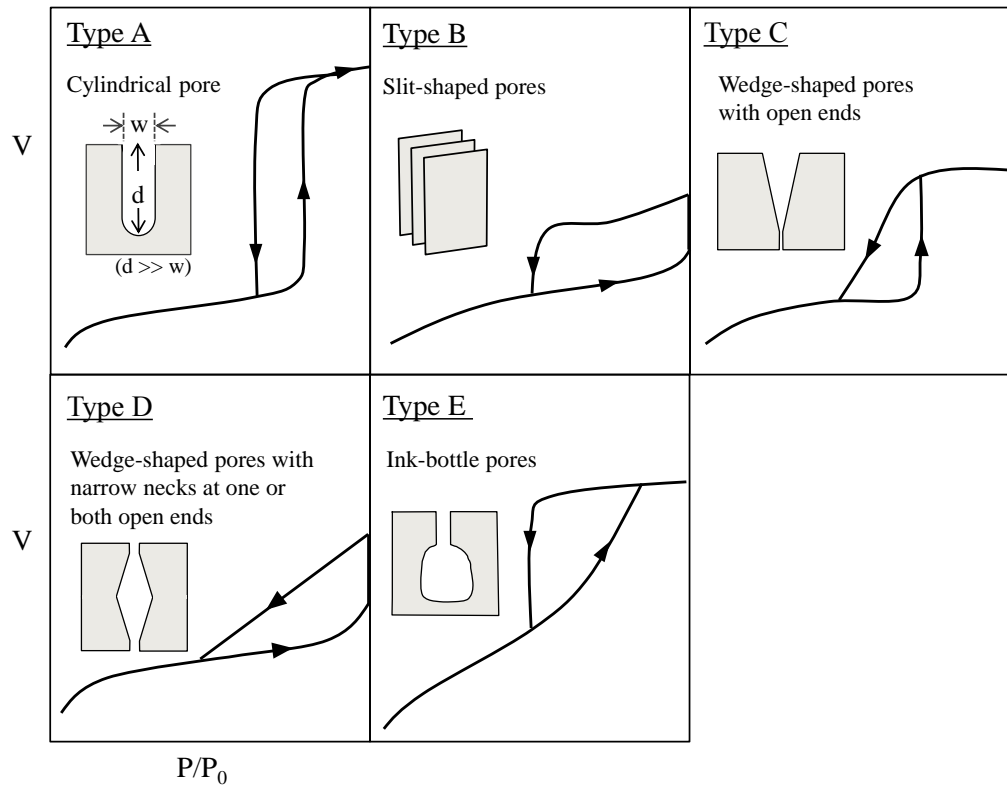
また、窒素脱離等温線から BJH 法を用いて細孔分布を解析した。その結果を Fig. 6-14 に示す。Zr を添加しない  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  粉体では、10 ~ 40 nm の細孔径範囲に分布し、代表細孔径は 25 nm であった。5 mol% Zr 添加した試料では、平均細孔径は約 22 nm であった。細孔体積は、Zr の添加とともに減少する傾向を示した。一方、無添加、5 mol% 及び 10 mol% Zr を添加した  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  の BET 比表面積は、それぞれ 8.0, 18.9,  $8.9 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  と見積もられ、今回検討した中で、5 mol% の Zr を添加した試料が最も大きな比表面積値を示した。



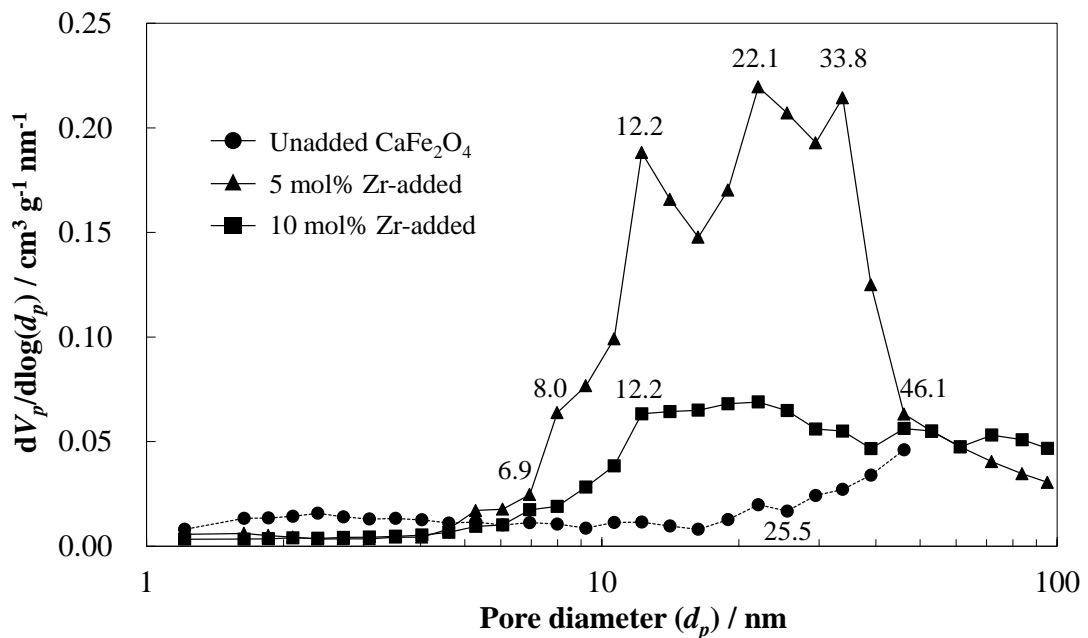
**Fig. 6-11** Nitrogen adsorption-desorption isotherms ( $1.0 \times 10^{-3} < P/P_0 < 0.99$ ) at 77 K for unadded and Zr-added  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  powders after heating at 700 °C in air for 12 h.



**Fig. 6-12** Types of isotherms by Brunauer-Deming-Deming-Teller (BDDT) [29]



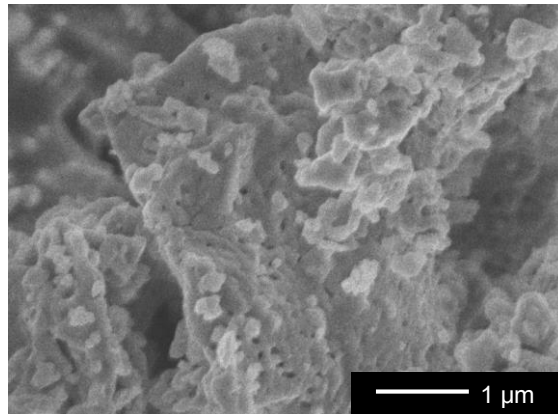
**Fig. 6-13** Pore shapes by de Boer's classification [30].



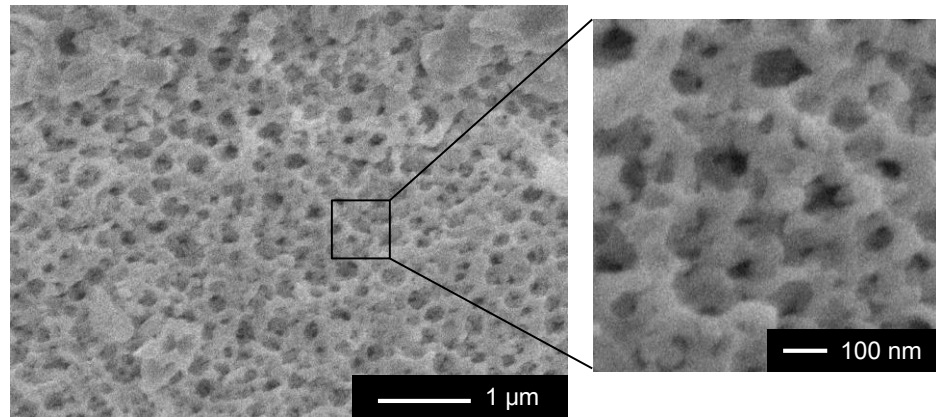
**Fig. 6-14** BJH pore size distribution plot derived from the desorption branch of the isotherm for unadded and Zr-added  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  powder after heating at  $700^\circ\text{C}$  in air.

粉体試料の形態に関する知見を得るために SEM 観察を行った。Fig. 6-15 に、Zr 添加前後の  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  粉体 (700 °C 焼成) に関する SEM 写真を示す。Zr を添加していない試料では、形状が不揃いで、大きさ 0.2 ~ 0.4  $\mu\text{m}$  程度の粒子同士が互いに密に接合している形態が確認された。一方、5 mol% の Zr を添加すると、粒子表面に三次元多孔質ネットワーク構造が形成されることが明らかとなった。Fig. 6-16 に、空气中 600, 700, 800, 900 °C で熱処理した 5 mol% Zr 添加試料の SEM 像を示す。600 °C では、均一な大きさを持つ微粒子が生成し、700 °C 以上で熱処理した試料には、多孔質構造が存在していることがわかった。熱処理温度の増加とともに、ネットワーク構造のネック部分が太くなっている様子も認められた。Fig. 6-15 (c) に示すように、10 mol% の Zr 添加では、細孔が潰れて多孔質構造がほとんど消失し、再び相互に連結した粒子が確認された。

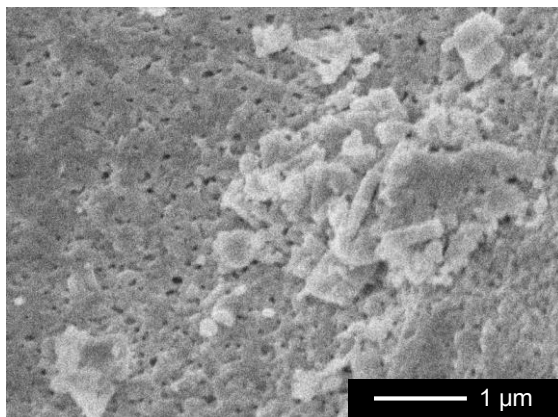
SEM 観察の結果から、Zr 添加による  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  の比表面積の増加は、 $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  粒子の表面に多孔質構造が形成されたことに起因すると考えられる。前節で述べたように、XRD 測定から  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  に対する Zr の固溶限は 5 mol% よりも小さく、ドーピングされなかった Zr は  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  の粒界や表面に析出して存在している可能性が示唆された。したがって、粒界や表面に添加された Zr が  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  粒子のネットワーク構造の形成に関与していると考えられた。さらに、過剰の Zr は、Zr 含有不純物として粒界に析出し、10 mol% 試料で観察されたように、細孔を塞いでいる可能性がある。



