

有機酸錯体法によるCuBi₂O₄の調製とキャラクターゼーション

土居 茜*・小畑 賢次・松嶋 茂憲

Preparation and characterization of CuBi₂O₄ powders by organic acid complex method

Akane DOI・Kenji OBATA・Shigenori MATSUSHIMA

Abstract

CuBi₂O₄ powders were prepared from a malonic acid complex and characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), UV-vis diffuse reflectance spectra (DRS) measurements and scanning electron microscope (SEM) observation. The single phase of CuBi₂O₄ crystal was formed even after heated at 500 °C in air. The obtained CuBi₂O₄ powders had a crystallite size of 47.3 nm and a specific surface area of 2.89 m²/g. The mean particle size of CuBi₂O₄ was ca. 0.2 μm from a SEM observation. The electronic structure of CuBi₂O₄ was calculated by using the generalized gradient approximation considering on-site Coulomb interaction between d-electrons (GGA+U). As the result, it was found that CuBi₂O₄ is an indirect gap material and the band gap energy is calculated to be 2.4 eV.

Keywords: CuBi₂O₄, Photocatalyst, Malonic acid complex, First-principle calculation

1. 緒言

CuBi₂O₄は金属光沢を持つ黒色の結晶で、鉱物学分野では草地鉱として知られている (Fig. 1)。物性分野では、銅化合物系高温超伝導体の発見以来、CuBi₂O₄が超伝導を示さない理由と構造的・磁氣的性質との関係が長年調べられてきた。最近では、光触媒分野において可視光応答が可能な触媒材料として注目されている¹⁾。従来、CuBi₂O₄は固相反応法によって調製されてきた²⁻⁴⁾。しかしながら、固相反応法では高温での長時間の焼成を要するため、調製される試料の比表面積は非常に小さい。このため、固相反応法から調製したCuBi₂O₄は、期待されるほどの触媒活性を示していないのが現状である。これに対して、有機酸を用いたMarcillyらの方法では、固相反応法よりも低い焼成温度で目的物質が得られるという特徴がある⁵⁾。

本研究では、有機酸としてマロン酸を用いて調製したCuBi₂O₄を用いて、詳細なキャラクターゼーション及び第一原理エネルギーバンド計算を実施した。

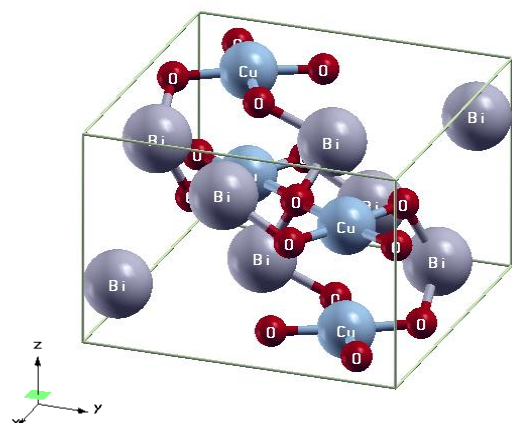


Fig. 1 Crystal structure of CuBi₂O₄.

2. 実験方法

マロン酸錯体法では、出発原料としてBi(NO₃)₃・5H₂O, Cu(NO₃)₂・3H₂O 及びマロン酸を用い、これらを2 : 1 : 3のモル比で3M-HNO₃中に溶解させた。この溶液をホットプレート上で加熱し、脱水、蒸発乾固を行った後、メノウ乳鉢で粉碎したものを前駆体粉末とした。得られた前駆体粉末を、昇温速度10 °C/min, 空气中12時間、500~800 °Cの温度範囲で焼成した。一方、固相反応法では出発原料にα-Bi₂O₃とCuOを用い、1 : 1の割合で混合し、同じ条件で焼成した。

