

平成 22 年 6 月 25 日現在

研究種目：若手研究 (A)
 研究期間：2008～2009
 課題番号：20686048
 研究課題名（和文）光触媒単結晶の異方的特性からみた動的機構解明の研究
 研究課題名（英文）Research on basic dynamical properties of single-crystalline photocatalysts
 研究代表者
 菊川 直樹 (KIKUGAWA NAOKI)
 独立行政法人物質・材料研究機構・光触媒材料センター・主任研究員
 研究者番号：00442731

研究成果の概要（和文）：

日本発の環境低負荷技術である光触媒に着目し、その物質開発をおこなった。Bi⁵⁺のみによって構成される LiBiO₃ が、蛍光灯照射により光誘起酸化反応することを見いだした。また、電子間相互作用が強い物質の光誘起機能性材料への応用を目指す上で、(層状)ペロフスカイト構造を有するルテニウム酸化物に着目した。その浮遊帯域法での単結晶育成と、それを用いた物性測定をおこない、基礎となる電子状態を詳細に調べた。

研究成果の概要（英文）：

Our achievements are that 1) we have successfully developed a photocatalyst LiBi⁵⁺O₃, where the photo-induced oxidization effect was found under illumination of commercially available white-fluorescent-light. 2) we have investigated the detailed electronic structure and physical properties of highly correlated ruthenates with (layered) perovskite structures using single crystals grown by floating-zone methods.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	6,500,000	1,950,000	8,450,000
2009 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	7,800,000	2,340,000	10,140,000

研究分野：固体物性

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：光触媒材料，酸化物，単結晶，電子状態，電子相関

1. 研究開始当初の背景

(1) 物質のもつ電氣的，磁氣的，力学的，工学的性質を利用した「機能性材料」の多方面からの開発は，現代社会が抱える，例えば環境汚染やエネルギー枯渇といった問題を解決する上で重要な役割を果たす。その中で，本研究で取り上げた「光

触媒」は，日本発の環境低負荷技術として注目されている。光触媒は，光照射された半導体表面上での化学反応が促進される現象である。その化学反応の結果として，水の水素・酸素への分解，また，有害誘起物質の無害な物質へ分解することが挙げられる。光触媒の本質は，光エ

エネルギーをもらい受け伝導帯へ励起した電子と、その電子が抜けた後にできるホールが、半導体表面上にてそれぞれ強い還元力、酸化力をもつことである。

- (2) 代表的な光触媒材料である二酸化チタン(TiO_2)の光触媒反応は、紫外光照射によってのみ発現する。室内光や太陽光照射にて十分な触媒反応を可能になれば、より実用化への道が開ける。そのためには、紫外光よりも光子エネルギーの低い、可視光にて機能発現する光触媒物質を開発する必要がある。このことから、これまでそれを目指した光触媒材料の開発も数多くおこなわれてきた。その開発手法には主に2通りの手段がある。一つは TiO_2 への不純物添加、もう一つは新規材料の開発である。本研究報告者の知る限りでは、光触媒半導体物質設計の指針として、シリコン・ゲルマニウムに代表される、「一電子近似」、すなわち結晶中の電子間相互作用が十分に小さい、とみなせる材料に主眼をおいてきた。
- (3) 一方、「一電子近似」の枠にとどまらない、すなわち電子間相互作用の強い物質群は、たとえば単に基底状態が半導体(絶縁体)といってもその起源が多岐にわたる。この起源は、電子の持つ「すべての」自由度、すなわち、電荷・スピン・軌道の自由度が密接に絡むことである。これは、上の一電子近似に基づく、いわゆる「バンド絶縁体」とは一線を画する。そのため、電子間相互作用が本質となる物質は次世代材料として有望視され、多方面からその物性が研究されている。これらの詳細な電子状態は、純良な単結晶を用いた研究をおこなうことで明らかになった点も多い。また、このような視点に基づく、単結晶を用いた研究は、光触媒分野でもより必要であると本研究報告者は認識した。

