

令和 4 年 6 月 14 日現在

機関番号：11201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K04995

研究課題名(和文) 可視光応答型ダブルペロブスカイト半導体薄膜の高機能化と光触媒物性の解明

研究課題名(英文) Enhanced photocatalytic performance and physical properties for visible-light active double-perovskite semiconducting materials

研究代表者

松川 倫明 (MATSUKAWA, Michiaki)

岩手大学・理工学部・教授

研究者番号：40221585

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：ホンダ・フジシマ効果を基礎として開発された光触媒技術は、有害化学物質の分解などの環境浄化や水分解などの持続可能な次世代のエネルギー技術として期待されている。本研究では、酸化チタンに代わる新規な光触媒物質として有望な可視光応答型ダブルペロブスカイト型酸化物半導体を創製し、その基礎物性や光学特性を調査し、価数共存状態と関連する異常な光触媒特性の機構解明を行った。また、酸化型および還元型光触媒粒子が示す高い触媒機能をバンドモデルにより説明した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

太陽光により効率的に環境浄化や水分解による水素生成を可能とするテクノロジーを支える基盤的研究として本研究成果は少なからず寄与するものと期待される。特に、酸化型および還元型光触媒粒子をハイブリット化することにより、有機物の分解やコロナウイルスの弱毒化にも効果的であると予想できる。このように次世代のエネルギー環境問題を解決する持続可能な世界の構築のイノベーションを創出する。

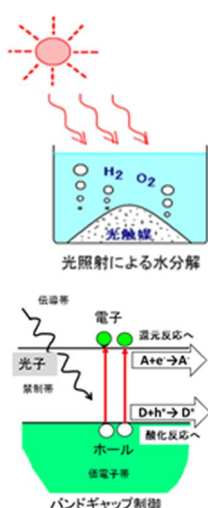
研究成果の概要(英文)：Cubic perovskite oxides have been extensively studied in the field of solar light active photocatalysis for water splitting into hydrogen and oxygen evolution as alternative materials for TiO<sub>2</sub>. We have investigated the lattice structures, valence states, band gap energies, and photocatalytic activities for the double perovskite oxides. For our understanding of photocatalytic performance, we conducted the visible-light active degradation of methylene blue. For the rare-earth based compounds with mixed valence states, we conclude that the photo-induced reduction process is in strong contrast to the oxidative decomposition of 2-propanol with respect to band gap energy. These findings are discussed on the basis of the conduction and valence band edge potentials of a series of the photocatalysts studied here.

研究分野：材料科学

キーワード：可視光応答光触媒 価数共存状態 ダブルペロブスカイト型酸化物半導体 サイトレイトパイロリシス法 希土類イオン エネルギーバンドギャップ制御 酸化還元電位

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

### 1. 研究開始当初の背景



酸化チタンにおいて発現する光電効果の一種であるホンダ・フジシマ効果を基礎として開発された光触媒技術は、有害化学物質の分解などの環境浄化や水分解による水素を利用する持続可能な次世代のエネルギー技術として期待されている。左図に示すように光触媒粒子に太陽光を照射することで水を水素と酸素に分解する触媒作用があり、光触媒の表面ではバンドギャップを超える波長の光をその表面に受けることで、電子が励起され、正孔が生成される。これらの電子と正孔の授受により触媒表面に存在する水素イオンを電子が還元し、水酸化イオンを正孔により酸化することでそれぞれ水素と酸素が作り出されている。

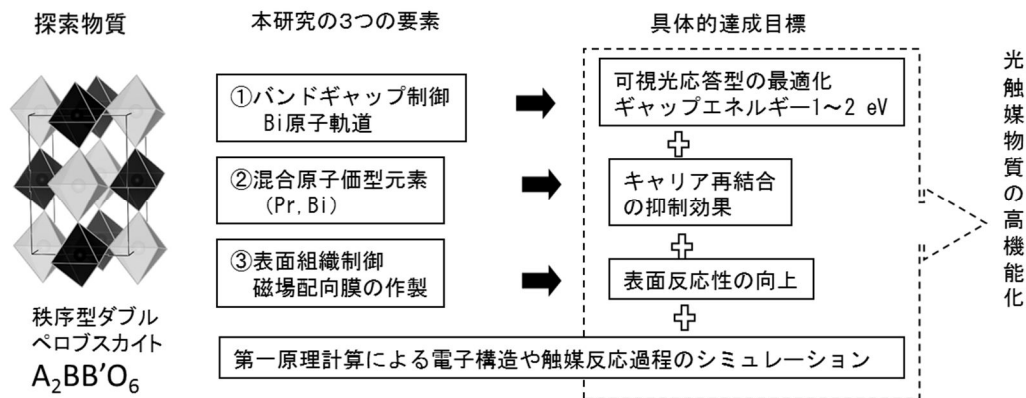
酸化チタンは太陽光中 3% 程度の紫外光領域しか利用できないこと、励起されたキャリアの再結合が強くキャリアが有効に酸化還元反応に活用できないことなどから代替物質の探索が盛んに研究されている。しかし、これまで実用性の観点から安価で効率的に酸化還元反応を示す光触媒材料は創製されていない。