調製した試料の結晶構造は、粉末X線回折測定 (XRD) により評価した。測定には、XRD装置 (株式会社リガク製, Ultima IV) を使用し、X線源: Cu-Kα 線, 管電圧-管電流: 30 kV-20 mA, 走査範囲: 10 °- 80 °, スキャン速度: 2.0 °/min, サンプリング角度: 0.01 °, 積算回数: 3回の測定条件とした。比表面積は、比表面積装置 (QUANTACHROME INSTRUMENTS 社製, NOVA 1200e) を用いて、BET (Brunauer-Emmett-Teller) 法により測定を行った。測定は、吸着ガスにN₂ガス (99.999 % 以上) を用い、多点法 (相対圧0.1 < P/P₀ < 0.3) で実施した。粉体試料の拡散反射スペクトル測定は、UV-vis 分光光度計 (日本分光製, JASCO V-550) を用いて行い、測定条件は測定モード: Abs, レスポンス: Medium, バンド幅: 5.0 nm, 走査速度: 400 nm/min, 開始波長: 800 nm, 終了波長: 250 nm, データ取込間隔: 1.0 nmとした。また、CuBi₂O₄の固体電子構造に関する知見を得るために、d電子同士のクーロン反発及び交換相互作用を考慮したGGA+U法に基づく計算を行った^{6, 7)}。エネルギーバンド計算は、最も高精度なFLAPW (full-potential linearized augmented plane wave) 法で実施した。

3. 結果及び考察

Fig. 2には、固相反応法及びマロン酸錯体法によって得られた試料に関するXRDパターンを示している。固

*物質化学工学専攻2年

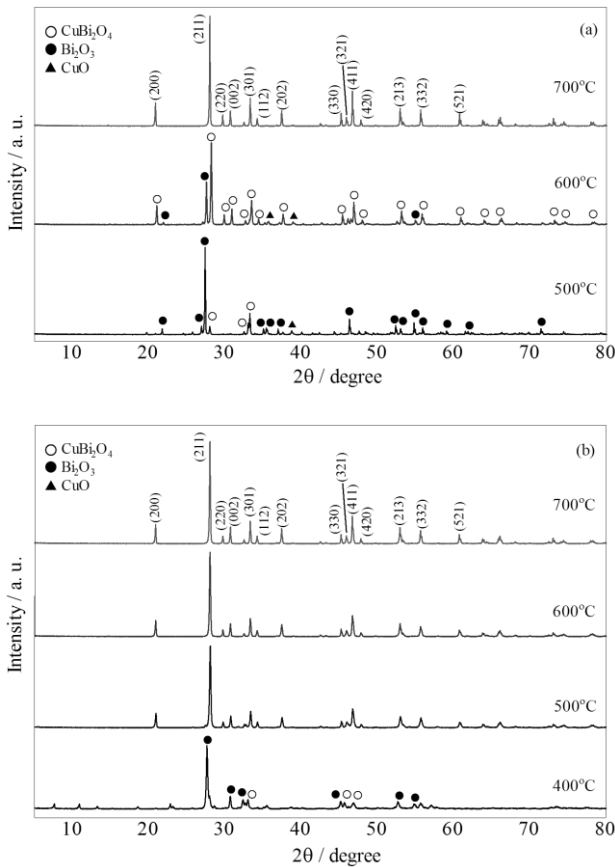


Fig. 2 XRD patterns of CuBi_2O_4 powders prepared from the solid-state reaction (a) and the malonic acid complex (b).

相反法では、前駆体粉末を500 °C及び600 °Cで焼成すると、 CuBi_2O_4 に関する回折ピークが見られるものの、不純物相であるCuOや Bi_2O_3 に帰属される回折ピークも観察された。700 °C以上の温度で焼成すると、不純物相に関する回折ピークが消失し、 CuBi_2O_4 のみの回折ピークが認められた。一方、マロン酸錯体法では、400 °CにおいてCuOや Bi_2O_3 の不純物相に起因するピークが現れるが、500 °C以上では CuBi_2O_4 に関する回折ピークのみが観察された。従って、固相反応法よりもマロン酸錯体法の方が、より低温で CuBi_2O_4 の単相が得られることが明らかとなった。次に、下記のScherrer式を適用して、 CuBi_2O_4 の(211)反射のピークから結晶子サイズを求めた⁸⁾。

$$D = K \cdot \lambda / (\beta \cdot \cos\theta) \quad (1)$$

- D : 結晶子サイズ
- K : Scherrer定数 (= 0.9)
- λ : 測定X線波長
- β : 結晶子の大きさによる回折線の広がり
- θ : 回折線のブラッグ角

その結果、マロン酸錯体法では500, 600及び700 °Cにお

Table 1 Specific surface area of CuBi_2O_4 by BET method.