(a) Unadded  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$

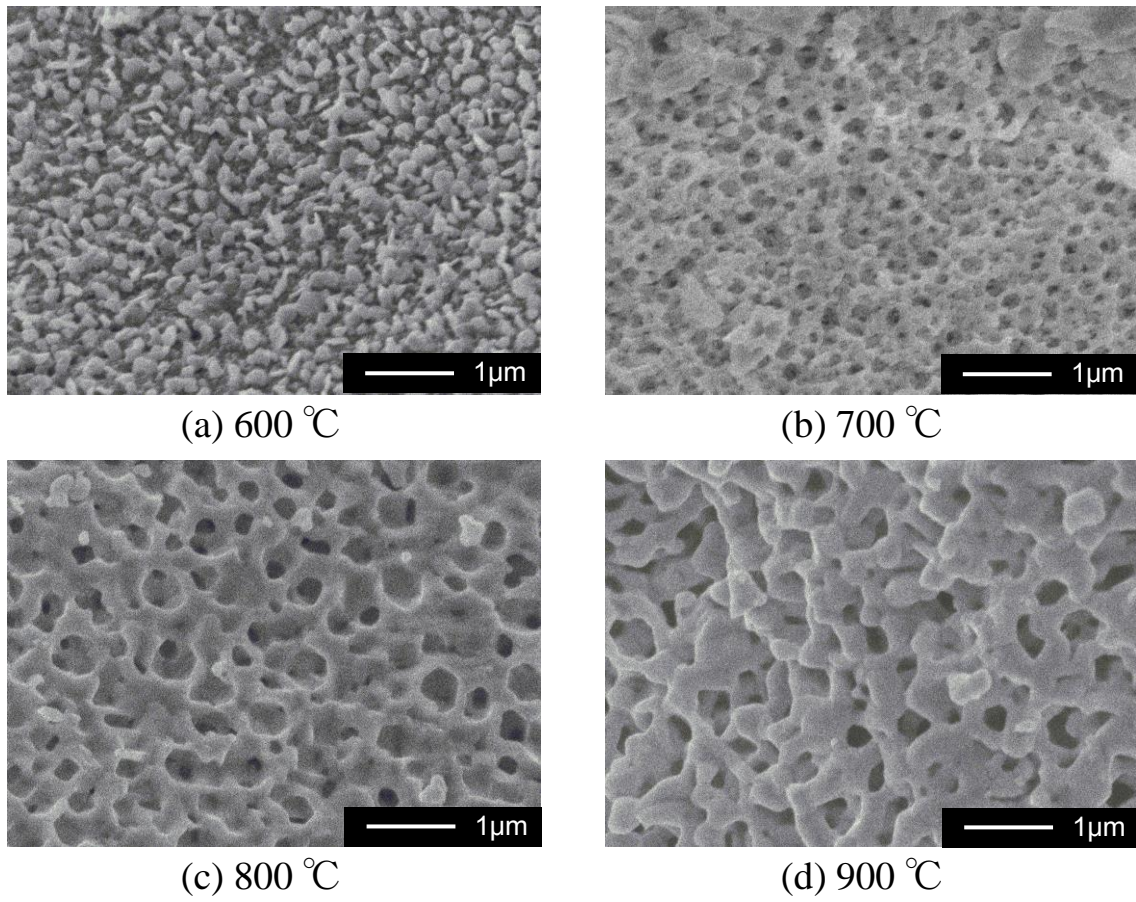


(b) 5 mol% Zr-added



(c) 10 mol% Zr-added

**Fig. 6-15** SEM images for unadded  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  (a), 5 mol% Zr-added (b), and 10 mol% Zr-added  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  (c). Sample powders were calcined at 700 °C in air.



**Fig. 6-16** SEM images for 5 mol% Zr-added  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  powders calcined at several temperature in air for 12h.

#### 6.4 本章のまとめ

本章では、リンゴ酸錯体法により Zr を添加した Ca-Fe 前駆体を合成し、前駆体を空气中で熱分解して得られる複合酸化物について、Zr 添加量と物性との関係を調べた。

リンゴ酸錯体法から調製した Ca-Fe 前駆体を 700 °C で 12 時間焼成すると、CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の単相が生成した。この焼成温度は、固相反応法で CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> が得られる 900 °C よりも 200 °C も低く、低温焼成により単相の CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> が合成できることを明らかにした。Zr を添加した Ca-Fe 前駆体では、700 °C の焼成後に高純度な CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 相が得られるものの、900 °C では不純物 CaZrO<sub>3</sub> 相が生成することがわかった。結晶子径は、いずれの試料においても焼成温度の増加とともに増大したが、Zr を添加すると、無添加試料の場合よりも結晶子径が著しく小さくなった。ここで、Zr<sup>4+</sup> は CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の Fe<sup>3+</sup> サイトと置換することが期待されたが、原子価制御による Fe<sup>2+</sup> の存在は XPS 測定から確認されなかった。Raman 分光測定の結果から、Zr を添加したとき、CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の Raman ピークがブロード化することが確認され、結晶性の低下が示唆された。CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の光学バンドギャップは 1.9 eV と見積もられ、Zr を添加しても変化しないことが UV-vis 拡散反射スペクトル測定からわかった。試料の SEM 観察から、CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> に対して 5 mol% Zr を添加すると、CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 粉体表面に三次元ネットワーク多孔質構造が形成されていることが明らかとなった。5 mol% Zr を添加した試料の比表面積は、リンゴ酸錯体法から得られた Zr 無添加試料と比較して、約 2 倍以上大きくなった。多孔性セラミックス材料の開発では、消耗材である高分子テンプレートが使用されることが多いが、本研究では、高価な高分子テンプレートを用いることなく、CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の表面微細構造が制御できるため、多孔質材料開発のグリーンプロセスとして有望であると考えられる。



## 参考文献

- [1] 日本化学会 編, 化学便覧 基礎編 I 改訂 5 版, p.63 丸善出版 (2004).
- [2] L.M. Corliss, J.M. Hastings, W. Kunmann, *Phys. Rev.*, **160**, 408 (1967).
- [3] H. Yamamoto, T. Okada, H. Watanabe, M. Fukase, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **24**, 275 (1968).
- [4] K. Obata, Y. Obukuro, S. Matsushima, H. Nakamura, M. Arai, K. Kobayashi, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **121**, 766 (2013).
- [5] Y. Matsumoto, M. Omae, K. Sugiyama, E. Sato, *J. Phys. Chem.*, **91**, 577 (1987).
- [6] S. Ida, K. Yamada, T. Matsunaga, H. Hagiwara, Y. Matsumoto, T. Ishihara, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 17343 (2010).
- [7] E. S. Kim, N. Nishimura, G. Magesh, J. Y. Kim, Ji-W. Jang, H. Jun, J. Kubota, K. Domen, J. S. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 5375 (2013).
- [8] S.K. Pardeshi, R.Y. Pawar, *Mater. Res. Bull.*, **45**, 609 (2010).
- [9] Z. Liu, Z.G. Zhao, M. Miyauchi, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 17132 (2009).
- [10] C. Shifu, Z. Wei, L. Wei, Z. Huaye, Y. Xiaoling, C. Yinghao, *J. Hazard. Mater.*, **172**, 1415 (2009).
- [11] Z. Liu, M. Miyauchi, *Chem. Commun.*, 2002 (2009).
- [12] M. Miyauchi, Y. Nukui, D. Atarashi, E. Sakai, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 9770 (2013).
- [13] N. Ikenaga, Y. Ohgaito, T. Suzuki, *Energ. Fuel.*, **19**, 170 (2005).
- [14] A. Doi, M. Nomura, Y. Obukuro, R. Maeda, K. Obata, S. Matsushima, K. Kobayashi, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **122**, 175 (2014).
- [15] 白崎高保・藤堂尚之 編, 触媒調製, 講談社サイエンティフィック(1974).
- [16] Y. Obukuro, K. Obata, R. Maeda, S. Matsushima, Y. Okuyama, N. Matsunaga, G. Sakai, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **123** [10], 995 (2015).
- [17] Y. Matsumoto, K. Sugiyama, E. Sato, *J. Solid State Chemistry*, **74**, 117 (1988).

- [18] K. Sekizawa, T. Nonaka, T. Arai, T. Morikawa, *Appl. Mater. Interfaces*, **6**(14), 10969 (2014).
- [19] CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (PDF No. 00-032-0168), Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (PDF No. 01-075-7773), CaZrO<sub>3</sub> (PDF No. 01-072-7552), Ca<sub>4</sub>Fe<sub>14</sub>O<sub>25</sub> (PDF No. 00-013-0342).
- [20] S. Barunauer, P.H. Emmet, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309 (1938).
- [21] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 373 (1951).
- [22] M. Shizuya, M. Isobe, E. Takayma-Muromachi, *J. Solid State Chem.*, **180**, 2550 (2007).
- [23] R.D. Shannon, *Acta Cryst.*, **A32**, 751 (1976).
- [24] F. Voigts, F. Bebensee, S. Dahle, K. Volgmann, W. Maus-Friedrichs, *Surf. Sci.*, **603**, 40 (2009).
- [25] T. Yamashita, P. Hayes, *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 2441 (2008).
- [26] N.T. Hahn, C.B. Mullins, *Chem. Mater.*, **22**, 6474 (2010).
- [27] P. Kumar, P. Sharma, R. Shrivastav, S. Dass, V.R. Satsangi, *Int. J. Hydrogen Energ.*, **36**, 2777 (2011).
- [28] N. Kolev, M.N. Iliev, V.N. Popov, M. Gospodinov, *Solid State Comm.*, **128**, 153 (2003).
- [29] S. Barunauer, L.S. Deming, W.E. Deming, E.J. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1723 (1940).
- [30] J. H. de Boer, "The Structure and Properties of Porous Materials", p. 68, Butterworths, London (1958).

