

鉄ドーピング酸化ビスマスの光学応答性とその固体電子構造の第一原理バンド計算法による

解析

森永 達也*・中村 裕之・松嶋 茂憲・小畑 賢次・新井 正男¹⁾・小林 健吉郎²⁾

Optical properties and the ab initio electronic band structure calculation of the Fe-doped Bismuth Oxide

Tatsuya MORINAGA, Hiroyuki NAKAMURA, Shigenori MATSUSHIMA, Kenji OBATA,
Masao ARAI¹⁾, and Kenkichi KOBAYASHI²⁾

Abstract

As one of the photo catalytic materials with visible light response, Bi-O-X has been investigated because of the small band gap energy. In those materials, $Bi_{25}FeO_{40}$ was focused on, and was carried out the characterization of its synthesis and the solid state electronic structure analysis. XRD and UV-vis measurements were used for the crystal properties identification and the WIEN2K program was used for the ab initio band structure calculation. The energy band gap of synthesized $Bi_{25}FeO_{40}$ has 2.6eV in experimentally and is agreed with the theoretical calculation. From the dissociation of IPA with irradiation of visible light, $Bi_{25}FeO_{40}$ shows apparent photo catalytic activity.

Keywords : $Bi_{25}FeO_{40}$, ab initio band structure calculation, Photo catalyst,

1. 諸言

近年、現状の化石燃料を主体とした生活様式からの転換を目的として、水素燃料を主体とした生活様式の模索が開始されている。この水素は現在、化石燃料の改質によって作成されているが、地球上にはほぼ無尽蔵に存在する水から作成するのが究極の目標としてあげられるだろう。水から水素を得るためには水の電気分解を行うのが一般的ではあるが、光触媒材料を用いることにより、無尽蔵にある太陽光から生成できることが知られている。この光触媒材料は、有機物の分解や除菌・殺菌などにも用いられている。そのほかにも光を照射してある特殊な機能を発現する光機能性材料は、色素増感型太陽電池などにも応用されている。しかしながら、その光吸収特性は大部分が太陽光の紫外領域に依存するものである。そのため、これら光機能性材料は太陽光中に豊富に存在する可視領域の光に対する吸収特性の低さに改良の余地があり、光機能性材料であり半導体材料の代表でもある酸化チタンに異種金属元素や陰性元素を添加し、可視光吸収特性を向上させる研究が盛んにおこなわれてきた。しかし、異種元素を添加することにより、酸化チタンのバンド構造を部分的に修正することは可能であるが、金属酸化物の価電子帯が酸素2p軌道により強く支配されているため、ドーピング等による可視光吸収特性の大幅な改善は非常に困難である。そこで、新規に可視光応答型光機能性材料物質の探査が行われてきており、その中でも酸化ビスマスは有力な候補として研究が盛んにおこなわれている。

本研究では、酸化ビスマスに不純物として鉄をドーピングした鉄・ビスマス系複合酸化物に注目した。なかでも、鉄・ビスマ

スの結晶中の量論比が1:25の $Bi_{25}FeO_{40}$ (以下BFOと記述する)に対して、試料の調製、及びキャラクタリゼーションを実施するとともに、密度汎関数理論(Density Functional Theory : DFT)に基づくプログラムパッケージWIEN2k¹⁻³⁾を用いて固体電子構造を解析した。

2. 試料調製⁴⁻⁵⁾

硝酸ビスマス五水和物($Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$)と硝酸鉄九水和物($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$)を25:1のモル比で硝酸溶液に溶かし、NaOH水溶液を加えたあと一昼夜攪拌した。この溶液を耐圧容器に移し、140°Cで36時間反応させた。その後得られた生成物を純水で洗浄し、乾燥機中で120°C、2時間乾燥させた。得られた固体を前駆体とし、乳鉢を用いて粉碎後、空气中400°C、500°C及び600°Cで各々5時間焼成した。この条件を初期条件とし、反応・焼成の調製条件を変えてより高純度の単相BFOの調製法を調査した。各試料で得られた最終生成物に対してXRD測定を行った。結果は次章にて詳細に述べる。

Fig.2-1に今回の研究で得られた高純度のBFOを示す。



Fig.2-1 調製した $Bi_{25}FeO_{40}$

*物質科学工学専攻科生

1)物質材料機構, 2)静岡大学大学院

3. 粉末 X 線回折(XRD)測定

3.1 測定条件

調製した BFO の結晶構造は、X 線粉末回折装置 (株式会社リガク, UltimaIV) を用いて測定し、PDF(Powder Diffraction File)^{6,7)}と照合することで結晶構造を同定した。XRD 測定の測定条件は、X 線源: Cu-K α 線, 管電圧・管電流: 30kV・20mA, 走査範囲(2 θ): 5°~80°, スキャン速度: 10.0°/min, サンプリング角度: 0.01°, 積算回数: 1 回とした。

3.2 測定結果

3.2.1 条件① (初期条件)

Fig.3-1 に前章で述べた初期の調製法 (これを条件①とする) にて調製した BFO の測定結果を示す。

上から、PDF から作成した BFO の XRD パターン、600°C, 500°C, 400°C 焼成試料での XRD パターンを示している。

400°C では BFO ではない鉄・ピスマス系複合酸化物のピーク、500°C では α -Bi₂O₃ と少量の BFO のピーク、600°C では BFO と少量の α -Bi₂O₃ が現れていることから、BFO の調製には 500°C 以上の焼成が必要であると考えた。焼成温度と焼成時間に関する知見を深めるために、焼成条件を変化させ実験を行った。

3.2.2 条件② (初期条件との焼成時間による違い)

Fig.3-2 に焼成条件を 500°C で 5 時間から 10 時間に延長、600°C で 5 時間から 2 時間に短縮し、試料を調製した際の XRD パターンを示す (これを条件②とする)。