### 2. 研究の目的

ホンダ・フジシマ効果を基礎として開発された光触媒技術は、有害化学物質の分解などの環境浄化や水分解などの持続可能な次世代のエネルギー技術として期待されている。本研究では、酸化チタンに代わる新規な光触媒物質として有望な可視光応答型ダブルペロプスカイト型酸化物半導体を創製し、その基礎物性を調査し、希土類イオン(Tb,Pr)の価数共存と関連する異常な光触媒特性の機構解明を目的とする。

### 3. 研究の方法

希土類イオンを含む  $Ba_2(Pr,Tb)BiO_6$  母物質の Bi サイトを Sb 元素置換し、母物質の組成制御したナノオーダーの粉末試料を作製し、構造評価、磁気特性、光学特性及び光触媒特性の評価を行う。さらに第一原理計算により当該物質の結晶構造から電子構造を推定し、元素置換によるバンドギャップ制御、混合原子価型元素のキャリア再結合抑制効果およびサイトレイト法による組織制御の3つの観点から光触媒特性の高機能化の条件を解明する。



### 4. 研究成果

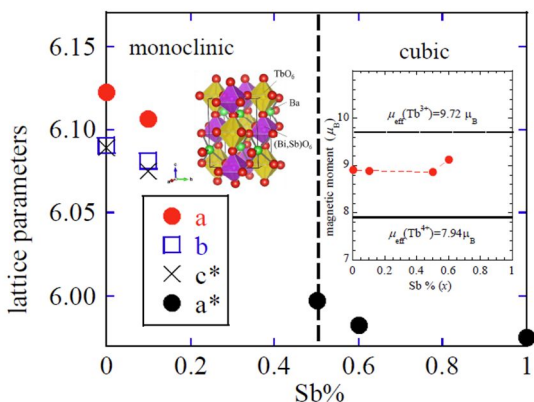


図1  $Ba_2Tb(Bi,Sb)O_6$ の相図

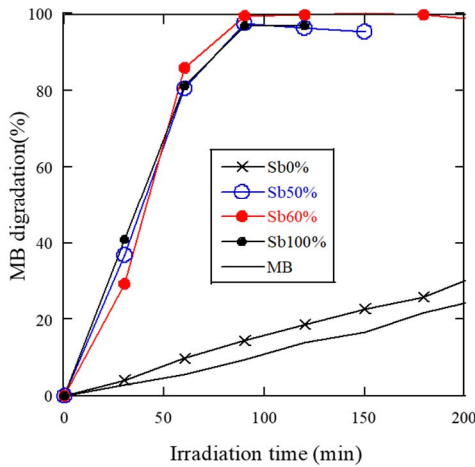
(1) 試料合成及び結晶構造評価について  
2019年度から研究を着手した  $Ba_2Pr(Bi,Sb)O_6$  に加え、2021年度は Pr サイトを Tb に置換した  $Ba_2Tb(Bi,Sb)O_6$  の元素置換した良質な粉末試料をサイトレイト法により作製した。

サイトレイト法作製により均一で微細な結晶粒を合成することが可能となった。特に結晶粒の微細化により比表面積が向上した。Sbの置換量に対する相図を作成し、低置換で単斜晶構造、高置換ドープで立方晶構造をとることが分かった。(図1参照)

この結果は、理想的な立方晶構造からの歪を表すトレランス因子により理解することができる。

(2) 磁気特性, 光学特性, バンド構造及び光触媒特性の評価

(a)  $Ba_2Tb(Bi,Sb)O_6$



(b)