2. 研究の目的

「1. 研究開始当初の背景」で述べた背景のもと、本研究の目的は、次の3つに分けられる。

(1) LiBiO_3 の光触媒特性

可視光に応答する酸化物半導体光触媒材料の開発を進めていくことが第一の目的である。一電子近似にもとづく「バンドエンジニアリング手法」は、数多くの光触媒材料の開発に対し、長年大きな指標となってきた。この分野に参入して年月もまだ浅い報告者にとって、この手法にて新物質を開発していくことは、光触媒活性の大きな要因となる酸化・還元ポテンシャル準位の適切な調節についてより具体的な知見を得られる。その経験に基

づいて、次の段階として、本来の目的である電子相関の強い材料開発、そしてその光応答性について研究をすすめていくことにも役立つ。そのような指針のもと、報告者はビスマス(Bi)元素より構成される酸化物に着目した。いくつかの可視光応答光触媒材料の中で、ビスマスを含む酸化物は比較的良い光触媒特性が報告されているからである。特に最近、報告者の所属する研究室では、 NaBiO_3 という酸化物材料が良い光触媒特性を示すことを見いだした。この物質は、ビスマスが5価のみで構成されていることも特徴である。なぜなら、これまでビスマスを含む光触媒材料酸化物は、ビスマスが3価のみか、3価と5価の混合した材料しか報告されていないからである。そこで、報告者は、ビスマスが5価のみで構成される他の物質として、以前 Kumada らによって報告された LiBiO_3 に着目し、その光触媒特性を評価した。 NaBiO_3 と LiBiO_3 は互いに結晶構造も異なる。しかしながら、かえってそれは光触媒特性の違いを電子構造の観点から理解できるであろうと考えた。

(2) 2層構造をもつ $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ の電子構造

光触媒など光誘起機能性を発現する電子相関の強い物質を開発する上で、その電子構造の詳細かつ系統的な情報を得ることは、その物質の特異な物性を理解する上で重要である。電子相関効果の強い物質でも、詳細な電子構造が明らかになっている代表例が、報告者もこれまで関わってきた層状ペロフスカイト構造を有するルテニウム酸化物である。基底状態が半導体ではなく金属、さらには低温で超伝導を示す Sr_2RuO_4 は、電子相関効果が大きい。その電子状態は実験・理論双方から詳細に調べられてきた。 Sr_2RuO_4 は物性を担う RuO_2 平面が2次元正方格子を構成する。それに対し、SrをCaで置き換えた Ca_2RuO_4 は、 RuO_2 平面が歪むことで混成が変化する。電子相関効果ともあわせ、その基底状態はモット絶縁体となる。このような多様な物性を示すルテニウム酸化物群の電子構造の本質は、縮退したルテニウムからの4d電子軌道(t_{2g})と酸素の2p軌道との混成である。このことは、系の対称性が電子状態に大きな影響を与えることを示唆している。今回着目する2層構造を有する $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ は、その電子状態が角度分解光電子分光により明らかにされたが、報告されたバンド計算はそれまでの実験結果を説明できていない。つまり、その電子構造の起源は不明であった。そこで、電子相関のある「縮退したルテニウムからの4d電子軌道(t_{2g})

と酸素の $2p$ 軌道との混成」という大前提に立ち返り、この物質の「半導体に近い」半金属的性質を明らかにすることがこの研究での目的である。

(3) CaRuO₃ の浮遊帯域法での単結晶育成とその物性

上の②のような研究をおこなう上で、純良な試料を得ることは非常に重要となる。光触媒材料では、結晶中の不純物は励起した電子・ホールを再結合を促進してしまうため、不純物のない単結晶を得ることはさらに重要となる。赤外線集中加熱炉を用いた浮遊帯域法では、そのような不純物量を極限に減らした単結晶を得られる。この項目では、直接光触媒と関係ないかもしれないが、幅広い視野に立ち、試験的実験という意味合いも含め、これまでに成功していないルテニウム酸化物、擬立方晶系ペロフスカイト構造をもつ CaRuO₃ の浮遊帯域法での単結晶育成とその物性評価を試みた。その育成方法を光触媒材料の単結晶化へと有機的につなげていくためである。