それぞれの焼成条件で BFO の強いピークが現れることが分かったが、不純物として α -Bi₂O₃ のピークも強く現れていた。 α -Bi₂O₃ の含有量を求めるために、BFO の(3 1 0)面 (2 θ =27.68°) のピーク、 α -Bi₂O₃ の(-1 2 1)面 (2 θ =27.39°) のピークがそれぞれ強度 100 であることを利用し、それぞれのピーク強度比を求めた。その結果、焼成条件 600°C 5 時間で約 15%、600°C 2 時間で約 18%、500°C 10 時間で約 27% の α -Bi₂O₃ が不純物として生成されていることが分かった。この結果から、より高純度の BFO を得るためには、600°C 5 時間での焼成が必要であると仮定した。

3.2.3 条件③ (反応時間による違い)

条件②では、焼成時間の変更による最終生成物の変化を確認したが、反応時間を変更した際に得られる最終生成物の変化を観察するために、反応温度を 140°C で変化させず、反応時間を 36 時間から、24 時間、12 時間、6 時間、0 時間と変化させ、試料を調製した際の XRD パターンを Fig.3-3 に示す (これを条件③とする)。

焼成条件は条件②で仮定した条件 600°C 5 時間で固定した結果、すべての条件で BFO の強いピークが現れていた。しかしながら、どの条件でも不純物として α -Bi₂O₃ のピークが現れていたが、36 時間、24 時間、12 時間では α -Bi₂O₃ の含有量は 5% 未満、反応時間 0 時間においても約 10% であった。

3.2.4 条件④ (高温反応なしでの焼成条件による違い)

条件③の結果より、高純度の BFO を得るためには出発原料を溶解した溶液を反応させる必要があると考えられるが、時間の短縮やエネルギー節約の観点から、現条件では不純物量が他の条件よりも多いが、反応を行わない (反応時間 0 時間) 条件に関しても実験を行った。

Fig.3-4 に反応を行わず試料を調製した際の XRD パターンを示す (これを条件④とする)。

焼成条件を 600°C, 700°C 各 5 時間としたところ、両条件において BFO の強いピークが現れていた。特に、700°C の条件では今まで不純物として現れていた α -Bi₂O₃ のピークが確認できなかったことから、反応を行わない条件では 700°C 5 時間の焼成条件が必要であることが分かった。

今回各条件で調製した BFO の色は、条件①の 400°C, 500°C で橙色、600°C で山鳩色に近い色、条件②では 500°C でウコン色、600°C で山鳩色に近い色、条件③では反応時間 0 時間以外は山鳩色、反応時間 0 時間では黄色が強い山鳩色、条件④ではどちらも山鳩色に近い色であった⁸⁾。

4. 吸光度測定

4.1 測定条件

今回調製した BFO の可視光吸収特性を測定するため、UV-vis 拡散反射スペクトルを測定した。UV-vis 拡散反射スペクトル測定には、UV-vis 分光装置 (JASCO, V-550) を用い、測定条件は、測定モード: Abs, レスポンス: Medium, バンド幅: 5.0nm, 走査速度: 400nm/min, 開始波長: 800nm, 終了波長: 250nm, データ取り込み間隔: 1.0nm とした。

測定対象は高純度な BFO である条件④の焼成条件 700°C 5 時間で得られた BFO に関して測定を行った。

4.2 測定結果

吸光度の測定結果を Fig.4-1 に示す。

条件④で得られた BFO の吸収端は約 480nm にあり、BFO は可視光領域に吸収端があることが分かった。

また、BFO のバンド間遷移型を調べるため、Kubelka-Munk 関数(1)式を用いて以下の解析を行った^{9,11)}。

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

ここで α は吸収係数、 S は散乱係数、 R_{∞} は絶対反射率である。また、バンド間遷移の吸収端では、吸収係数 α は(2)式に従うことが知られている¹²⁾。

$$\alpha = \frac{(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad \cdot \cdot (2)$$