## 第7章 総括

複合酸化物は機能の宝庫であり、物理的・化学的に極めて多彩な特性を示す。本論文では、可視光応答型光触媒（第2～4章）、プロトン伝導性固体電解質（第5章）、電気化学デバイス材料（第6章）として注目されている複合酸化物に着目し、高比表面積を有する高純度粉体の調製方法の確立、キャラクタリゼーション及び異種元素の添加による特性向上に取り組むとともに、第一原理エネルギーバンド計算法を用いて固体電子構造と物性に関する理論的な解析を行った。以下に、各章の概要を述べる。

第1章では、金属酸化物の特徴、主な酸化物粉体の調製法、機能性複合酸化物の具体例、光触媒の概要、第一原理エネルギーバンド計算法の理論と特徴、及び本研究の目的を述べた。

第2章では、高比表面積を有する  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  の調製を目的として、有機酸錯体法やヘテロ金属多核錯体法から得られた酸化物粉体の特徴を固相反応法の場合と比較した。その結果、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  単相がヘテロ金属多核錯体から合成でき、低温での短時間熱処理によって、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  の高比表面積化（固相反応法よりも約11倍増大）が可能であることを示した。得られた単相試料の光学的性質を評価し、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  のバンドギャップは3.2 eV であると見積もった。異種元素としてランタノイドの添加効果を調べ、その添加によって、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  の吸収端が長波長側へシフトすることが明らかとなった。特に、5 mol%以下の La を添加した試料では不純物相を含まない  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  単相であり、最も良好な可視光吸収特性が現れることを見出した。電子顕微鏡観察や窒素吸脱着測定から、La の添加は  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  の結晶成長や比表面積に対してほとんど影響しないことがわかった。また Raman 分光測定から、La を添加した  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  では、添加前よりも Bi-O 結合に由来する Raman スペクトルの強度が増大することがわかった。これは、 $\text{Bi}^{3+}$  サイトが孤立電子を持たない  $\text{La}^{3+}$  で置換されたことによって、その周囲を取り囲む酸素数が増大、すなわち局所的な対称性が高くなったことに起因すると考えられた。La 添加量を増加した場合は、 $\text{Sr}^{2+}$  と  $\text{La}^{3+}$  が置換する可能性も示唆された。さらに、

$\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  試料に関する可視光照射下でのイソプロパノールの完全酸化活性を評価し、バンドギャップの狭窄化によって、La 添加した  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  粉体が高い光触媒能を発現することを明らかにした。

第 3 章では、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  の固体電子構造（エネルギーバンド構造、状態密度）、誘電関数及び光学的性質を明確にするために、第一原理エネルギーバンド計算を実施した。交換・相関相互作用は、GGA 法と MBJ-LDA 法の枠内で取り扱った。MBJ-LDA 法では、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  のバンドギャップが 3.17 eV と求まり、単相試料を用いて評価した UV-vis 測定結果と合致した。一方、GGA 法では、バンドギャップが約 24 % 過小評価された。 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  は、価電子帯頂上と伝導帯の底がどちらも  $\Gamma$  点に位置しており、その電子遷移形式は直接遷移型に分類された。これは、UV-vis 解析結果からも支持された。 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  の価電子帯頂上と伝導帯底付近では、比較的大きなエネルギーバンドの分散を持つことから、光励起されたキャリアの有効質量が小さいことが期待された。これらの特徴は、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  が光触媒として有利なバンド構造を持つことを意味している。また、MBJ-LDA 法で得られる理論的な光吸収スペクトルは、GGA 法の場合よりも実験結果を精度よく再現した。さらに、La をドーピングした  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  スーパーセルを構築し、GGA 法の枠内で第一原理分子動力学計算を行った。その結果、Bi を La で置換すると、その周囲に配位する酸素原子数が増加し、配位多面体の対称性が向上することが明らかとなり、Raman 分光測定結果の解釈にも適用することができた。 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  の理論的なバンドギャップは、La ドーピングによって減少する傾向にあり、UV-vis 測定結果と同じ傾向を示した。第一原理バンド計算に基づいて、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  における La ドーピング効果は、Bi-O 多面体の局所歪みを緩和し、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  のバンドギャップを狭窄化することにあると結論づけた。

第 4 章では、結晶歪みを有する光触媒材料の  $\text{Ag}_6\text{M}_2\text{O}_7$  ( $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$ ) について固体電子構造と光学的性質を明らかにするために、第一原理バンド計算による解析と評価を行った。交換・相関相互作用は、GGA 法と MBJ-LDA 法で取り扱った。MBJ-LDA 法では、 $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  のバンドギャップは 1.69 eV であり、 $\text{Ag}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$

は 1.42 eV と算出された。前者は、実験値や高度な理論計算の結果とよく一致しており、後者については本研究が初めての報告となった。一方、GGA 法では、両物質についてバンドギャップが過小評価された。これらの酸化物の価電子帯頂上は X 点～A 点の間、伝導帯底は  $\Gamma$  点にあり、その電子遷移形式は間接遷移型に分類された。 $\text{Ag}_6\text{M}_2\text{O}_7$  ( $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$ )の価電子帯頂上と伝導帯底では、ホールの有効質量が大きく、電子の有効質量が小さいことが予測された。このため、 $\text{Ag}_6\text{M}_2\text{O}_7$  が高い光触媒活性を示すには、結晶内部に形成された双極子モーメントが電荷分離に対して効果的に働くことが重要になると考えられる。複素誘電関数に関する計算から、 $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  と  $\text{Ag}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$  の理論屈折率は各々 1.62 と 1.71 と算出された。光吸収スペクトルには状態密度の形状がよく反映されており、バンド間遷移には光学的異方性が観察された。このような理論計算による電子構造の検討は、 $\text{Ag}_6\text{M}_2\text{O}_7$  ( $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$ )を光触媒として使用するための基礎的かつ重要な知見になると考えられる。

第 5 章では、プロトン伝導性材料の母材で強相関係物質である  $\text{LaYbO}_3$  の固体電子構造を第一原理分子動力学計算及びエネルギーバンド計算から明らかにした。強く局在化した f 電子間の相互作用を電子構造計算に反映させるために、交換・相関相互作用には、GGA 法、GGA + $U$  法、B3PW91 法、MBJ-LDA 法、MBJ-LDA + $U$  法を用いた。GGA 計算では、 $\text{LaYbO}_3$  はバンドギャップを持たない金属状態となり、実際の電子状態とは一致しない結果が得られた。GGA + $U$  法と B3PW91 法を適用した場合には、バンドギャップは実験値よりも小さく、La 4f 軌道や Yb 4f 軌道のエネルギー準位の位置が  $\text{La}_2\text{O}_3$  や  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  に関する実験結果や高度な計算と一致しなかった。MBJ-LDA 法に  $U$  ポテンシャルを考慮したところ、 $\text{LaYbO}_3$  のバンドギャップの実験値や、La 4f 軌道と Yb 4f 軌道のエネルギー位置が適切に再現されることが明らかとなった。また、MBJ-LDA + $U$  計算の結果に基づいて、 $\text{LaYbO}_3$  の吸収係数と磁気モーメントを初めて予測することができた。本研究で得られた結果は、 $\text{LaYbO}_3$  系材料の理論的及び実験的研究に基礎的な知見を与えるだけで

なく、計算効率と精度の観点から、MBJ-LDA + $U$ 法が  $f$  軌道を含む実用材料に対して有用であることを明らかにした。

第 6 章では、 $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  について、有機酸酸錯体法を用いた低温合成による高比表面積化とともに、微細構造に及ぼす  $\text{Zr}$  の添加効果を調べた。リンゴ酸錯体法では、固相反応法と比較して  $200\text{ }^\circ\text{C}$  低い  $700\text{ }^\circ\text{C}$  焼成で  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  単相が合成できることがわかった。 $\text{Zr}$  を添加すると、空气中  $700\text{ }^\circ\text{C}$  焼成では高純度相が得られるが、 $900\text{ }^\circ\text{C}$  で熱処理すると  $\text{Zr}$  を含む不純物相が生成すること、 $\text{Zr}$  添加によって  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  の結晶子径が減少することを見出した。 $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  の格子定数と  $\text{Zr}$  添加量の関係から、 $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  に対する  $\text{Zr}$  の固溶限界は  $5\text{ mol}\%$  未満と推測された。SEM 観察では、リンゴ酸錯体法で調製された  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  粒子同士は強く焼結しているが、 $\text{Zr}$  を  $5\text{ mol}\%$  添加すると、その表面に三次元ネットワーク多孔質構造が形成されることが明らかとなった。一方、 $10\text{ mol}\%$  の  $\text{Zr}$  添加では、多孔質構造の形成が抑制された。また、 $5\text{ mol}\%$  の  $\text{Zr}$  添加した  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  の比表面積は、無添加の約 2 倍大きくなることがわかった。高分子テンプレートを使用せずに、異種元素を添加するという単純なプロセスによって、 $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  の多孔質構造体を実現できる本研究の成果は、多孔質無機材料開発のグリーンプロセスとして 1 つの指針を与えるものと期待される。

以上、本論文で得られた知見は、複合酸化物に関する基礎的研究として位置づけられる。複合酸化物の高純度化及び高比表面積化を目指した合成プロセスの検討や、 $f$  電子を含む固体の電子構造解析と評価は、他の酸化物系へ充分に応用可能である。なお、本研究で明らかにできた事項は、各複合酸化物の単相試料についての一面であり、今後、貴金属の担持や異種酸化物との複合化を行い、表面、粒界、界面の効果を取り入れた材料設計、及び機能性に対するそれらの効果を理論的に解明することが、この分野の大きな研究課題になると考えられる。

## 付録1 Sr<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>に対する焼成雰囲気の影響

### 1. はじめに

本文第2章で述べたように、ヘテロ金属多核錯体法によって、比較的高い比表面積(約4 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>)を有するSr<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>単相粉体を合成することができた。但し、酸化チタンなどの実用触媒と比較すると、Sr<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の比表面積はまだ小さい。酸化ビスマス系材料が、高い酸化物イオン(O<sup>2-</sup>)伝導性を持つことから理解されるように、ビスマス系酸化物は酸素分圧の影響を受けやすい。そこで、焼成雰囲気を選択することで、生成する結晶相や粒子の形態を制御できるのではないかと考え、ヘテロ金属多核錯体の熱分解時における焼成雰囲気の影響を調べた。しかしながら、結果として公表できるようなデータは得られなかった。参考のためにここに経緯を記した。

### 2. 実験方法

ヘテロ金属錯体の熱分解挙動は、TG-DTA測定により調べた。TG-DTA測定雰囲気は、圧縮空気、酸素、窒素を選択し、雰囲気焼成では、酸素、合成空気、及びArを用いた。Sr[Bi(DTPA)]·nH<sub>2</sub>O 1.20 gをアルミナボートに入れて、各雰囲気中700℃で6時間熱処理した。ガス流量は、合成空気の場合：82.6 ml/min、酸素またはアルゴンの場合：50 ml/minに設定した。昇温速度は10℃/min、冷却速度は3℃/minとした。