Preparation method	Temperature / °C	Specific surface area / m^2/g
Malonic acid complex	500	2.89
Solid-state reaction	700	0.33

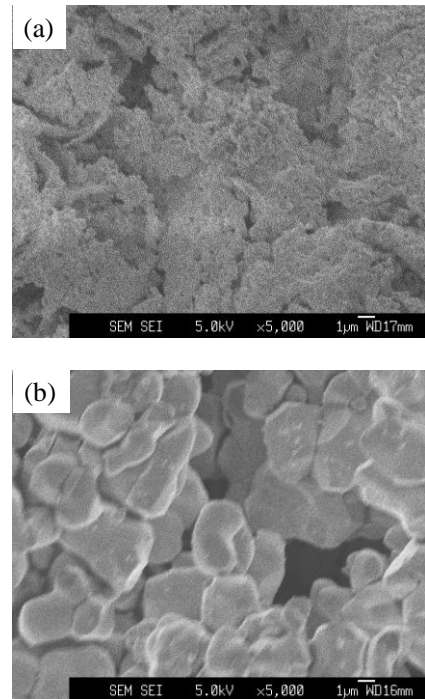


Fig. 3 SEM images of CuBi_2O_4 powders from the malonic acid complex method (a) and the solid-state reaction method (b).

いて各々 47.3, 54.4, 64.0 nmと見積もられた。これに対して、固相反応法では、単相の得られる700 °Cにおいて67.5 nmであった。**Table 1**には、試料粉体のBET比表面積を示している。マロン酸錯体法で調製した試料の比表面積は、500 °Cにおいて2.89 m^2/g と算出された。これは、固相反応法で調製された試料 (700 °C) の比表面積の約6倍である。従って、マロン酸錯体法では、高比表面積を持つ単相の CuBi_2O_4 が得られることが明らかである。

Fig. 3には、 CuBi_2O_4 のSEM写真を示している。マロン酸錯体法で調製した試料は、500 °Cで熱処理した時の平均粒子径が0.2 μm 程度であることがわかった。Scherrer式から見積もられる結晶子径は、500 °Cにおいて47.3 nmである。このことは、SEM写真中の個々の粒子がいくつかの結晶子の集まりであることを示唆している。一方、マロン酸錯体法と比較して、固相反応法で調製した試料の粒子が非常に粗大であることがSEM写真より明らかである。