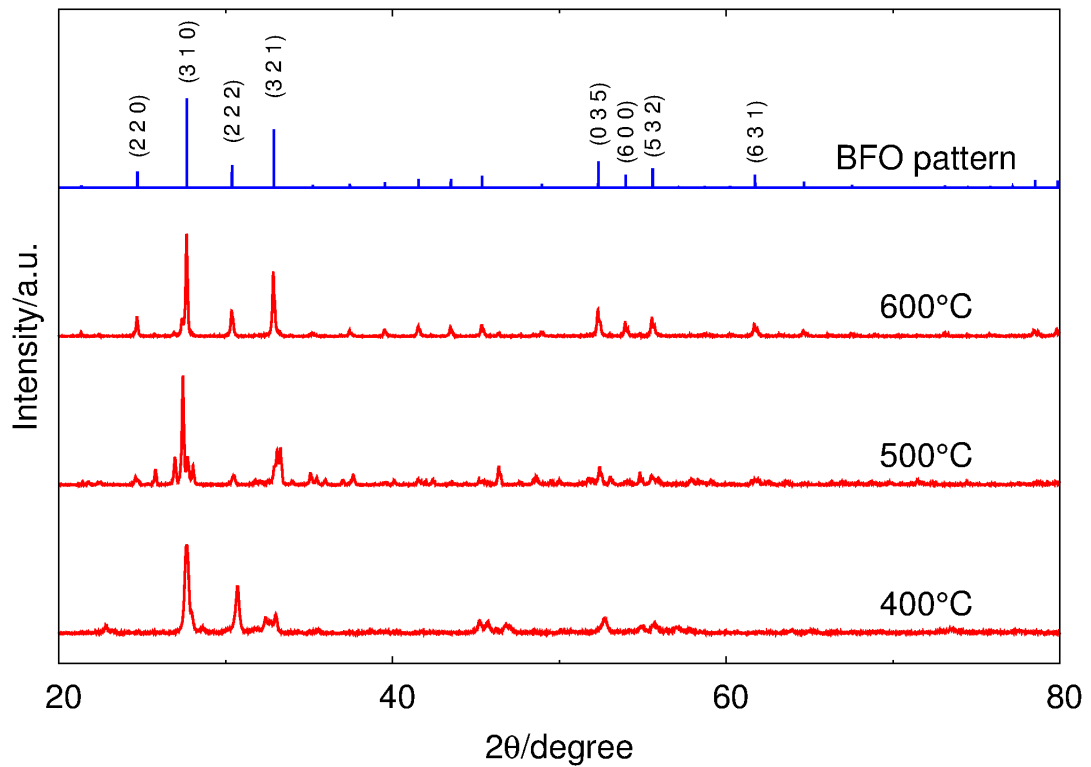


Fig.3-1 条件①により得られた生成物の XRD パターン

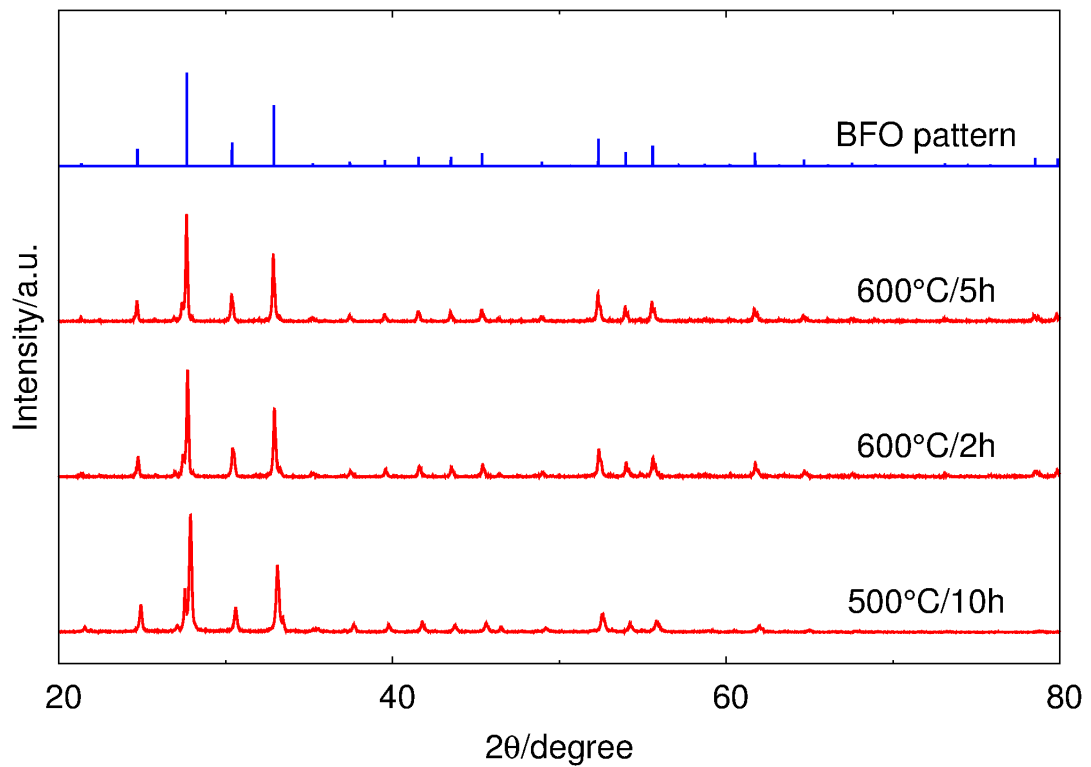


Fig.3-2 条件②により得られた生成物の XRD パターン

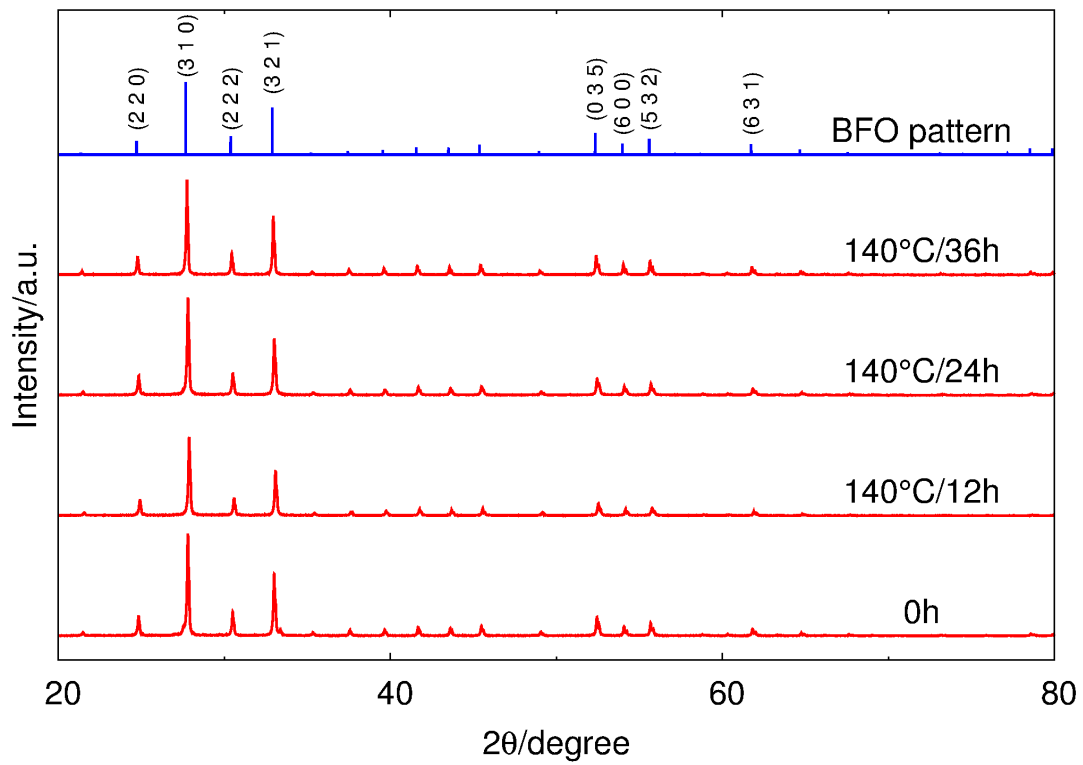


Fig.3-3 条件③により得られた生成物の XRD パターン

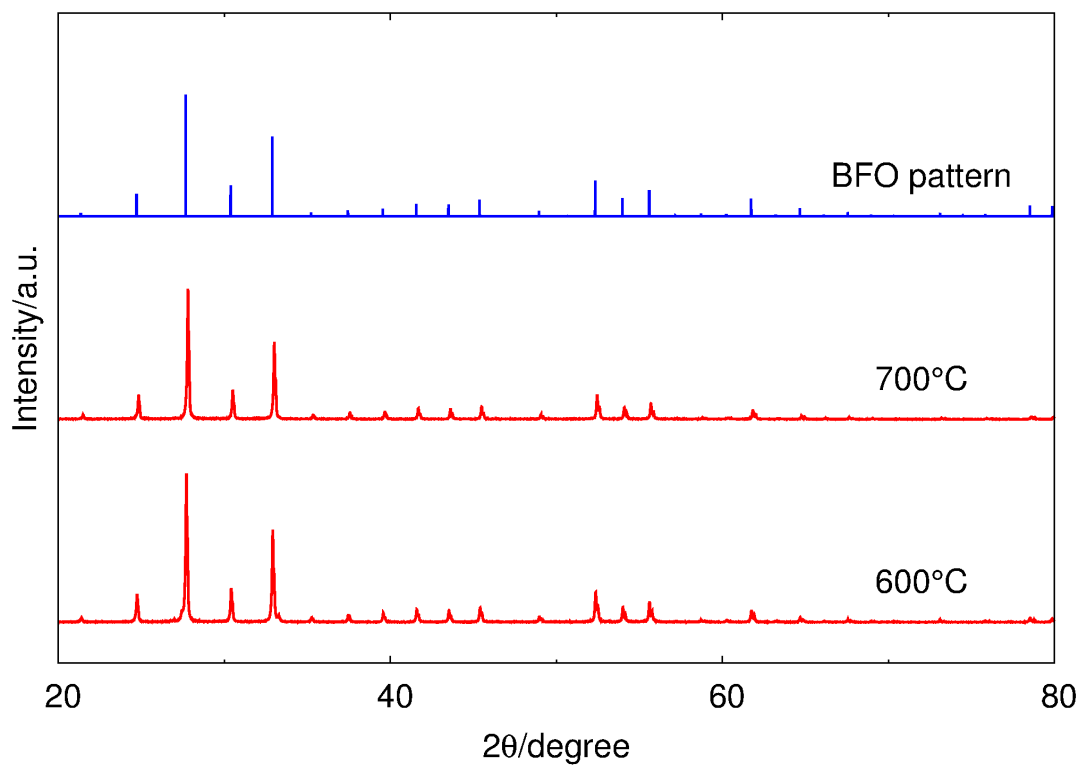


Fig.3-4 条件④により得られた生成物の XRD パターン

ここで、 $h\nu$ は光のエネルギー、 E_g はバンドギャップ、 n はバンド間遷移の型を現す定数である。直接許容遷移の場合は $n=1/2$ 、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。