3. 研究の方法

(1) LiBiO₃ の光触媒特性

LiBiO₃ は Kumada らによって報告されたのと同様、水熱合成法によりその粉末試料を得た。粉末 X 線測定をおこない、単相であることを確認した。また、光学吸収スペクトルから、LiBiO₃ 半導体のバンドギャップを見積もった。光触媒特性の評価として、標準的評価である、有機色素メチレンブルー溶液の脱色効果を調べた。用いた光源は、日常生活で広く用いられている白色蛍光灯である。また、選択した波長域の光による酸化反応から、見かけの量子収率を求めるための脱色効果には、その光源としてキセノンランプを用いた。この脱色効果が光誘起酸化反応に起因するのかを確かめるため、全炭素量測定もおこなった。今回観測された LiBiO₃ の光誘起酸化反応をその電子状態から理解するため、バンド計算もおこなった。

(2) 2 層構造をもつ Ca₃Ru₂O₇ の電子構造

浮遊帯域法にて育成した Ca₃Ru₂O₇ の電気抵抗率を測定し、その残留抵抗率から結晶純度の評価をおこなった。その後、15 テスラまでの磁場下、40 ミリケルビン程度の温度で磁気抵抗・ホール抵抗を測定した。縮退したルテニウムからの $4d$ 電子軌道 (t_2g) と酸素の $2p$ 軌道との混成を考慮した、単純化したモデルにて Ca₃Ru₂O₇ の電子構造を導き、上の実験、および角度分解光電子分光からの結果との整合性を試みた。この際明らかになった 2 バン

ドをもつ電子構造をもとに、理論計算か

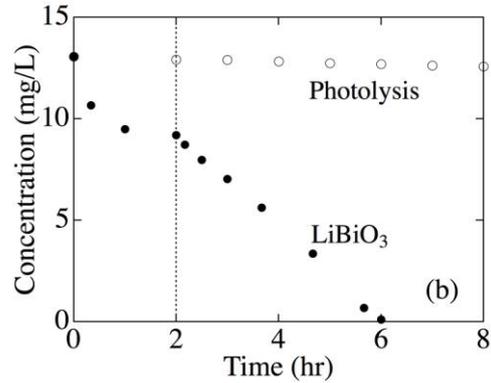


図 1. 蛍光灯照射による LiBiO₃ の有機色素メチレンブルーの分解。

ら磁気抵抗・ホール抵抗の再現を試みた。

(3) CaRuO₃ の浮遊帯域法での単結晶育成とその物性

浮遊帯域法により CaRuO₃ の単結晶育成をおこなった。試料評価として、得られた結晶のラウエ法による X 線回折、粉末化した試料の X 線測定をおこなった。電気抵抗、磁化率、比熱という基本物性を測定し、CaRuO₃ の物性を評価した。

4. 研究成果

(1) LiBiO₃ の光触媒特性

図 1 に、白色蛍光灯照射による LiBiO₃ のメチレンブルー脱色効果を示す。色素溶液中に粉末試料を入れると、はじめは色素分子が試料に吸着するため、溶液の濃度は薄くなる。これは光照射による本質的な酸化反応により、色素が分解され濃度が薄くなるのとは異なる。この吸着と本質的な光誘起酸化反応を区別するため、図 1 の最初の 2 時間は、試料を入れた色素溶液を暗室に置き、色素分子の吸着量が飽和、すなわち色素濃度が安定するのを待っている。そのあと、蛍光灯を照射すると、再び色素濃度が減少していく。4