### 3. 結果及び考察

Fig. A-1(a)~(c)に、空気、酸素、窒素雰囲気中で測定したSr[Bi(DTPA)]錯体のTG-DTA曲線を示す。なお、Fig. A-1(a)は、第2章のFig. 2-16の再掲である。酸素ガス中では、空気中の場合とよく似た熱分解温度と重量減少挙動が確認された。300℃付近では、空気中の場合よりもTG曲線が急激に減少し、鋭いDTAピークが観測された。豊富な酸素が供給されたことによって錯体の熱分解が速

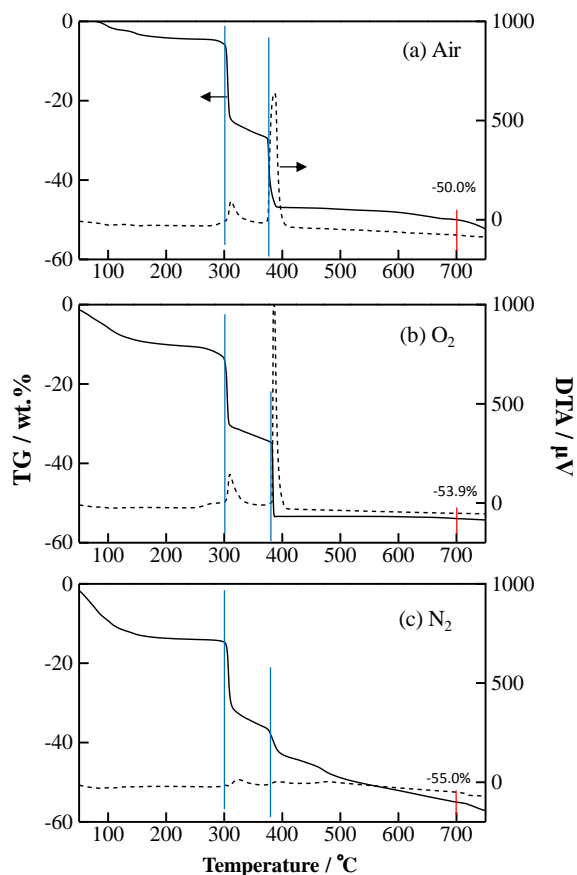
やかに進行したと考えられる。一方、窒素雰囲気中では、室温～300 °C における水和水の脱離後も、重量が連続的に減少し、明確な DTA ピークが確認されなかったことから、不活性ガス中では目的酸化物が得られないと判断した。

**Fig. A-2** に、100 % O<sub>2</sub>, 21 % O<sub>2</sub> (合成空気), 10 % O<sub>2</sub>, 1 % O<sub>2</sub> 及び Ar 中、700 °C で Sr[Bi(DTPA)] 錯体を熱処理した試料の写真を示す。100 % 酸素雰囲気中で焼成すると、粉末の色が白色から灰色に変化した。**Fig. A-3** に、各試料の XRD パターンを示す。合成空気と 100 % 酸素雰囲気中では、高純度な Sr<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 相が得られた。10 % 以下の酸素中では、不純物を多く含む Sr<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> が生成し、Ar 中では、前駆体が複合酸化物に変換されず、金属 Bi と SrO が生成した。**Table A-1** に、各試料における Sr<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の結晶子径、比表面積、RIR 法によって算出された定量値をまとめた。RIR (参照強度比) 法とは、データベースに記載されている RIR 値と最強線の積分強度から、簡易的に定量値を算出する方法であり、解析ソフト PDXL を用いて計算した。表から、焼成雰囲気中の酸素濃度は、Sr<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の結晶子径と比表面積に対してほとんど影響しないことがわかった。

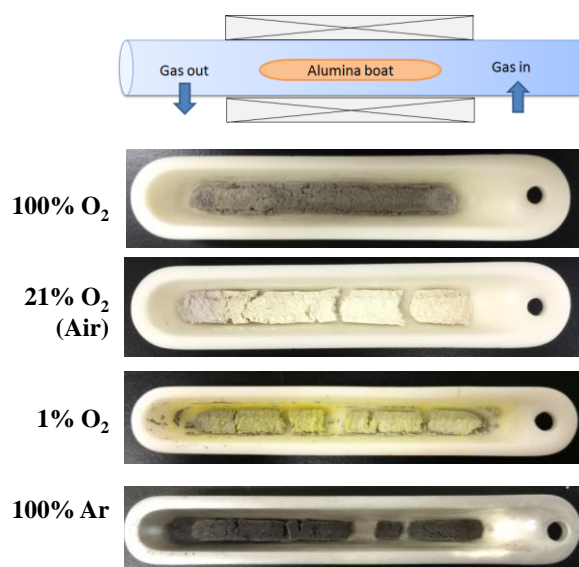
**Fig. A-4** に、各雰囲気中で焼成した試料の SEM 写真を示す。XRD 測定の結果から、**Fig. A-4 (a)** と **(b)** で観察される粒子は Sr<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> であると考えられる。**Fig. A-4 (b)** では、Sr<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 粒子表面に SrCO<sub>3</sub> と推定される微粒子 (平均径 35 nm) が数多く付着している様子が観察された。一方、**Fig. A-4 (a)** の 100 % 酸素中で熱処理した試料では、粒子表面に炭酸痕は認められず、粒子の輪郭が明瞭に観察されることから、均質な結晶性の高い Sr<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 粒子が得られたものと考えられる。**Fig. A-4 (e)** の Ar 中で焼成した場合は、大きさ 0.2 μm 程度の丸みを帯びた粒子が観察され、これらは金属ビスマスであると考えられる。

**Fig. A-5** に、各雰囲気中で焼成した Sr-Bi 系複合酸化物の UV-vis スペクトルを示す。Sr<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の基礎吸収端はほとんどシフトしなかったが、400 nm 以上の波長領域では、バックグラウンドの上昇が確認された。その詳細は明らかになっていないが、焼成する雰囲気により生成する不純物や表面状態の変化が影響したものと考えられる。

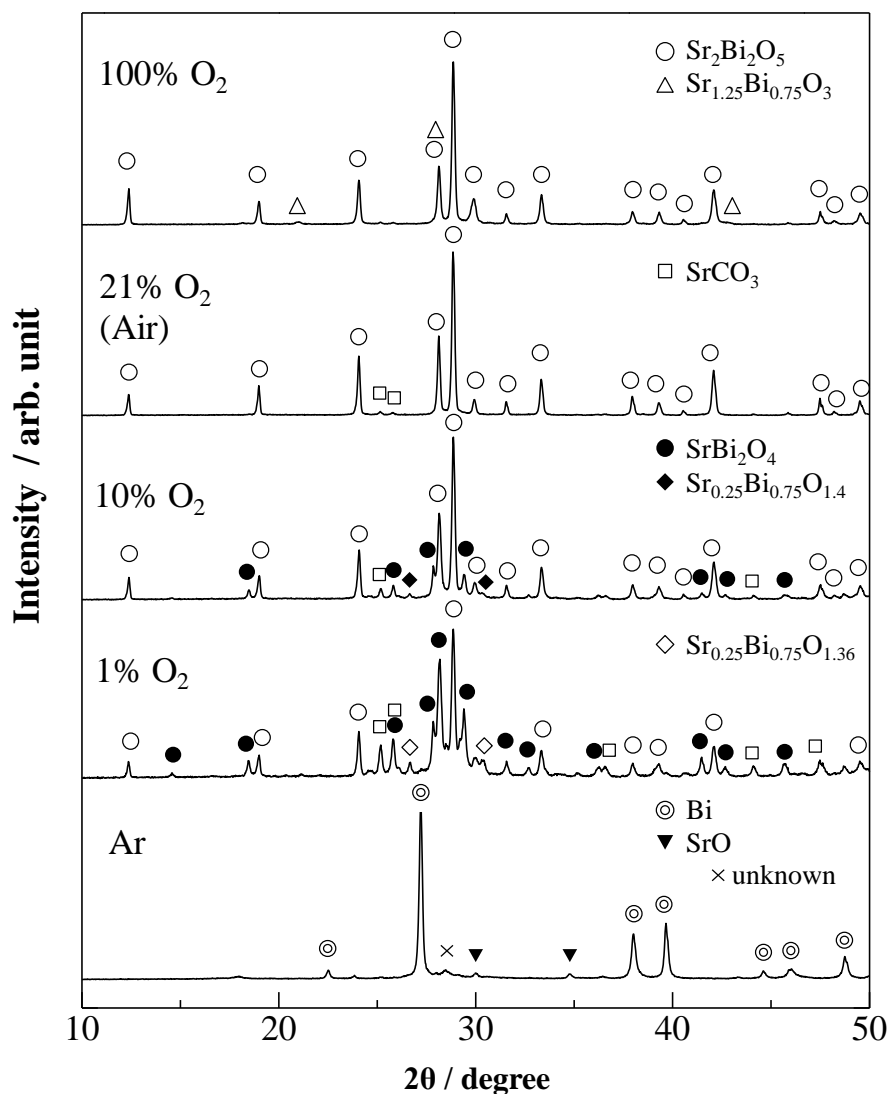




**Fig. A-1** TG-DTA curves for Sr[Bi(DTPA)] complex precursor in air (a), 100 % O<sub>2</sub> (b), and 100 % N<sub>2</sub> (c).