まず、BFO のバンド間遷移型を調べるため n 値について検討した。前述の BFO の吸収端は約 480nm から条件④の BFO のバンドギャップは 2.6eV 前後であることが分かる。この結果から (2)式を用いると BFO の n 値は 1/2 に近づくことが判明した。このことは、BFO のバンド間遷移が直接遷移型であることを示している。

光機能性材料としては、バンド間遷移が直接遷移型の物質が有力視されているため、吸収端が可視光領域に存在する BFO は有力な候補となりえる。

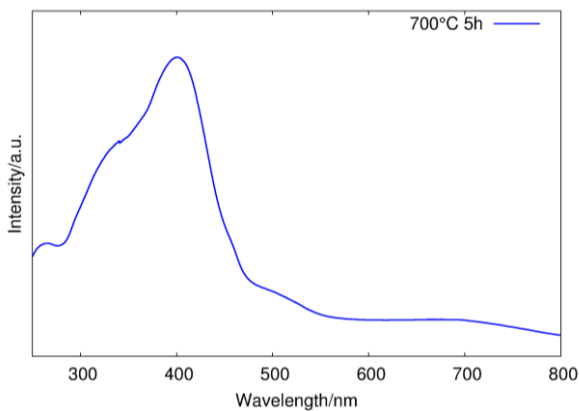


Fig.4-1 BFO の吸光度曲線

5. 可視光照射下での光触媒活性

5.1 測定条件

条件④において 700°C5 時間の焼成条件で調製した BFO の可視光照射下における光触媒活性の調査を行った¹³⁾。可視光活性評価には、Fig.5-1 に示すような流れで行った。