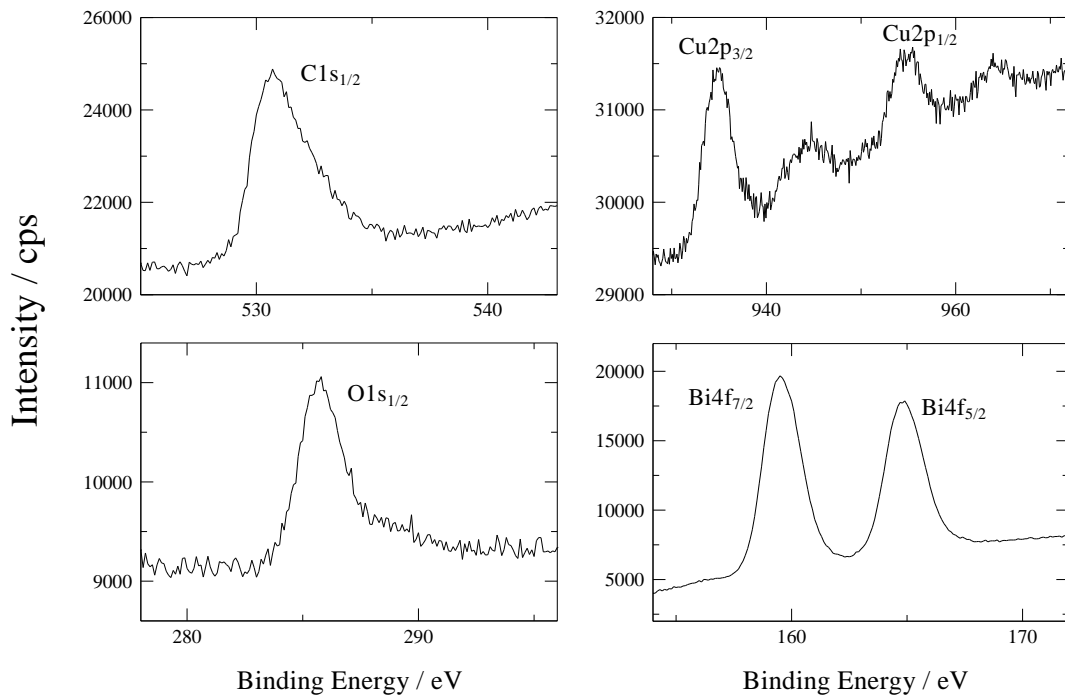


Fig. 4 XPS spectra of CuBi_2O_4 .

Fig. 4 は、 CuBi_2O_4 に関して得られた XPS スペクトルを示している。文献との比較から、 CuBi_2O_4 中の Bi は +3 価、O は -2 価で存在すると考えられる⁹⁾。一方、 $\text{Cu}2p_{3/2}$ に関して測定された束縛エネルギーは、 CuO に関する文献値よりも 0.4~1.0 eV 程度大きい。しかしながら、Cu のような遷移金属元素では、一般に束縛エネルギーよりもサテライトピークの有無によって価数が判別される。 Cu_2O では、サテライトピークはほとんど認められず、 CuO において明瞭に出現することが知られている¹⁰⁾。Fig. 4 では、 $\text{Cu}2p_{3/2}$ と $\text{Cu}2p_{1/2}$ の間に比較的大きなサテライトピークが認められていることから、 CuBi_2O_4 中の Cu は +2 価で存在すると考える方が妥当である。

Fig. 5 には、マロン酸錯体法で調製した試料に関する拡散反射スペクトルを示している。焼成温度の上昇とともに、基礎吸収の立ち上がり長波長側へシフトする傾向が見られた。基礎吸収領域は 620~850 nm に広がっており、620~715 nm と 715~850 nm の 2 つの領域に大きく分けられる。吸収係数 α は、バンド間遷移の吸収端において次式に従うことが知られている¹¹⁾。

$$\alpha = A(h\nu - E_g)^n / h\nu \quad (2)$$

h : Planck 定数

ν : 光の振動数

E_g : エネルギーギャップ

A : 定数

ここで、直接遷移の場合は $n = 0.5$ 、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。しかしなが

ら、 CuBi_2O_4 では $n = 1$ の場合に最もよい直線性が $\ln(\alpha h\nu)$ vs. $\ln(h\nu - E_g)^n$ プロットに関して得られた。この値は、いずれの遷移の場合にも該当していないので、実験的には光学遷移のタイプを決定できない。そこで、第一原理エネルギーバンド計算からの遷移形式の決定を以下で試みた。

Fig. 6 には、 CuBi_2O_4 のエネルギーバンド図を示している。GGA+U 計算ではエネルギーギャップが約 2.4 eV となり、 CuBi_2O_4 の単結晶に関して報告されている実験値がほぼ再現された¹²⁾。また、価電子帯の頂上は X 点付近、伝導帯の下端は Γ 点付近にあることがわかる。このことは、 CuBi_2O_4 が間接遷移型の酸化物であることを明瞭に示している。

4. 結論

本研究では、マロン酸錯体法により CuBi_2O_4 の調製し、キャラクターゼーション及び第一原理エネルギーバンド計算を実施した。得られた主な結果を以下に列挙する。

- (1) XRD 測定から、固相反応法では不純物である CuO や Bi_2O_3 に帰属される回折ピークが 700 °C 以上で消失し、 CuBi_2O_4 の単相が得られた。
- (2) マロン酸錯体法では、500 °C において CuBi_2O_4 の単相が得られた。
- (3) マロン酸錯体法で調製した試料 (500 °C) の比表面積は、固相反応法で調製した試料 (700 °C) の約 6 倍であった。