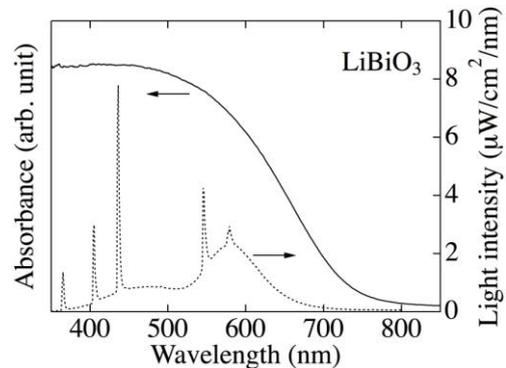


図 2. LiBiO₃ の光吸収スペクトルと本研究で用いた白色蛍光灯のスペクトル。

時間の照射で色素は完全に脱色した。脱色後の色素溶液の全有機炭素量を測定すると、約70%の有機炭素が分解していることがわかった。これらの結果は、 LiBiO_3 が可視光である蛍光灯照射により、光誘起酸化反応が生じていることを示す。蛍光灯照射でも効果的に酸化反応を示す物質例は少ないことから、この結果は今回の研究の大きな特徴といえる。単色光を用いた色素分解の実験から、みかけの量子収率は、波長 420 nm, 520 nm, 640 nm でそれぞれ 0.15%, 0.12%, 0.10% となった。この収率の波長依存性は、他の光触媒材料と比較すると、収率そのものの値は決して高くはないが、幅広い波長域の光で酸化反応を示している。 LiBiO_3 の光学スペクトルをみると(図2), 吸収端はなだらかに広がっている。つまり LiBiO_3 のバンドギャップはせいぜい約 1.7 eV である。反面、このなだらかな吸収端は、幅広い可視光領域の光を吸収できる。これが上で示す量子収率に反映していると考えのが自然である。バンド計算の結果からも、この幅広い波長域の可視光を吸収することを説明できる(図3)。価電子帯は、他の多くの酸化物光触媒材料と同様、主に酸素の 2p 軌道から構成される。一方、伝導

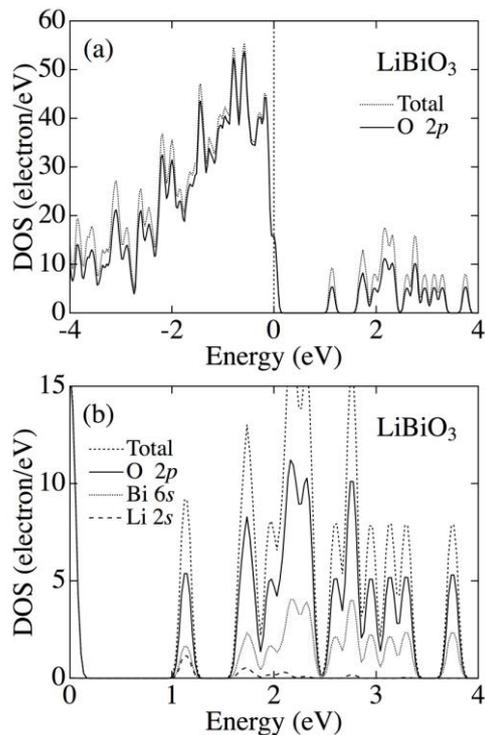


図3. LiBiO_3 の電子構造. (a) 価電子帯, 伝導帯両方を示し, 特に酸素の 2p 軌道からの寄与が大きいことを示す. (b) 伝導帯の詳細な電子構造.