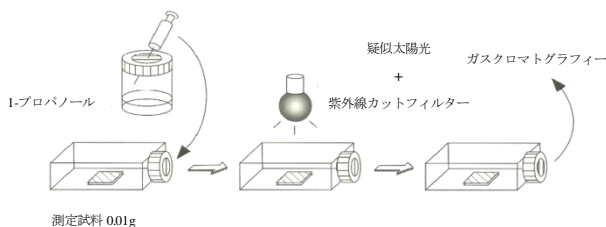


Fig.5-1 揮発性有機物分解による光触媒活性試験

BFO 0.01g を均一に広げ、試料をガラス容器に入れたのち、二酸化炭素濃度が 1ppm 未満の純空気にて容器内の空気を置換

する。分解対象となる 1-プロパノールをシリンジで適量取り取り、容器内に注入し気化させる。その後、紫外線カットフィルターを通した疑似太陽光 (分光計器株式会社 OTENTOSUN VIS20) を照射し、照射時間 0 時間、2 時間、4 時間、6 時間において、容器内の気体をシリンジを用いて抜き取り、ガスクロマトグラフィー (株式会社島津製作所 GC-8A) を用いて二酸化炭素ガス量と窒素ガス量を測定した。光量は測定試料位置において AM1.5 相当になるように調整した。

5.2 測定結果

ガスクロマトグラフィーで得られる結果は、各気体成分ごとに幅広いピークとして現れるので、 CO_2 と N_2 のピークの積分面積の比 (CO_2/N_2) を照射時間 0 時間での値を 1 とし、各照射時間での (CO_2/N_2) の面積比の変化を Fig.5-2 に示す。

Fig.5-2 には紫外線応答型光触媒の例として、酸化チタン (日本アエロジル社 P25) を BFO と同様の条件で測定したのもも示している。

Fig.5-2 より、BFO は照射時間の増加と共に CO_2/N_2 の比が大きくなっていることから、可視光照射により CO_2 が増加していることが分かる。しかし、酸化チタンは紫外線応答型の光触媒なので、今回の可視光照射下では光触媒活性を示さないため、時間変化に対して CO_2/N_2 比の変化はなかった。この結果からも、BFO が可視光応答型の光触媒であることが確認できる。

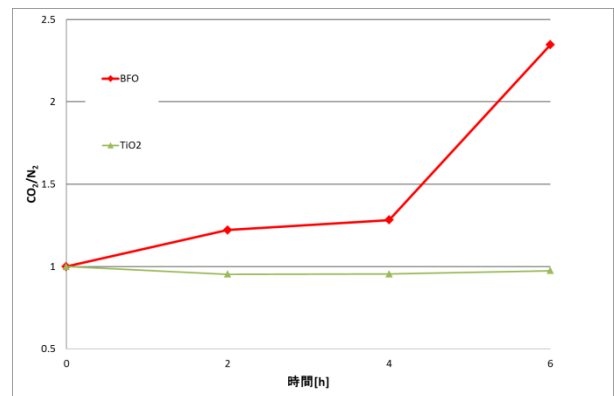


Fig.5-2 時間における CO_2/N_2 の変化

6. 固体電子構造解析

6.1 計算条件

ICSD(Inorganic Crystal Structure Database)⁹⁾ の ICSD #62719 より、BFO は空間群 $I23(No.197)$ の正方晶系であり、格子定数は $a=10.1835 \text{ \AA}$ 、 $\alpha=90^\circ$ であった。しかし BFO において、原子座標のサイト占有率が 1 に満たない原子が存在するため、通常的第一原理的手法での理論計算が不可能であった。この問題点を解決するために、ユニットセルの空間群を $I23$ から $P23(No.195)$ に変更し、全原子のサイト占有率を 1 とした。

空間群変更後の BFO 単位胞を Fig.6-1 に示す。

第一原理エネルギーバンド計算は FLAPW+lo 法で実施した。基底関数は Muffin Tin(MT)球内において原子状波動関数、格子間領域では平面波で展開し、平面波のカットオフは $R_{MT} \cdot K_{max} = 7.0$ とし、第一ブリルアン・ゾーン内における k 点のサンプリングは 24 とした。

BFO の MT 半径(R_{MT})は Bi, Fe, O に関してそれぞれ 1.88 a.u., 2.07 a.u., 1.84 a.u. とした。

なお、空間群変更後の単位胞の結晶データを Table.6-1, 全原子座標を Table .6-2 に示す。

6.2 計算結果

Fig.6-2 に示すブリュアンゾーン内の代表的 k 点を通する経路に沿って、Fig.6-3 のエネルギーバンド図を作成した。

Fig.6-3 から最小ギャップは k ポイント間の遷移である Γ - Γ 間でのバンドギャップ約 2.4eV ということから直接遷移に依存することが分かった。

Fig.6-4 の Total DOS, Fig.6-5 及び Fig.6-6 の各原子の Partial DOS から HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) 近傍の軌道が酸素、ビスマス及び鉄の軌道が混成しており、LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) 近傍の軌道は酸素及びビスマスの軌道が混成して生じていることが分かった。また、HOMO 近傍の軌道が酸化チタンに代表される通常の酸化物半導体のように、酸素の p 軌道に電子が局在化してはならず、LUMO 近傍の軌道も酸素及びビスマスの軌道が混成して生じていることが分かった。