- (4) XPS測定より、 CuBi_2O_4 中のBiは+3価、Oは-2価、Cuは+2価で存在すると考えられる。
- (5) マロン酸錯体法から得られた CuBi_2O_4 の拡散反射スペクトルは、焼成温度の上昇とともに基礎吸収の立ち上がりが長波長側へシフトした。
- (6) 第一原理エネルギーバンド計算より、 CuBi_2O_4 は間接遷移型であることが明らかとなった。

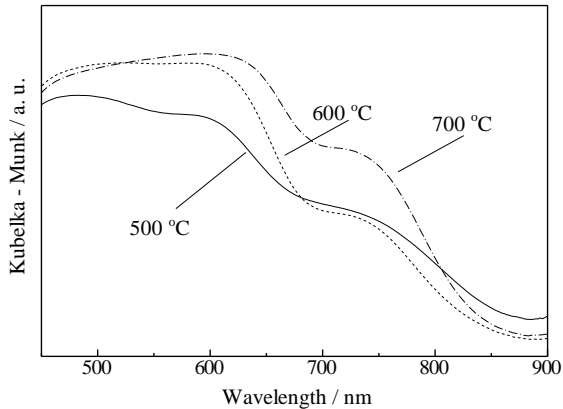


Fig. 5 UV-vis diffused reflectance spectrum for the precursor powders calcined at various temperature in air.

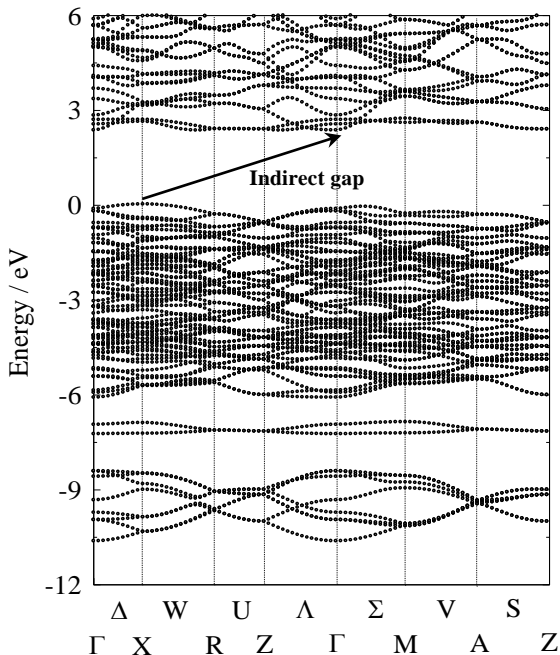


Fig. 6 Energy band structure of up-spin states for antiferromagnetic CuBi_2O_4 .

<参考文献>

- 1) T. Arai, Y. Konishi, Y. Iwasaki, H. Sugihara, K. Sayama, *J. Comb. Chem.* **9** (2007) 574.
- 2) J.P. Attfield, *J. Phys.: Condens. Matter* **1** (1989) 7045.
- 3) E.W. Ong, G.H. Kwei, R.A. Robinson, B.L. Ramakrishna, R.B. Von Dreele, *Phys. Rev. B* **42** (1990) 4255.
- 4) K. Yamada, K. Takada, S. Hosoya, Y. Watanabe, Y. Endoh, N. Tomonaga, T. Suzuki, T. Ishigaki, T. Kamiyama, H. Asano, F. Izumi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **60** (1991) 2406.
- 5) C. Marcilly, P. Courty, B. Delmon, *J. Am. Ceram. Soc.* **53** (1970) 56.
- 6) 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.
- 7) V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A. I. Lichtenstein, *J. Phys.: Condens. Matter* **9** (1997) 767.
- 8) B.D. Cullity, "Elements of X-ray Diffraction"; 2nd Edition, Addison-wesley Publishing Company, Inc., reading, MA (1978).
- 9) J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben "Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy", Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minn. (1992).
- 10) J. Ghijsen, L. H. Tjeng, J. van Elp, H. Eskes, J. Westerink, G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **38** (1988) 11322.
- 11) Demiryont H and Sites J R, *J. Vac. Sci. Technol. A* **2** (1984) 1457.
- 12) A. Goldoni, U. D. Pennino, F. Parmigiani, L. Sangaletti, A. Revcolevschi, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 10435.

(2012年11月12日 受理)