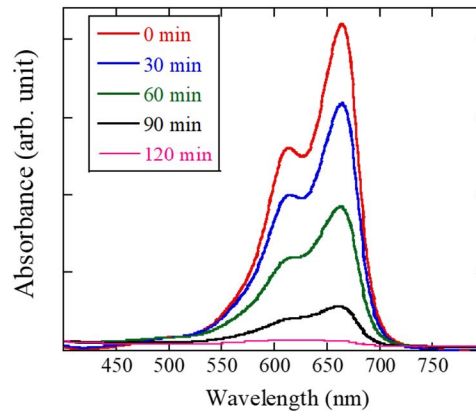


図2  $Ba_2Tb(Bi,Sb)O_6$  の MB 分解(a)と吸収スペクトル(b)の時間変化

$Ba_2(Pr,Tb)(Bi,Sb)O_6$  の磁気特性, 電子状態, 光学特性及び光触媒特性の評価を実行した。磁気特性(図1の挿入図参照)から Pr 及び Tb イオンは 3 価と 4 価の価数共存状態をとり, この共存状態が電子とホールとの再結合を抑制する電荷分離状態と密接に関係することがわかった。さらに第一原理計算により当該物質の結晶構造から電子構造を推定した。Sb 高置換試料のバンドギャップの実験値は, 計算結果とよく一致しているが, 母物質では 2 倍程度の違いがあった。これは B サイトの無秩序配列の効果が考慮されていないためと思われる。

Sb 置換量とメチレンブルー (MB) 分解の光触媒特性を最適化するために, 機械学習の手法を採用した。実際に母物質, 50%置換及び極端置換試料の3つのデータを初期値にして機械学習プログラムを実行したところ 60%置換のものが候補物質として推薦された。この予測値は MB 分解の結果(図2)と一致している。

(3) 価電子及び伝導バンド端と酸化還元電位の位置関係について

価電子及び伝導バンド端の位置が, 酸素や水素の酸化還元電位を挟む構造になっていることを評価し, 水分解の必要条件を検証することも重要な課題である。

当該物質の電気陰性度から伝導バンド端の位置を評価することができた。また, バンドギャップの実験値から価電子バンド端も推測できる。例えば  $Ba_2(Pr,Tb)BiO_6$  の母物質の伝導バンド端  $E_{CB}$  は 0.23eV であり, Sb60%置換試料の  $E_{CB}$  は -0.51eV である。(図3参照)

IPA 分解による  $CO_2$  生成やメチレンブルー分解の可視光照射の実験より, 母物質は酸化型の触媒特性を示し, Sb 高置換試料は還元型の特性を示すことが分かった。前者は価電子バンド端が酸化電位付近にあり, 後者は伝導バンド端が還元電位付近に存在することを示唆する。

(この研究成果は論文に投稿中である)