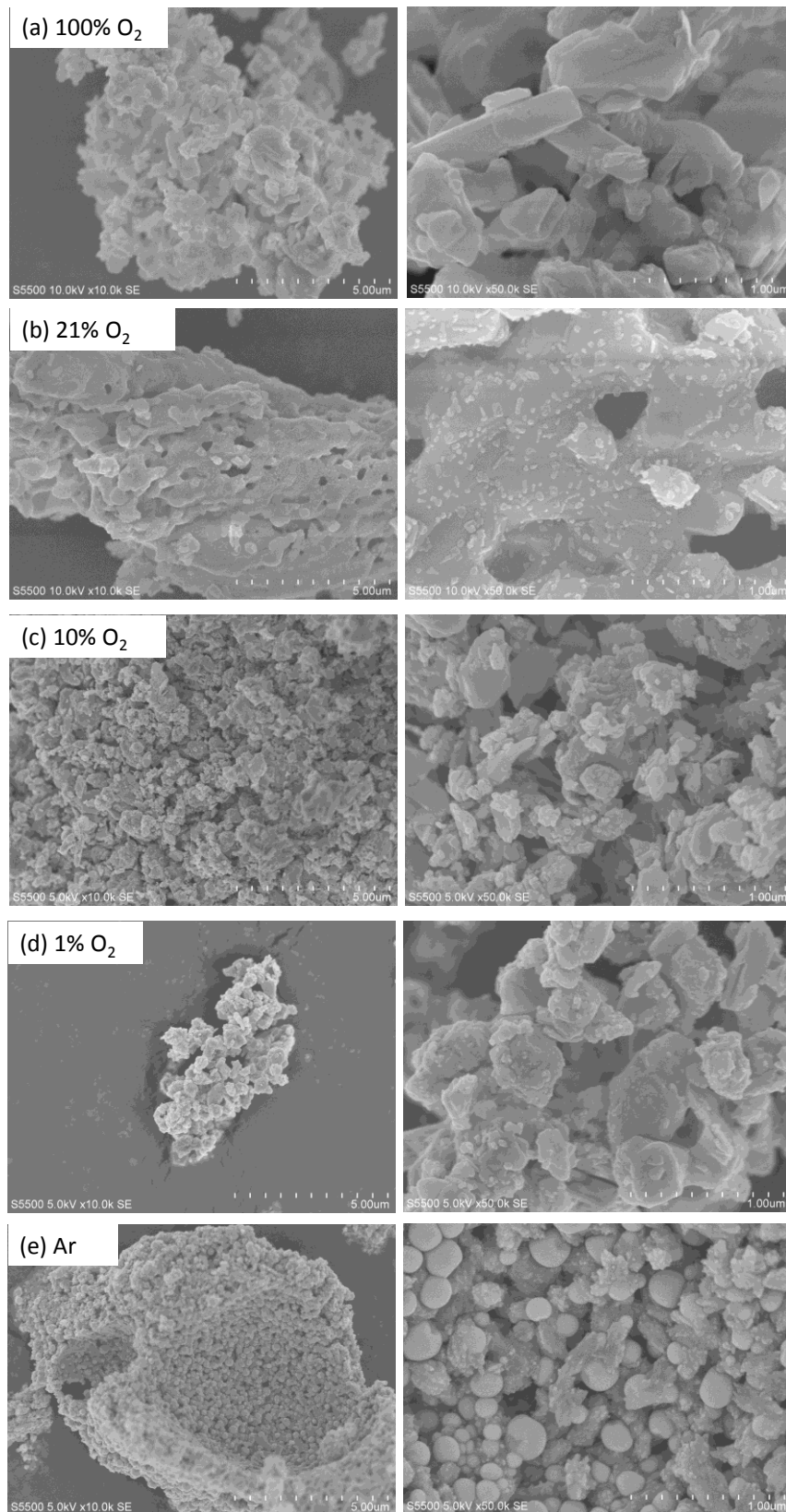
**Fig. A-2** Photographs of sample powders calcined at 700 °C in air, O<sub>2</sub>, and Ar atmospheres.



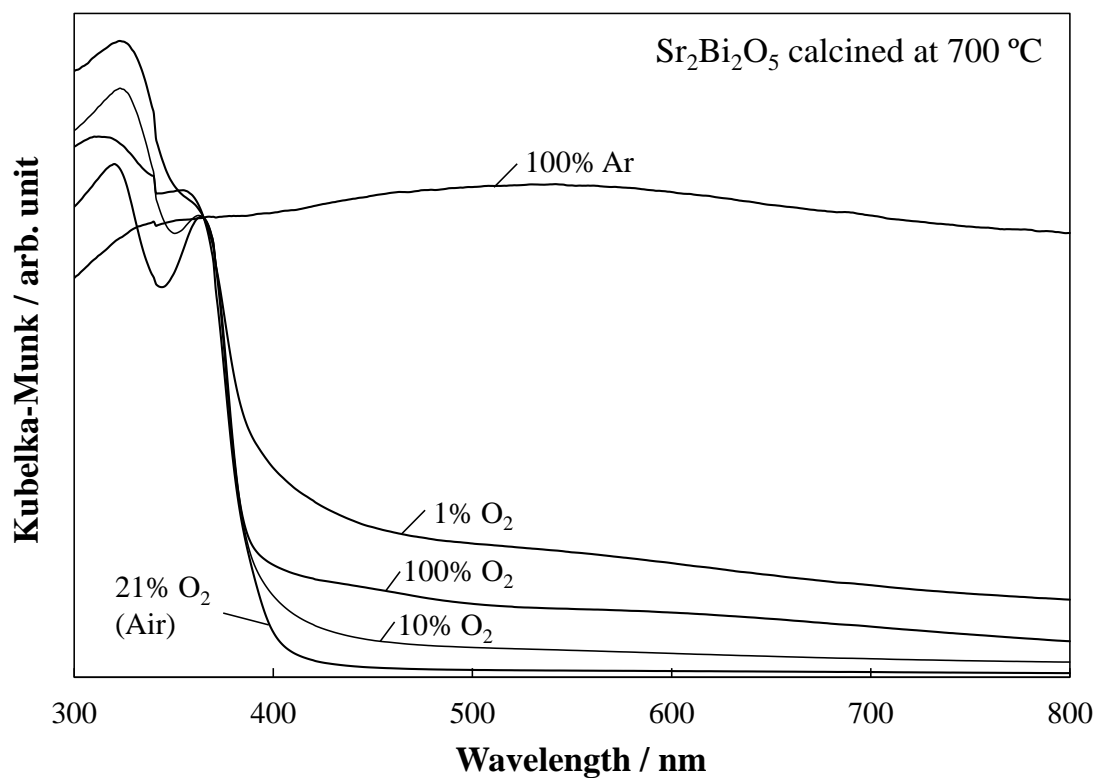
**Fig. A-3** XRD patterns of sample powder calcined at 700 °C in air, O<sub>2</sub>, and Ar atmospheres.

**Table A-1** The crystallite size, specific surface area (SSA), and quantitative mass of Sr<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sample powders calcined at 700 °C in atmosphere gas.

Atmospheres	Crystallite size / nm	SSA / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Quantitative mass of Sr <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / mass%
100% O <sub>2</sub>	55.5	2.1	93
21% O <sub>2</sub>	55.4	2.9	96
10% O <sub>2</sub>	54.6	1.9	72
1% O <sub>2</sub>	48.2	2.6	34
Ar	—	4.2	—



**Fig. A-4** SEM image of Sr-Bi powder calcined at 700 °C in atmosphere gas



**Fig. A-5** UV-vis spectra of  $\text{SrO-Bi}_2\text{O}_3$  system powders calcined in various atmospheres.

付録 2 FLAPW 法の計算フローチャート

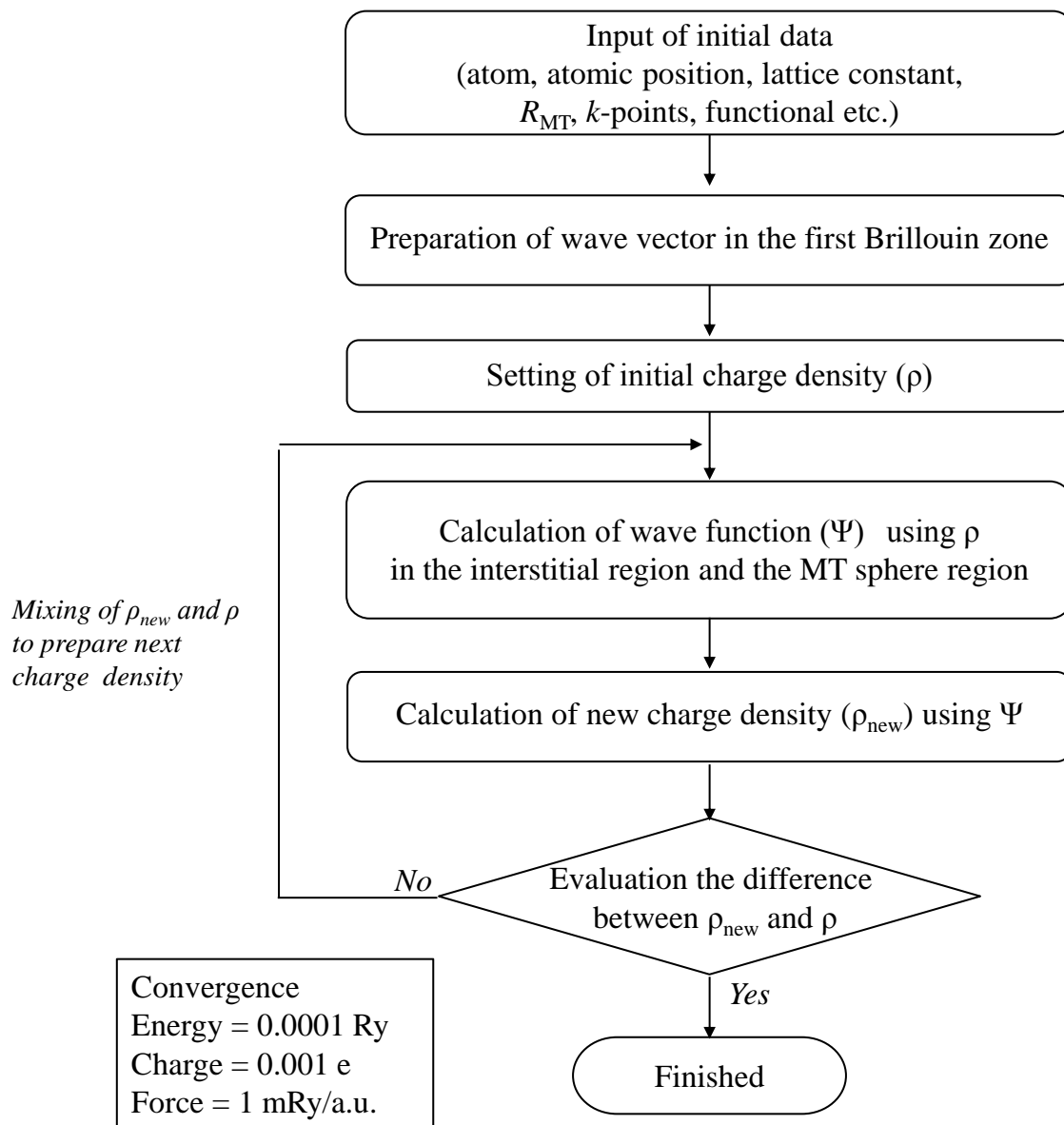


Fig. A-6 Flow chart of the FLAPW+*lo* calculation.