帯は、酸素の 2p 軌道, リチウムの 2s 軌道のほかに、ビスマスの 6s 軌道もその電子構造の構成に寄与する。参照物質であるバンドギャップが 2.6 eV の NaBiO_3 では、ビスマスの 6s 軌道はあらわにはその伝導帯の構成に寄与しない。 LiBiO_3 と NaBiO_3 では結晶構造が異なることなども十分考慮しなければならないが、このビスマス 6s 軌道の寄与が LiBiO_3 のバンドギャップをより小さくし、より幅広い波長域の可視光の吸収を可能にする。すなわち、室内灯照射でも光誘起酸化反応を起こし、有機色素の分解をもたらしたと結論できた。

(2) 2層構造をもつ $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ の電子構造

この項目では、本研究で得られた整合性のある $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ の電子構造について、そこに至るプロセスを述べる。実験では、フェルミ面は Brillouin zone のわずか 0.3% しか占めないことが量子振動測定, 角度分解光電子分光測定から得られている。バンド計算も既におこなわれたが、その結果は実験結果と一致していない。バンド計算では構成するフェルミ面にルテニウムの d_{xy} 軌道からの寄与がみられ、それが実験との矛盾になっている。定性的ではあるが、 $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ が正方晶ではなく、斜方晶という対称性が低下していることに着目した。それにより、対称性の低下 (RuO_6 八面体の回転, 傾き) により、特に d_{xy} 軌道が寄与するバンド幅が収縮し、その結果フェルミ面以下にまで押し下げられたとする。つまり、フェルミ面の構成には d_{xy} 軌道からの寄与がないとする。その前提のもと、 $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ の基底状態での電子構造を導いた: “仮想的に” 系が (Sr_2RuO_4 と同じ) 対称性の高い正方晶であるとする。

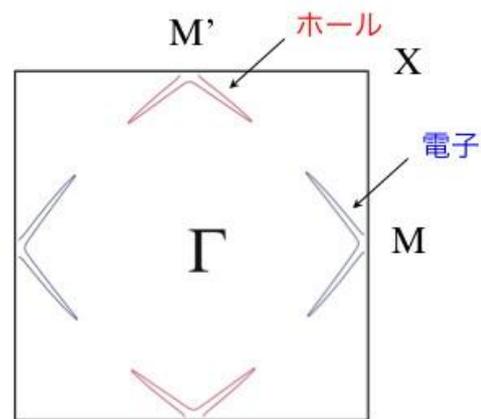


図4. 縮退した d_{yz} , d_{xz} 軌道と, 斜方晶系という低対称性を考慮して計算した $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ の電子構造. 角度分解光電子分光測定からの結果, 今回の我々から得られた結果を十分に説明できる。

その場合、Brillouin zoneの折りたたみも無ければ、 d_{yz} 、 d_{zx} 軌道が形成するエネルギーバンドは等価となり、かつ、 Γ 点に対して対称的となる。その場合、 d_{yz} に1個、 d_{zx} には残った1個の電子が与えられ、いわゆるハーフフィルドが実現する。次に単位胞の取り方が45度の回転に伴うBrillouin zoneの折りたたみを導入する。ここではわかりやすいように、まずはx軸、y軸方向の格子定数はまだ等しい($a=b$)とする。すなわち、Brillouin zoneは折りたたまれても、対称性は高いと仮定する。折りたたまれた新しいBrillouin zoneでは、その半分を占める電子面と、ホール面が同じトポロジーを持って形成される。これは、完全なネスティングとなってギャップ Δ を持つ完全な絶縁体となってしまう。ところが、実際の $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ は斜方晶であり、 $b > a$ であることをここで導入する。この格子定数の違いは、面内における第2近接における飛び移り積分(t_a 、および t_b)に影響を与え、バンド分散にも影響を与える。すなわち、対称性の高い場合ではギャップを開くのに対し、対称性が低下し、 $(t_a - t_b) > \Delta$ が実現すれば、バンド分散がフェルミエネルギーを横切る。 $b > a$ は単純に $t_b < t_a$ であることも考慮すると、M- Γ -M'と端数空間を横切ったバンド分散はもはや Γ 点に対して対称的ではない。結果として k_x 方向の境界(M点)では電子面、 k_y 方向の境界(M'点)ではホール面が生じる。簡単な数値計算もおこない、図4のようなフェルミ面を得る(本質を外さない程度に誇張して描いている)。このようなごくごく簡単なモデルでも得られたフェルミ面は、 $(\pi/2, \pi/2)$ 付近のギャップも含めて角度分解光電子分光で得られたものとも良く一致した。さらには、系が低キャリア密度性であることも説明できた。これを発展させ、この特異な2バンドをもとに、磁気抵抗・ホール抵抗の計算も再現できた。これらを踏まえ、 $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ は自身の低い結晶対称性のために“半導体になりそこねた”物質と結論できた。