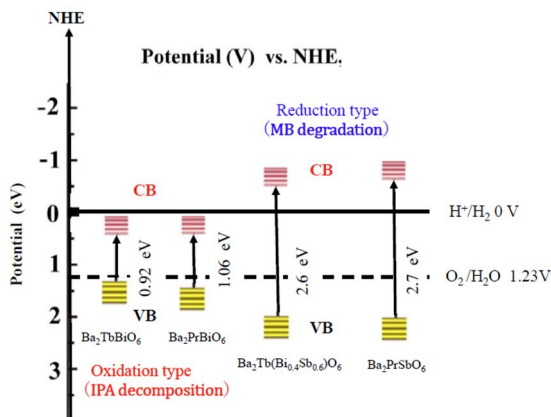


図3 価電子及び伝導バンド端と酸化還元電位の関係

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Harada Keiichi, Teramoto Yuki, Usui Tomohiro, Itaka Kenji, Fujii Takenori, Noji Takashi, Taniguchi Haruka, Matsukawa Michiaki, Ishikawa Hajime, Kindo Koichi, Dessau Daniel S., Watanabe Takao	4. 巻 105
2. 論文標題 Revised phase diagram of the high-Tc cuprate superconductor Pb-doped Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> CaCu <sub>2</sub> O <sub>8</sub> + revealed by anisotropic transport measurements	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 085131-1-9
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.105.085131	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Senzaki Tatsuya, Matsukawa Michiaki, Yonai Takanori, Taniguchi Haruka, Matsushita Akiyuki, Sasaki Takahiko, Hagiwara Mokoto	4. 巻 1
2. 論文標題 Functional Materials Synthesis and Physical Properties	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 OPEN ACCESS PEER-REVIEWED CHAPTER , IntechOpen	6. 最初と最後の頁 1-18
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5772/intechopen.100241	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Sato Arisa, Matsukawa Michaki, Taniguchi Haruka, Tsuji Shunsuke, Nishidate Kazume, Aisawa Sumio, Matsushita Akiyuki, Zhang Kun	4. 巻 107
2. 論文標題 Structural, physical and photocatalytic properties of mixed-valence double-perovskite Ba <sub>2</sub> Pr(Bi,Sb) <sub>0.6</sub> semiconductor synthesized by citrate pyrolysis technique	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Solid State Sciences	6. 最初と最後の頁 106352 ~ 106352
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.solidstatesciences.2020.106352	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Nishidate Kazume, Adiko Achy, Matsukawa Michiaki, Taniguchi Haruka, Sato Arisa, Matsushita Akiyuki, Tanibayashi Satoru, Hasegawa Masayuki	4. 巻 7
2. 論文標題 Electronic properties and crystal structures of double-perovskites, Ba <sub>2</sub> Bi <sub>1.1</sub> BiV <sub>0.6</sub> , Ba <sub>2</sub> PrBi <sub>0.6</sub> , and Ba <sub>2</sub> PrSb <sub>0.6</sub> : First-principles study	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materials Research Express	6. 最初と最後の頁 065505 ~ 065505
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/2053-1591/ab97e5	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Nishidate Kazume, Tanibayashi Satoru, Matsukawa Michiaki, Hasegawa Masayuki	4. 巻 700
2. 論文標題 Hybridization versus sublattice symmetry breaking in the band gap opening in graphene on Ni(111): A first-principles study	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Surface Science	6. 最初と最後の頁 121651 ~ 121651
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.susc.2020.121651	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Taniguchi Haruka, Nakarokkaku Yuya, Takahashi Riku, Murakami Masatoshi, Nakayama Atsuko, Matsukawa Michiaki, Nakano Satoshi, Hagiwara Makoto, Sasaki Takahiko	4. 巻 90
2. 論文標題 Nonmonotonic Pressure Dependence of the Lattice Parameter $a$ in the Quasi-one-dimensional Superconductor Pr <sub>2</sub> Ba <sub>4</sub> Cu <sub>7</sub> O <sub>15</sub> -	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 015001 ~ 015001
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.90.015001	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Honami Kazuma, Matsukawa Michiaki, Senzaki Tatsuya, Toyama Tomoki, Taniguchi Haruka, Ui Koichi, Sasaki Takahiko, Takahashi Kohki, Hagiwara Makoto	4. 巻 585
2. 論文標題 Enhanced superconducting properties of double-chain based superconductor Pr <sub>2</sub> Ba <sub>4</sub> Cu <sub>7</sub> O <sub>15</sub> - synthesized by citrate pyrolysis technique	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physica C: Superconductivity and its Applications	6. 最初と最後の頁 1353869 ~ 1353869
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.physc.2021.1353869	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamamoto Hajime, Sekikawa Satoru, Taniguchi Haruka, Matsukawa Michiaki, Shigematsu Kei, Honda Takashi, Yamauchi Kunihiko, Ikeda Kazutaka, Otomo Toshiya, Sakakura Terutoshi, Azuma Masaki, Nimori Shigeki, Noda Yukio, Kimura Hiroyuki	4. 巻 117
2. 論文標題 Reversible thermally controlled spontaneous magnetization switching in perovskite-type manganite	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 112404 ~ 112404
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0017506	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Taniguchi Haruka, Takahashi Hidenori, Terui Akihiro, Sadamitsu Kensuke, Sato Yuka, Ito Michihiro, Nonaka Katsuhiko, Kobayashi Satoru, Matsukawa Michiaki, Suryanarayanan Ramanathan, Sasaki Nae, Yamaguchi Shunpei, Watanabe Takao	4. 巻 127
2. 論文標題 Glassy dielectric anomaly and negative magneto-capacitance effect in electron-doped Ca <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> Mn <sub>0.85</sub> Sb <sub>0.15</sub> O <sub>3</sub>	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 184105 ~ 184105
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5143184	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計15件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 佐藤愛里沙, 辻峻介, 松川倫明, 谷口晴香, 西館数芽, 會澤純雄, 松下明行, Zhang Kun
2. 発表標題 ダブルペロブスカイト酸化物Ba <sub>2</sub> Pr(Bi, Sb) <sub>0.6</sub> の価数共存状態と光触媒効果
3. 学会等名 日本物理学会2020年秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 定光健介, 谷口晴香, 遠山友貴, 吉田一智, 小林悟, 松川倫明, R Suryanarayanan
2. 発表標題 電子ドーパマンガン酸化物CaMn <sub>0.85</sub> Sb <sub>0.15</sub> O <sub>3</sub> の磁気・誘電特性への圧力効果
3. 学会等名 日本物理学会2020年秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 本波和真, 松川倫明, 谷口晴香, 萩原亮, 佐々木孝彦, 高橋弘紀
2. 発表標題 Ca置換PrBa <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> O <sub>8</sub> 系銅酸化物の相図と熱輸送特性
3. 学会等名 日本物理学会2020年秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 谷口晴香, 定光健介, 小林悟, 松川倫明, R Suryanarayanan, 佐々木菜絵, 山口隼平, 渡辺孝夫
2. 発表標題 CaMn <sub>0.85</sub> Sb <sub>0.15</sub> O <sub>3</sub> における負の磁気誘電効果とポーラロン緩和
3. 学会等名 日本物理学会2020年秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 西館数芽, アシシアディコ, 三田宙知, 松川倫明, 谷口晴香, 松下明行, 谷林慧, 長谷川正之
2. 発表標題 ダブルペロブスカイト Ba <sub>2</sub> PrBiO <sub>6</sub> のBサイト置換効果: 第一原理電子構造計算
3. 学会等名 日本物理学会2020年秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 辻峻介, 佐藤愛里沙, 松川倫明, 谷口晴香, 松下明行, Zhang Kun
2. 発表標題 ダブルペロブスカイト酸化物Ba <sub>2</sub> TbBiO <sub>6</sub> のSb置換効果と物性評価
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 谷口晴香, 定光健介, 遠山友貴, 港川大成, 小林悟, 松川倫明, R Suryanarayanan
2. 発表標題 CaMn <sub>0.85</sub> Sb <sub>0.15</sub> O <sub>3</sub> の誘電率の周波数依存性と圧力効果
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 遠山友貴, 谷口晴香, 定光健介, 日景大雅, 宮脇一綺, 松川倫明
2. 発表標題 ダブルペロブスカイト新物質の合成と物性評価
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 千崎達也, 本波和真, 松川倫明, 谷口晴香, 萩原亮, 佐々木孝彦
2. 発表標題 Pr <sub>2</sub> Ba <sub>4</sub> Cu <sub>7</sub> O <sub>15</sub> 超伝導良質試料の磁場中電気抵抗と熱的特性
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐藤愛里沙, 伊藤豊, 松川倫明, 谷口晴香, 松下明行
2. 発表標題 ダブルペロブスカイト酸化物Ba <sub>2</sub> Pr(Bi, Sb) <sub>06</sub> のサイトレイト法による合成と物性評価
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西館数芽, 松川倫明, 谷口晴香, 松下明行, 谷林慧, 長谷川正之
2. 発表標題 Bサイトを置換したダブルペロブスカイト Ba <sub>2</sub> Pr(Bi, Sb) <sub>06</sub> の電子状態計算
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年