付録3 第一原理分子動力学法の計算フローチャート

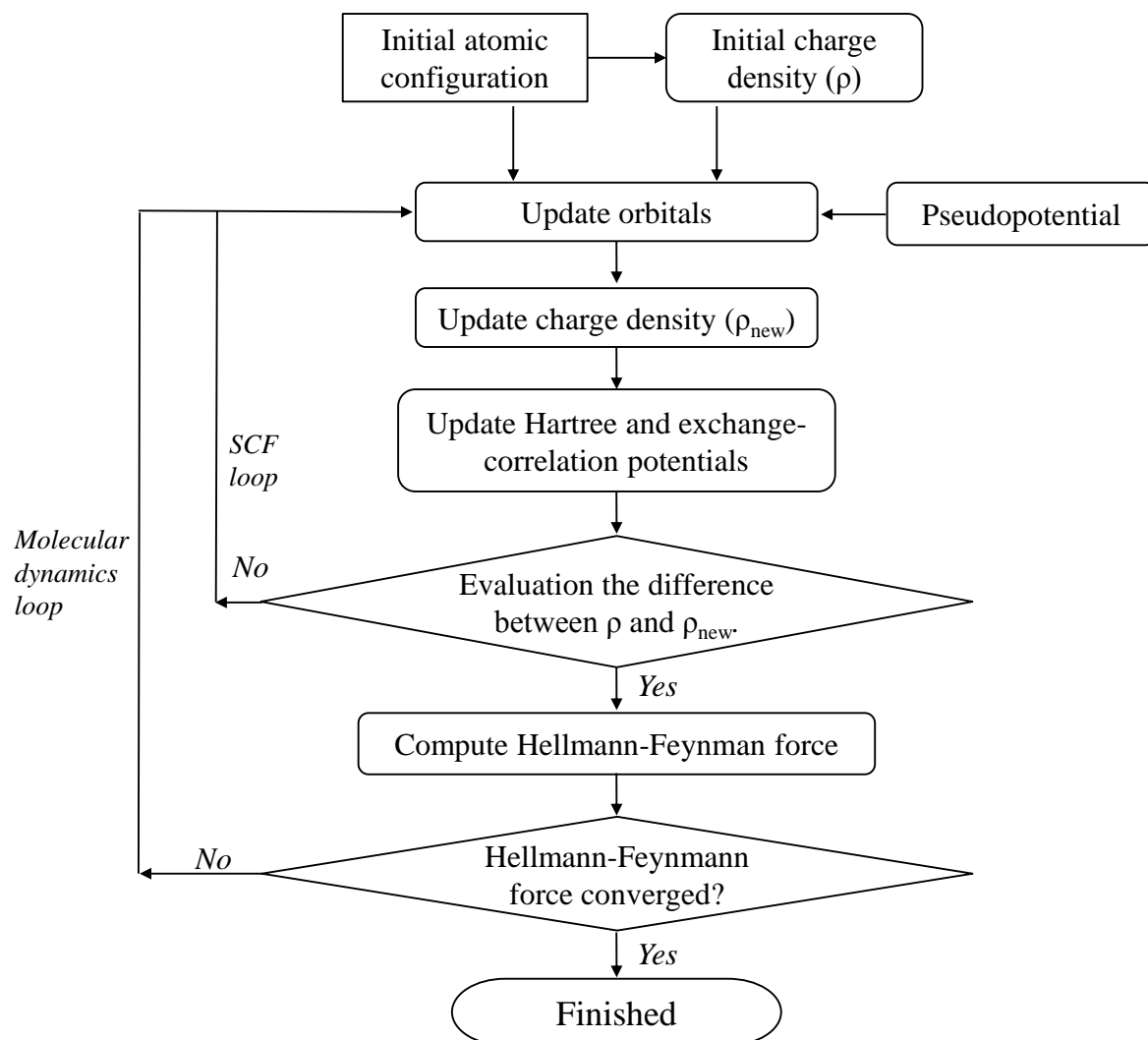


Fig. A-7 Flow chart of the geometric optimization calculation based on molecular dynamics.

#### 付録 4 WIEN2k 計算で使した結晶構造データ

##### (1) 構造最適化された Sr<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の結晶構造

**Table A-2** Structure-optimized crystallographic data of Sr<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> by CASTEP code.

Crystal system		Orthorhombic	
Space group		<i>Pnma</i> (No. 62)	
Lattice constant / Å		<i>a</i> = 14.70539, <i>b</i> = 6.29258, <i>c</i> = 7.76993	
Atom	Wyckoff position	Fractional coordinate	Occupancy
Sr1	4 <i>c</i>	(0.06537, 0.7500, 0.87357)	1.0
Sr2	4 <i>c</i>	(0.05049, 0.7500, 0.37668)	1.0
Bi1	4 <i>c</i>	(0.18304, 0.2500, 0.11729)	1.0
Bi2	4 <i>c</i>	(0.19038, 0.2500, 0.63056)	1.0
O1	4 <i>c</i>	(0.24841, 0.2500, 0.37159)	1.0
O2	8 <i>d</i>	(0.08489, 0.49578, 0.13263)	1.0
O3	8 <i>d</i>	(0.09108, 0.00564, 0.61777)	1.0

(2) La-doped Sr<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> スーパーセル type 1 の結晶構造**Table A-3** Structure-optimized crystallographic data of type 1: La-doped Sr<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> by CASTEP code.

Supercell : type 1		La-doped Sr <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			
Space group		<i>Pm</i> (No. 6)			
Lattice constants		<i>a</i> / Å	<i>b</i> / Å	<i>c</i> / Å	$\beta$ / °
		29.4108	12.5852	7.7699	90.0
Atom	Wyckoff site	Fractional coordinate			Occupancy
		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	
Sr1	2 <i>c</i>	0.21719	0.25006	0.37337	1.0
Sr2	2 <i>c</i>	0.22477	0.25008	0.87671	1.0
Sr3	2 <i>c</i>	0.46710	0.25006	0.12667	1.0
Sr4	2 <i>c</i>	0.47514	0.25035	0.62302	1.0
Sr5	2 <i>c</i>	0.71818	0.25100	0.37311	1.0
Sr6	2 <i>c</i>	0.72487	0.25146	0.87230	1.0
Sr7	2 <i>c</i>	0.96705	0.24998	0.12646	1.0
Sr8	2 <i>c</i>	0.97468	0.25002	0.62328	1.0
Sr9	1 <i>b</i>	0.03266	0.50000	0.87343	1.0
Sr10	1 <i>b</i>	0.02505	0.50000	0.37668	1.0
Sr11	1 <i>b</i>	0.28263	0.50000	0.62675	1.0
Sr12	1 <i>b</i>	0.27515	0.50000	0.12321	1.0
Sr13	1 <i>b</i>	0.53362	0.50000	0.87821	1.0
Sr14	1 <i>b</i>	0.52425	0.50000	0.37628	1.0
Sr15	1 <i>b</i>	0.78133	0.50000	0.62407	1.0
Sr16	1 <i>b</i>	0.77493	0.50000	0.12117	1.0
Sr17	1 <i>a</i>	0.53288	0.00000	0.87463	1.0
Sr18	1 <i>a</i>	0.52494	0.00000	0.37589	1.0
Sr19	1 <i>a</i>	0.78308	0.00000	0.62624	1.0
Sr20	1 <i>a</i>	0.77513	0.00000	0.12247	1.0
Sr21	1 <i>a</i>	0.03265	0.00000	0.87336	1.0
Sr22	1 <i>a</i>	0.02509	0.00000	0.37673	1.0
Sr23	1 <i>a</i>	0.28262	0.00000	0.62662	1.0



Sr24	1a	0.27513	0.00000	0.12321	1.0
La1	1b	0.65589	0.50000	0.62240	1.0
Bi1	2c	0.09140	0.24999	0.11763	1.0
Bi2	2c	0.09519	0.25002	0.63069	1.0
Bi3	2c	0.34143	0.24985	0.38245	1.0
Bi4	2c	0.34520	0.25008	0.86914	1.0
Bi5	2c	0.59141	0.25143	0.12034	1.0
Bi6	2c	0.59591	0.24642	0.63331	1.0
Bi7	2c	0.84178	0.25006	0.38187	1.0
Bi8	2c	0.84518	0.25038	0.86879	1.0
Bi9	1b	0.15860	0.50000	0.61748	1.0
Bi10	1b	0.15476	0.50000	0.13076	1.0
Bi11	1b	0.40911	0.50000	0.88182	1.0
Bi12	1b	0.40434	0.50000	0.36993	1.0
Bi13	1b	0.65459	0.50000	0.13988	1.0
Bi14	1b	0.90847	0.50000	0.88191	1.0
Bi15	1b	0.90462	0.50000	0.36921	1.0
Bi16	1a	0.15862	0.00000	0.61752	1.0
Bi17	1a	0.15478	0.00000	0.13073	1.0
Bi18	1a	0.40869	0.00000	0.88206	1.0
Bi19	1a	0.40463	0.00000	0.36937	1.0
Bi20	1a	0.65890	0.00000	0.61625	1.0
Bi21	1a	0.65486	0.00000	0.12874	1.0
Bi22	1a	0.90853	0.00000	0.88244	1.0
Bi23	1a	0.90469	0.00000	0.36910	1.0
O1	2c	0.04245	0.37304	0.13286	1.0
O2	2c	0.04562	0.12780	0.61768	1.0
O3	2c	0.20773	0.37714	0.63273	1.0
O4	2c	0.20448	0.62211	0.11780	1.0
O5	2c	0.45812	0.62301	0.86558	1.0
O6	2c	0.45410	0.37793	0.38370	1.0
O7	2c	0.29240	0.12695	0.36708	1.0
O8	2c	0.29559	0.37225	0.88229	1.0
O9	2c	0.29253	0.37310	0.36720	1.0
O10	2c	0.29565	0.12779	0.88224	1.0