光機能性材料の能力がバンドギャップ付近の軌道の影響を強く受けるということから、BFO が直接励起を要する光機能性材料へ応用することが有用であると推測される。

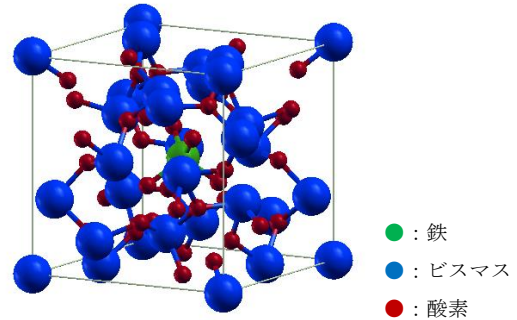


Fig.6-1 BFO 単位胞

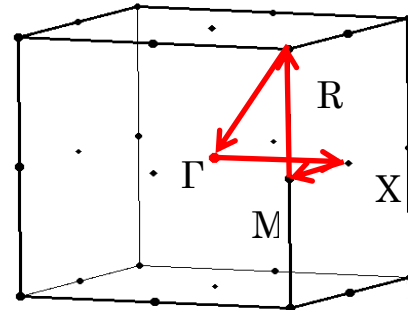


Fig.6-2 P23 のブリルアン・ゾーン

Table.6-1 BFO の結晶データ

結晶系	正方晶
空間群	<i>P23</i>
格子定数	$a=b=c=10.1835 \text{ \AA}$
	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

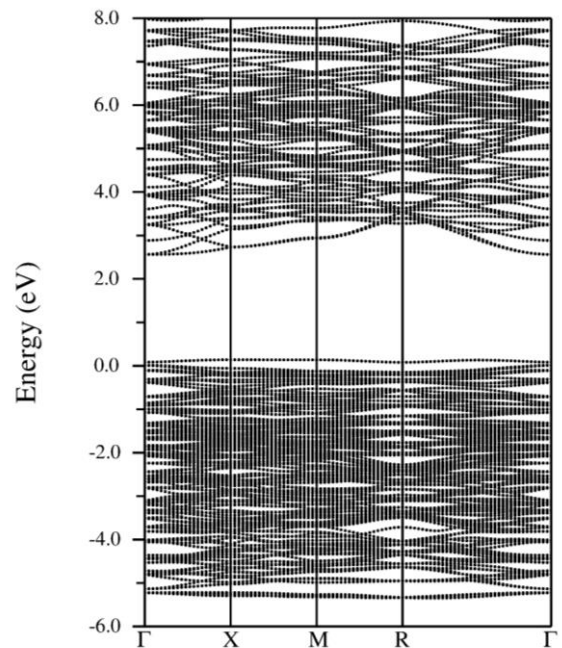


Fig.6-3 エネルギーバンド図

Table.6-2 BFO 単位胞の原子座標

	x	y	z		x	y	z
Fe	0.50000000	0.50000000	0.50000000	O(1)	0.01500000	0.25350000	0.35960000
Bi(1)	0.00000000	0.00000000	0.00000000		0.98500000	0.74650000	0.35960000
Bi(2)	0.18210000	0.32370000	0.48610000		0.01500000	0.74650000	0.64040000
	0.81790000	0.67630000	0.48610000		0.35960000	0.01500000	0.25350000
	0.18210000	0.67630000	0.51390000		0.98500000	0.25350000	0.64040000
	0.48610000	0.18210000	0.32370000		0.64040000	0.98500000	0.25350000
	0.81790000	0.32370000	0.51390000		0.35960000	0.98500000	0.74650000
	0.51390000	0.81790000	0.32370000		0.64040000	0.01500000	0.74650000
	0.48610000	0.81790000	0.67630000		0.25350000	0.35960000	0.01500000
	0.51390000	0.48610000	0.67630000		0.74650000	0.64040000	0.01500000
	0.32370000	0.48610000	0.18210000		0.25350000	0.64040000	0.98500000
	0.67630000	0.51390000	0.18210000		0.74650000	0.35960000	0.98500000
0.32370000	0.51390000	0.81790000	O(2)		0.31590000	0.31590000	0.31590000
0.67630000	0.48610000	0.81790000			0.68410000	0.68410000	0.31590000
				0.31590000	0.68410000	0.68410000	
Bi(3)	0.68210000	0.17630000	0.01390000	O(3)	0.11810000	0.11810000	0.11810000
	0.31790000	0.82370000	0.01390000		0.88190000	0.88190000	0.11810000
	0.68210000	0.82370000	0.98610000		0.11810000	0.88190000	0.88190000
	0.01390000	0.68210000	0.17630000	O(4)	0.88190000	0.11810000	0.88190000
	0.31790000	0.17630000	0.98610000		0.48500000	0.24650000	0.85960000
	0.98610000	0.31790000	0.17630000		0.51500000	0.75350000	0.85960000
	0.01390000	0.31790000	0.82370000		0.48500000	0.75350000	0.14040000
	0.98610000	0.68210000	0.82370000		0.85960000	0.48500000	0.24650000
	0.17630000	0.01390000	0.68210000		0.51500000	0.24650000	0.14040000
	0.82370000	0.98610000	0.68210000		0.14040000	0.51500000	0.24650000
0.17630000	0.98610000	0.31790000	0.85960000		0.51500000	0.75350000	
0.82370000	0.01390000	0.31790000	0.14040000		0.48500000	0.75350000	
			0.24650000		0.85960000	0.48500000	
			0.75350000	0.14040000	0.48500000		
			0.24650000	0.14040000	0.51500000		
			0.75350000	0.85960000	0.51500000		
			O(5)	0.18410000	0.18410000	0.81590000	
				0.81590000	0.81590000	0.81590000	
				0.18410000	0.81590000	0.18410000	
				0.81590000	0.18410000	0.18410000	
			O(6)	0.38190000	0.38190000	0.61810000	
				0.61810000	0.61810000	0.61810000	
				0.38190000	0.61810000	0.38190000	
				0.61810000	0.38190000	0.38190000	