1. 発表者名 西館数芽, 谷林慧, 松川倫明, 長谷川正之
2. 発表標題 Ni(111)表面に生成されたエピタキシャル・グラフェンのバンド・ギャップ:軌道混成効果が副格子対称性の破れの効果か?
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐藤愛里沙, 伊藤豊, 松川倫明, 谷口晴香, 松下明行, Zhang Kun
2. 発表標題 ダブルペロブスカイト酸化物Ba <sub>2</sub> Tb(Bi, Sb) <sub>06</sub> の合成と物性評価
3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 アシィ アディコ, 松川倫明, 谷口晴香, 松下明行, 谷林慧, 長谷川正之, 西館数芽
2. 発表標題 ダブルペロブスカイト Ba <sub>2</sub> Pr(Bi, Sb) <sub>06</sub> のハイブリッド汎関数によるバンド計算
3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 谷口晴香, 定光健介, 小林悟, 松川倫明, R SuryanarayananA
2. 発表標題 電荷整列系CaMn <sub>0.85</sub> Sb <sub>0.15</sub> O <sub>3</sub> の誘電異常への化学圧力効果
3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	谷口 晴香  (TANIGUCHI Haruka)  (60735877)	岩手大学・理工学部・助教    (11201)	
研究 分担者	西館 数芽  (NISHIDATE Kazume)  (90250638)	岩手大学・理工学部・教授    (11201)	

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 協力者	松下 明行  (MATSUSHITA Akiyuki)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------