O11	2c	0.04242	0.12698	0.13286	1.0
O12	2c	0.04561	0.37223	0.61767	1.0
O13	2c	0.12428	0.25000	0.37177	1.0
O14	2c	0.37420	0.25016	0.12815	1.0
O15	2c	0.54122	0.37193	0.13600	1.0
O16	2c	0.54490	0.12800	0.61661	1.0
O17	2c	0.70635	0.37744	0.62603	1.0
O18	2c	0.70392	0.62230	0.11529	1.0
O19	2c	0.95761	0.62288	0.86714	1.0
O20	2c	0.95431	0.37778	0.38215	1.0
O21	2c	0.79274	0.12694	0.36698	1.0
O22	2c	0.79548	0.37254	0.88141	1.0
O23	2c	0.79287	0.37317	0.36434	1.0
O24	2c	0.79563	0.12800	0.88151	1.0
O25	2c	0.54282	0.12716	0.13396	1.0
O26	2c	0.54911	0.37477	0.61829	1.0
O27	2c	0.62449	0.25583	0.37470	1.0
O28	2c	0.87440	0.24906	0.12753	1.0
O29	2c	0.20773	0.87708	0.63276	1.0
O30	2c	0.20447	0.12218	0.11777	1.0
O31	2c	0.45774	0.12307	0.86677	1.0
O32	2c	0.45423	0.87764	0.38242	1.0
O33	2c	0.70773	0.87716	0.63151	1.0
O34	2c	0.70422	0.12256	0.11571	1.0
O35	2c	0.95763	0.12286	0.86703	1.0
O36	2c	0.95435	0.87782	0.38228	1.0
O37	1b	0.12595	0.50000	0.87167	1.0
O38	1b	0.37571	0.50000	0.62895	1.0
O39	1b	0.62317	0.50000	0.89107	1.0
O40	1b	0.87575	0.50000	0.62798	1.0
O41	1a	0.12593	0.00000	0.87167	1.0
O42	1a	0.37575	0.00000	0.62833	1.0
O43	1a	0.62545	0.00000	0.86968	1.0
O44	1a	0.87583	0.00000	0.62820	1.0

### (3) La-doped Sr<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> スーパーセル type 2 の結晶構造

**Table A-4** Structure-optimized crystallographic data of supercell : type 2 by CASTEP code.

Supercell : type 2		La-doped Sr <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			
Space group		<i>Pm</i> (No. 6)			
Lattice constants		<i>a</i> / Å	<i>b</i> / Å	<i>c</i> / Å	$\beta$ / °
		29.4108	12.5852	7.7699	90.0
Atom	Wyckoff site	Fractional coordinate			Occupancy
		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	
Sr1	2 <i>c</i>	0.03293	0.75000	0.87342	1.0
Sr2	2 <i>c</i>	0.02530	0.75000	0.37673	1.0
Sr3	2 <i>c</i>	0.28291	0.74995	0.62659	1.0
Sr4	2 <i>c</i>	0.27530	0.74994	0.12335	1.0
Sr5	2 <i>c</i>	0.53191	0.74880	0.87302	1.0
Sr6	2 <i>c</i>	0.52513	0.74837	0.38035	1.0
Sr7	2 <i>c</i>	0.78300	0.75026	0.62658	1.0
Sr8	2 <i>c</i>	0.77531	0.75025	0.12317	1.0
Sr9	1 <i>b</i>	0.21744	0.50000	0.37344	1.0
Sr10	1 <i>b</i>	0.22496	0.50000	0.87672	1.0
Sr11	1 <i>b</i>	0.46736	0.50000	0.12765	1.0
Sr12	1 <i>b</i>	0.47561	0.50000	0.62497	1.0
Sr13	1 <i>b</i>	0.71648	0.50000	0.36951	1.0
Sr14	1 <i>b</i>	0.72583	0.50000	0.87780	1.0
Sr15	1 <i>b</i>	0.96742	0.50000	0.12674	1.0
Sr16	1 <i>b</i>	0.97493	0.50000	0.62330	1.0
Sr17	1 <i>a</i>	0.21741	0.00000	0.37343	1.0
Sr18	1 <i>a</i>	0.22491	0.00000	0.87672	1.0
Sr19	1 <i>a</i>	0.46735	0.00000	0.12714	1.0
Sr20	1 <i>a</i>	0.47463	0.00000	0.62347	1.0
Sr21	1 <i>a</i>	0.71722	0.00000	0.37241	1.0
Sr22	1 <i>a</i>	0.72506	0.00000	0.87739	1.0
Sr23	1 <i>a</i>	0.96740	0.00000	0.12665	1.0

Sr24	1a	0.97492	0.00000	0.62329	1.0
La2	1b	0.59752	0.50000	0.62999	1.0
Bi1	2c	0.15857	0.75000	0.61756	1.0
Bi2	2c	0.15480	0.75000	0.13076	1.0
Bi3	2c	0.40818	0.75029	0.88290	1.0
Bi4	2c	0.40477	0.74997	0.36924	1.0
Bi5	2c	0.65810	0.75323	0.61528	1.0
Bi6	2c	0.65480	0.74885	0.12868	1.0
Bi7	2c	0.90855	0.75010	0.88250	1.0
Bi8	2c	0.90479	0.74993	0.36926	1.0
Bi9	1b	0.09145	0.50000	0.11751	1.0
Bi10	1b	0.09527	0.50000	0.63076	1.0
Bi11	1b	0.34148	0.50000	0.38269	1.0
Bi12	1b	0.34536	0.50000	0.86934	1.0
Bi13	1b	0.59182	0.50000	0.11139	1.0
Bi14	1b	0.84108	0.50000	0.38294	1.0
Bi15	1b	0.84568	0.50000	0.86892	1.0
Bi16	1a	0.09145	0.00000	0.11752	1.0
Bi17	1a	0.09527	0.00000	0.63076	1.0
Bi18	1a	0.34146	0.00000	0.38254	1.0
Bi19	1a	0.34528	0.00000	0.86934	1.0
Bi20	1a	0.59135	0.00000	0.11890	1.0
Bi21	1a	0.59501	0.00000	0.63140	1.0
Bi22	1a	0.84148	0.00000	0.38257	1.0
Bi23	1a	0.84542	0.00000	0.86923	1.0
O1	2c	0.04233	0.62287	0.13274	1.0
O2	2c	0.04558	0.37785	0.61784	1.0
O3	2c	0.20753	0.62695	0.63285	1.0
O4	2c	0.20437	0.87224	0.11774	1.0
O5	2c	0.45732	0.87307	0.86727	1.0
O6	2c	0.45423	0.62755	0.38205	1.0
O7	2c	0.29233	0.37712	0.36732	1.0
O8	2c	0.29561	0.62216	0.88221	1.0
O9	2c	0.45702	0.62697	0.86948	1.0
O10	2c	0.45432	0.87222	0.38277	1.0

O11	2c	0.20753	0.87305	0.63284	1.0
O12	2c	0.20437	0.62775	0.11774	1.0
O13	2c	0.12575	0.75001	0.87178	1.0
O14	2c	0.37566	0.75002	0.62815	1.0
O15	2c	0.54298	0.62307	0.13444	1.0
O16	2c	0.54625	0.37864	0.62429	1.0
O17	2c	0.70388	0.62356	0.63314	1.0
O18	2c	0.70421	0.87196	0.11698	1.0
O19	2c	0.95756	0.87304	0.86717	1.0
O20	2c	0.95439	0.62776	0.38234	1.0
O21	2c	0.79206	0.37686	0.36831	1.0
O22	2c	0.79589	0.62221	0.88075	1.0
O23	2c	0.95746	0.62691	0.86724	1.0
O24	2c	0.95436	0.87220	0.38233	1.0
O25	2c	0.70866	0.87228	0.63351	1.0
O26	2c	0.70527	0.62851	0.11552	1.0
O27	2c	0.62578	0.74504	0.86918	1.0
O28	2c	0.87571	0.75002	0.62824	1.0
O29	2c	0.04233	0.12289	0.13277	1.0
O30	2c	0.04558	0.87785	0.61781	1.0
O31	2c	0.29233	0.87713	0.36725	1.0
O32	2c	0.29558	0.12215	0.88227	1.0
O33	2c	0.54257	0.12325	0.13417	1.0
O34	2c	0.54562	0.87789	0.61849	1.0
O35	2c	0.79240	0.87706	0.36731	1.0
O36	2c	0.79576	0.12218	0.88217	1.0
O37	1b	0.12409	0.50000	0.37170	1.0
O38	1b	0.37404	0.50000	0.12851	1.0
O39	1b	0.62577	0.50000	0.35732	1.0
O40	1b	0.87392	0.50000	0.12879	1.0
O41	1a	0.12409	0.00000	0.37170	1.0
O42	1a	0.37414	0.00000	0.12838	1.0
O43	1a	0.62462	0.00000	0.37309	1.0
O44	1a	0.87415	0.00000	0.12842	1.0

(4)  $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  の原子座標Table A-5 Atomic coordinates of  $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ .

Atom	Wyckoff site	Fractional coordinate (x, y, z)	Occupancy
Ag1	2a	(0.73635, 0.29325, 0.81505)	1.0
Ag2	2a	(0.7531, 0.29488, 0.32989)	1.0
Ag3	2a	(0.75565, 0.04153, 0.70629)	1.0
Ag4	2a	(0.76677, 0.03056, 0.19866)	1.0
Ag5	2a	(0.70664, 0.81220, 0.07417)	1.0
Ag6	2a	(0.2468, 0.75030, 0.96327)	1.0
Ag7	2a	(0.74559, 0.27321, 0.54985)	1.0
Ag8	2a	(0.72906, 0.50069, 0.67523)	1.0
Ag9	2a	(0.67981, 0.51427, 0.17444)	1.0
Ag10	2a	(0.29695, 0.32674, 0.42467)	1.0
Ag11	2a	(0.25993, 0.51759, 0.56834)	1.0
Ag12	2a	(0.17725, 0.50448, 0.07696)	1.0
Si1	2a	(0.7408, 0.5439, 0.94054)	1.0
Si2	2a	(0.2875, 0.2608, 0.1944)	1.0
Si3	2a	(0.7412, 0.5572, 0.4580)	1.0
Si4	2a	(0.2562, 0.2572, 0.6936)	1.0
O1	2a	(0.8435, 0.6091, 1.0281)	1.0
O2	2a	(0.4347, 0.5409, 0.9330)	1.0
O3	2a	(0.8570, 0.3908, 0.9301)	1.0
O4	2a	(0.1453, 0.1399, 0.1355)	1.0
O5	2a	(0.0790, 0.3540, 0.2387)	1.0
O6	2a	(0.4697, 0.1807, 0.2611)	1.0
O7	2a	(0.4492, 0.3524, 0.1281)	1.0
O8	2a	(0.8248, 0.6188, 0.5485)	1.0
O9	2a	(0.8642, 0.4075, 0.4446)	1.0
O10	2a	(0.4338, 0.5500, 0.4451)	1.0
O11	2a	(0.8502, 0.6621, 0.3855)	1.0
O12	2a	(0.1487, 0.1959, 0.7794)	1.0
O13	2a	(0.1458, 0.4121, 0.6809)	1.0
O14	2a	(0.5633, 0.2562, 0.6909)	1.0

(5)  $\text{Ag}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$  の原子座標Table A-6 Atomic coordinates of  $\text{Ag}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$ .