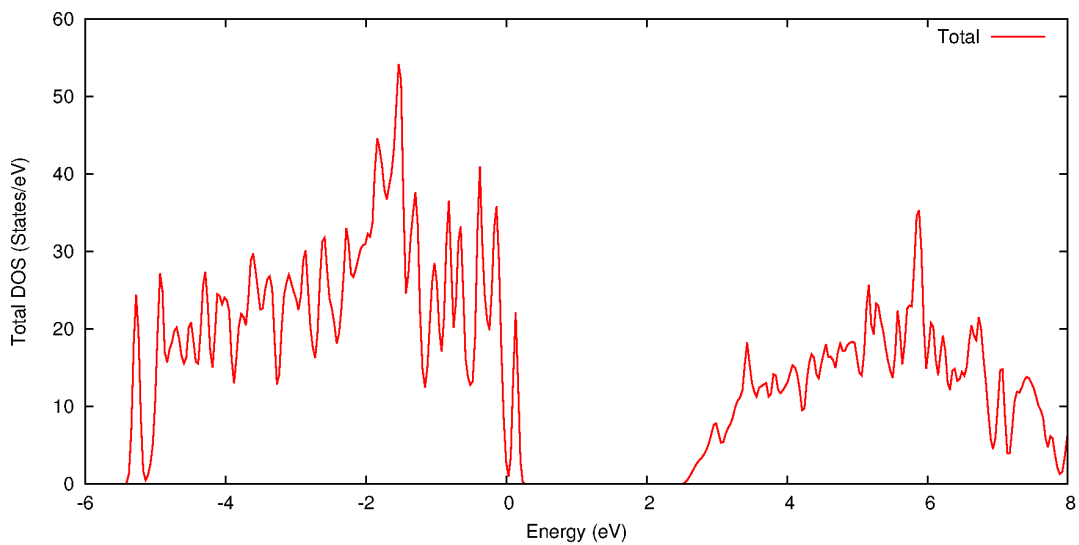


Fig.6-4 BFO の Total DOS

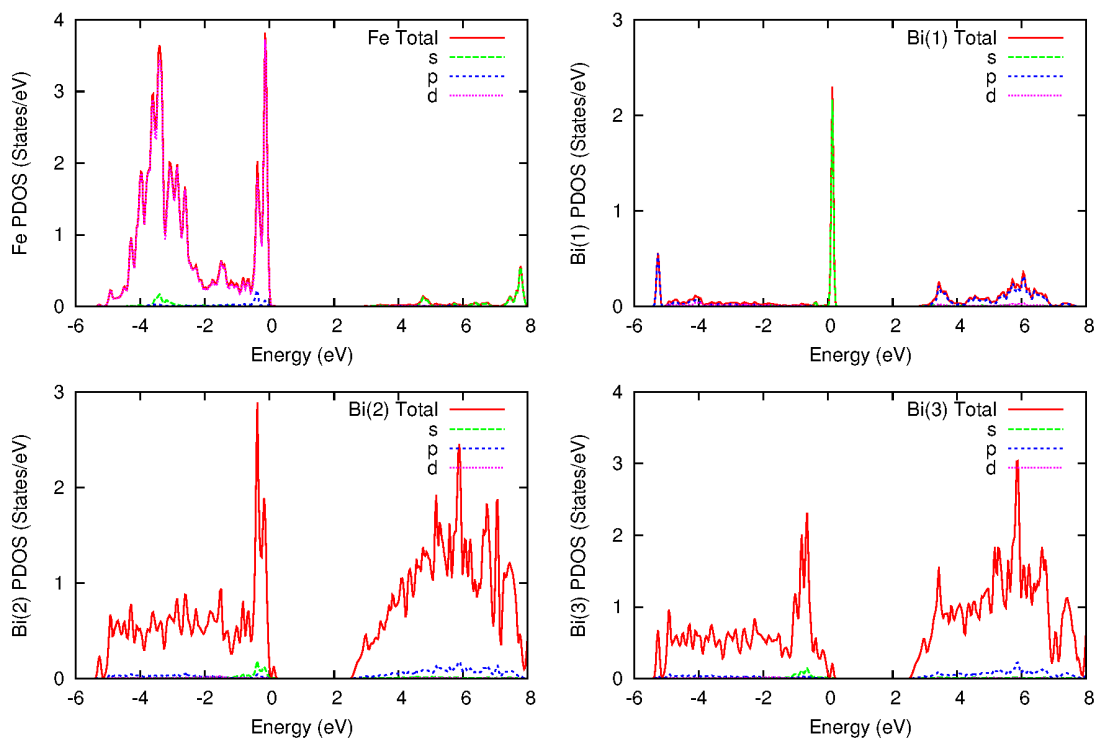


Fig.6-5 Fe 及び Bi(1)~(3)の Partial DOS

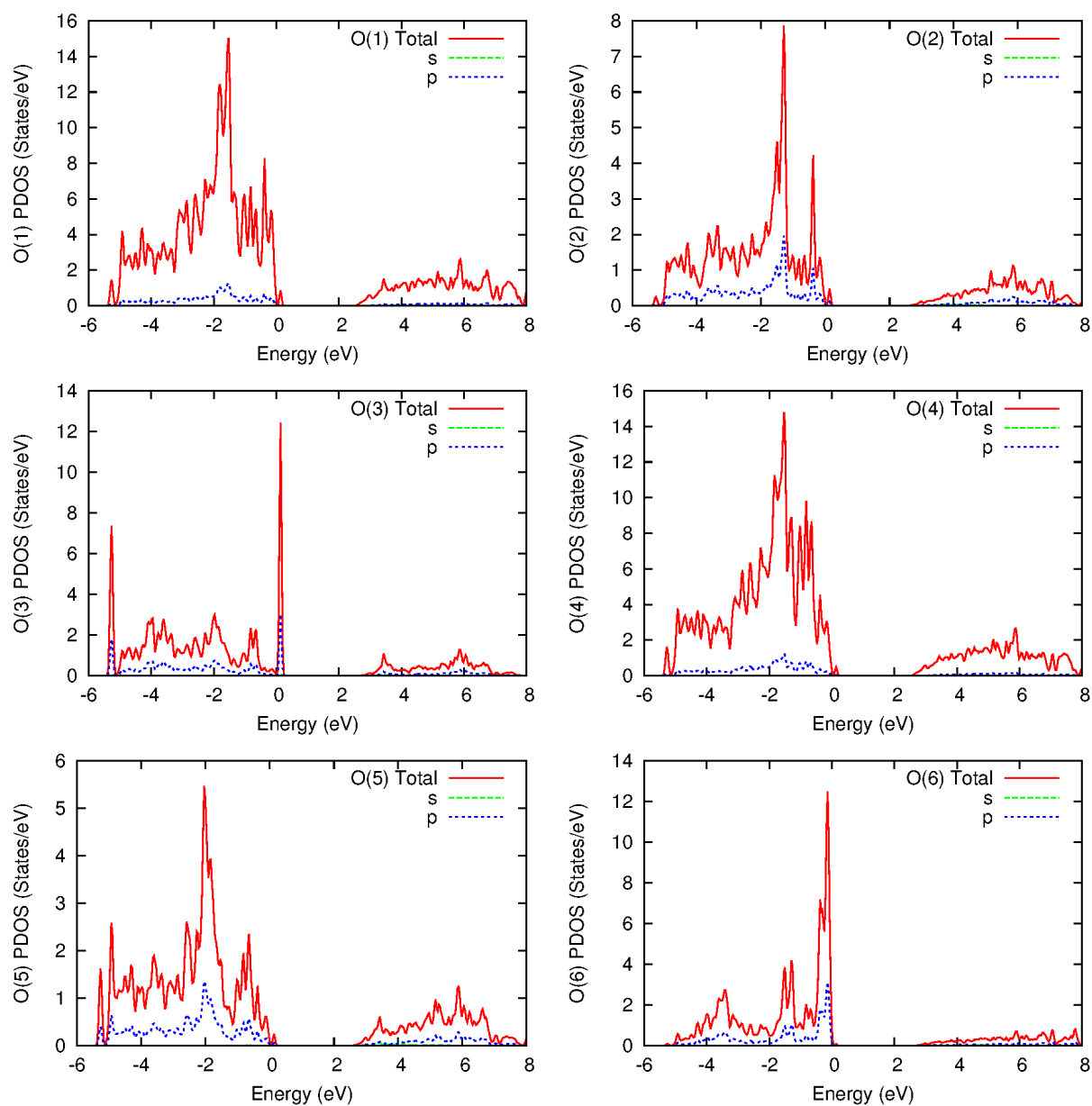


Fig.6-6 O(1)~(6)の Partial DOS

7. 結言

本研究では、鉄・ビスマス系複合酸化物の中でも、 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ に関して目的物質の調製と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することにより、以下の知見を得た。

- (1)硝酸鉄，硝酸ビスマスを硝酸溶液に溶解させ，水酸化ナトリウムを加え作成した沈殿物を出発原料として試料を調製した場合，BFO を得るためには最低でも 600°C での焼成が必要である。また，より高純度な BFO を得るためには 700°C での焼成が必要である。
- (2)吸光度測定の結果から，BFO のバンド間遷移型は直接遷移型であり，バンドギャップは約 2.6eV となった。
- (3)可視光照射下での光触媒活性試験の結果から，紫外線応答型光触媒の酸化チタンと異なり，1-プロパノールの分解を確認できた。
- (4)第一原理エネルギーバンド計算の結果から，BFO のバンドギャップは Γ - Γ 間での遷移で約 2.4eV であった(直接遷移型)。
- (5)BFO に対する実験的特性評価及び第一原理エネルギーバンド計算の理論的結果の両方から，BFO の光機能性材料への応用が有用であることが確認された。

謝辞

本研究を行うにあたり，物質化学工学科の先生方はもとより，中村研究室、松嶋研究室、小畑研究室の専攻科学生諸君に幅広く助言・協力を頂いた，これらの方々に感謝の意を表して，ここに深く御礼申し上げる。

参考文献

- 1) 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
- 2) 和光システム研究所編 改訂固体の中の電子 (2006).
- 3) 土浦宏紀, 榎裕太, 守谷浩志, 佐久間昭正: A Beginner's Guide to the WIEN2k Code
- 4) Y. Dai, L. Yin, Journal of Alloys and Compounds **563**, 80 (2013).
- 5) Z. Liu, B. Wu, Y. Zhu, Materials Chemistry and Physics, **135**, 474 (2012).
- 6) C. E. Infante, B. Carrasco, Materials Letters **4** (1986) 194.
- 7) H.A. Harwig, Z. Anorg. Allg. Chem. **444** (1978) 151.
- 8) 小林 重順 著、株式会社 講談社 発行、「カラーイメージスケール改訂版」 ISBN4-06-210929-8
- 9) P. Kubelka, J. Opt. Soc. Am. A, **38**, 448(1948)
- 10) P. Kubelka, J. Opt. Soc. Am. A, **44**, 330(1954)
- 11) Y.J. Kim, S.J. Athertou, E.S. Brighaw and T.E. Mallouk, J. Phys. Chem., **97**, 11802(1993)
- 12) 野坂芳雄, 野坂篤子, 「入門 光触媒」, p43, 東京図書株式会社(2004)
- 13) 公益社団法人 電気化学会 編、丸善出版社 発行、「電気化学測定マニュアル 実践編」 ISBN 978-4-621-07027-7

(2014 年 11 月 10 日 受理)