Atom	Wyckoff site	Fractional coordinates (x, y, z)	Occupancy
Ag1	2a	(0.7318, 0.2892, 0.81569)	1.0
Ag2	2a	(0.7551, 0.2916, 0.33457)	1.0
Ag3	2a	(0.7534, 0.04608, 0.70510)	1.0
Ag4	2a	(0.7569, 0.0294, 0.19864)	1.0
Ag5	2a	(0.7115, 0.81299, 0.07529)	1.0
Ag6	2a	(0.2442, 0.74875, 0.96228)	1.0
Ag7	2a	(0.7396, 0.2721, 0.55048)	1.0
Ag8	2a	(0.7202, 0.49755, 0.67616)	1.0
Ag9	2a	(0.6789, 0.51614, 0.17295)	1.0
Ag10	2a	(0.2990, 0.32788, 0.42451)	1.0
Ag11	2a	(0.2588, 0.5188, 0.56888)	1.0
Ag12	2a	(0.1796, 0.5052, 0.07665)	1.0
Ge1	2a	(0.7388, 0.54199, 0.94120)	1.0
Ge2	2a	(0.2860, 0.2652, 0.19759)	1.0
Ge3	2a	(0.7444, 0.5564, 0.46114)	1.0
Ge4	2a	(0.2528, 0.2606, 0.69554)	1.0
O1	2a	(0.8498, 0.6092, 1.0330)	1.0
O2	2a	(0.4155, 0.5412, 0.9318)	1.0
O3	2a	(0.8519, 0.3780, 0.9299)	1.0
O4	2a	(0.1229, 0.1385, 0.1389)	1.0
O5	2a	(0.0693, 0.3674, 0.2447)	1.0
O6	2a	(0.4781, 0.1783, 0.2671)	1.0
O7	2a	(0.4522, 0.3582, 0.1234)	1.0
O8	2a	(0.8267, 0.6197, 0.5566)	1.0
O9	2a	(0.8698, 0.3972, 0.4484)	1.0
O10	2a	(0.4189, 0.5472, 0.4452)	1.0
O11	2a	(0.8784, 0.6620, 0.3857)	1.0
O12	2a	(0.1446, 0.1957, 0.7866)	1.0
O13	2a	(0.1421, 0.4239, 0.6815)	1.0
O14	2a	(0.5803, 0.2561, 0.6893)	1.0

## 付録 5 計算機環境

### (1) 計算コード

第一原理分子動力学法による構造最適化計算では、CASTEP コードを使用した。CASTEP は、ダッソー・システムズ・バイオピア株式会社（旧アクセルリス株式会社）の固体電子状態計算プログラムで、統合的シミュレーション環境 Materials Studio に搭載されている計算コードの一つである。毎年、バージョンアップがなされ、2016 年現在の最新版は Materials Studio 2017 となっている。本研究では、Materials Studio ver. 7.0 及び 8.0 を使用した。

FLAPW+*lo* 法によるエネルギーバンド計算で使用した計算コードは、WIEN2k である。毎年バージョンアップがなされ、2016 年現在の最新版は WIEN2k ver.14.1 である。本研究では、主に ver.11 及び 13 を使用した。

### (2) ハードウェア環境, ソフトウェア (OS, コンパイラ等)

オペレーティング・システム (OS) には、Linux 系の CentOS を使用し、Linux 系 OS との組合せが最適なインテル製コンパイラを使用した。

本研究に用いた計算機の代表的な仕様は、以下の通りである。

Machine name	CPU	Memory	OS	WIEN 2k version
smatsu12	Intel Core i7 -990X	24 GB	CentOS 6.2	WIEN2k_11.1
yuki-2013	Intel Core i7-3970X	64 GB	CentOS 6.3	WIEN2k_13.1
yuki-2015	Intel Core i7 Xeon E5-1660	128 GB	CentOS 6.5	WIEN2k_13.1

(すべて 12 コアの並列計算が可能な機種)



## 謝 辞

本博士論文は、著者が九州工業大学大学院生命体工学研究科客員教授松嶋 茂憲 先生のもと、引き続いて、宮崎大学大学院農学工学総合研究科教授酒井 剛 先生のもとで行った一連の研究成果をまとめたものです。

本研究を遂行するにあたり、終始丁寧な御指導と御鞭撻を賜りました宮崎大学大学院農学工学総合研究科 酒井 剛 教授に心より厚く御礼申し上げます。博士後期課程に入学した際、研究内容を滞りなく継続できるようにと細やかな御配慮を頂きました。酒井先生には、日頃の議論を通して多くの知識を頂くとともに、折に触れて、研究に対する考え方や強い姿勢を教えていただきました。ここに深く感謝の意を捧げます。

学位審査において、博士論文査読の労をお執り頂いた宮崎大学工学部 白上 努 教授，湯井 敏文 教授，松永 直樹 准教授，同農学部 井上 謙吾 准教授，同テニユアトラック推進機構 奥山 勇治 テニユアトラック准教授に御礼申し上げます。松永先生と奥山先生には、日頃の研究活動において適切なる御助言を頂きました。重ねて感謝いたします。

物性評価と第一原理計算の遂行にあたり、多大なる御教示と有益な御助言を頂きました北九州工業高等専門学校 松嶋 茂憲 教授，小畑 賢次 准教授，中村 裕之 教授，前田 良輔 准教授に深く御礼を申し上げます。

物質・材料研究機構 新井 正男 博士，静岡大学工学部 小林 健吉郎 教授に，第一原理計算に関する専門的な御教示と，学術論文の作成にあたり貴重な御助言と御協力を頂きました。御礼申し上げます。

琉球大学理学部 安里 英治 教授には，錯体合成を御指導頂き，北九州市立大学国際環境工学部 鈴木 拓 准教授には，物性測定に関して御協力と御助言を頂きました。誠にありがとうございます。

北九州高専松嶋・小畑研究室の二宮 翔君，安村 駿作君，我毛 智哉君，木原直哉君，南 英佑君，水田 圭祐君，中村 昇平君には，理論計算と光触媒活性試験において，宮崎大学松永研究室の守中 亮太君には錯体合成の実験に協力して頂きました．イオン化ポテンシャル測定では，理研計器株式会社の藤原 秀二氏に御協力頂きました．感謝いたします．

本論文の一部は，JSPS 科研費 課題番号 15J02790(特別研究員奨励金)の助成を受けたものです．御礼と感謝申し上げます．

改めまして，博士課程在学中も変わらぬ御指導と時に叱咤激励を賜りました，共同研究者の松嶋 茂憲 先生に心より厚く御礼申し上げます．師には，研究活動だけでなく様々な場面において，見識を身につけることをご教示頂きました．ここに深厚な謝意を表します．

最後になりましたが，著者をいつも温かく見守り，応援してくれた両親に，深い感謝の意を表して謝辞といたします．誠にありがとうございました．

2017 年 3 月

宮崎大学大学院農学工学総合研究科

物質・情報工学専攻

小袋 由貴

## 研究業績

### 本論文を構成する学術論文

- [1] Y. Obukuro, G. Sakai, Y. Okuyama, N. Matsunaga, S. Matsushima, K. Obata, E. Asato, Preparation and Characterization of Heterobimetallic Complex, Sr[Bi(DTPA)] · 9H<sub>2</sub>O, Derived La-doped Sr<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, *Chem. Lett.*, **44**, 890-892 (2015).
- [2] Y. Obukuro, K. Obata, R. Maeda, S. Matsushima, Y. Okuyama, N. Matsunaga, G. Sakai, Formation of CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> porous structure by addition of Zr in malic acid complex, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **123** [10], 995-998 (2015).
- [3] Y. Obukuro, S. Matsushima, K. Obata, T. Suzuki, M. Arai, E. Asato, Y. Okuyama, N. Matsunaga, G. Sakai, Effects of La doping on structural, optical, electronic properties of Sr<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> photocatalyst, *J. Alloys. Compounds*, **658**, 139-146 (2015).
- [4] Y. Obukuro, K. Ninomiya, S. Matsushima, H. Nakamura, K. Obata, G. Sakai, M. Arai, K. Kobayashi, Electronic structure of photoresponsive Ag<sub>6</sub>M<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (M = Si, Ge), *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **124** [1], 116-121 (2016).
- [5] Y. Obukuro, K. Ninomiya, M. Arai, Y. Okuyama, G. Sakai, S. Matsushima, First-principles study on electronic structure of LaYbO<sub>3</sub> with MBJ-LDA +*U* approach, *Comp. Mater. Sci.*, **126**, 7-11 (2017).

### その他の学術論文

- [1] S. Kamimura, Y. Obukuro, S. Matsushima, H. Nakamura, M. Arai, C.N. Xu, First-principles energy band calculation of Ruddlesden-Popper compound Sr<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> using modified Becke-Johnson exchange potential, *J. Solid State Chem.*, **232**, 163-168 (2015).
- [2] K. Obata, K. Mizuta, Y. Obukuro, G. Sakai, H. Hagiwara, T. Ishihara, S. Matsushima, CO<sub>2</sub> Sensing Properties of Zr-Added Porous CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Powder, *Sensors and Materials*, **28** [11], 1157-1164 (2016).

## 学会等における口頭発表等

1. 小袋由貴, 酒井剛, 奥山勇治, 松永直樹, 小畑賢次, 松嶋茂憲, 「Zr をドーピングした  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  に関するキャラクターゼーション」, 第 52 回化学関連支部合同九州大会 講演予稿集 p.189 (2015. 6. 27). 若手研究者奨励賞無機化学受賞.
2. 小袋由貴, 松嶋茂憲, 小畑賢次, 鈴木拓, 新井正男, 安里英治, 奥山勇治, 松永直樹, 酒井剛, 「ヘテロ金属多核錯体法により調製した La-doped  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  の光学的性質」, 日本セラミックス協会第 28 回秋季シンポジウム 講演予稿集 pp.28-29 (2015. 9. 17).
3. Y. Obukuro, Y. Okuyama, G. Sakai, K. Ninomiya, S. Matsushima, M. Arai, First-principles study on electronic structure of  $\text{LaYbO}_3$ , 2nd International Symposium on Frontiers in Materials Science, Abstracts p.133 (2015. 11. 20). 優秀発表賞受賞.
4. 小袋由貴, 山田浩志, 松嶋茂憲, 小畑賢次, 小林健吉郎, 酒井剛, 「クエン酸錯体法で調製した  $\text{Ca}_4\text{Bi}_6\text{O}_{13}$  の結晶構造と光学的性質における焼成温度の影響」, 日本化学会第 96 春季年会 プログラム p.53 (2016. 3. 27).