(3) CaRuO_3 の浮遊帯域法での単結晶育成とその物性

浮遊帯域法による CaRuO_3 の単結晶育成に初めて成功した。磁化率は等方的であることを確認した。また、低温比熱係数が約 $80 \text{ mJ/K}^2\text{mol}$ と、多結晶を用いた以前のタグループによる研究結果とも一致している。比熱と磁化率から、低温でのWilson比はおおよそ9と、強磁性ゆらぎが発達していることも見いだした。これは、以前の核磁気共鳴実験で示唆されていることと一致する。残留抵抗率は約 $12 \mu\Omega\text{cm}$ と、他の遍歴性を有するルテニウ

ム酸化物と比べ大きいことが今後の課題である。しかしながら今回の成果は、最初のステップとして次の系統的な試料の純良化に道を開くことができた。なぜなら、浮遊帯域法での結晶育成の利点は、その育成途中に不純物の偶発的混入を極限にまで抑制できるからである。この育成法を応用し、この物質の更なる純良化と、光触媒材料酸化物の単結晶化へと研究が現在も進展中である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計13件)

- ① N. Kikugawa, L. Yang, T. Matsumoto, J. Ye, Photoinduced degradation of organic dye over LiBiO_3 under illumination of white fluorescent light, *Journal of Materials Research*, 査読有, 25巻, 2010, 177-181
- ② N. Kikugawa, A. Rost, C.W. Hicks, A.J. Schofield, A.P. Mackenzie, $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$: Density Wave Formation and Quantum Oscillations in the Hall Resistivity, *Journal of the Physical Society of Japan*, 査読有, 79巻, 2010, 024704-1-6
- ③ 菊川 直樹, 李 秀凱, 葉 金花, 可視光応答型の新規光触媒材料開発 -層状構造を有する固体酸材料への窒素ドーピング-, 「化学工業」(化学工業社), 査読有, 60巻, 2009, 531-537
- ④ N. Kikugawa, L. Balicas, A.P. Mackenzie, Physical properties of single-crystalline CaRuO_3 grown by a floating-zone method, 査読有, 78巻, 2009, 014701-1-4
- ⑤ 菊川 直樹, 池田 伸一, 吉田 良行, 長井 一郎, A.P. Mackenzie, 金属的導電性をもつ4d遷移金属(ルテニウム, ロジウム)酸化物の電子状態とその物性, 「固体物理」(アグネ技術センター), 43巻, 2008, 547-562

[学会発表] (計4件)

- ① Naoki Kikugawa, L. Yang, T. Matsumoto, J. Ye, Photocatalytic activity of Pt-loaded LiBiO_3 under visible light irradiation, Joint conference of “NIMS International Workshop on Photocatalysis” and “3rd Japan-China Symposium on Advanced Photocatalytic Materials”, 2010年2月23日, 物質・材料研究機構(つくば)
- ② 菊川 直樹, 楊 立群, 松本 武彦, 葉 金花, LiBiO_3 の蛍光灯照射下での色素分解, 第16回シンポジウム 光触媒反応の最近の展開, 2009年12月2日, KSPホール(かながわサイエンスパーク)

- ③ Naoki Kikugawa, L. Yang, T. Matsumoto, J. Ye, Dye-degradation property of a semiconductor LiBiO_3 under the illumination of white fluorescent lamp, “2nd Japan-China Symposium on Advanced Photocatalytic Materials”, 2009年3月7日, 南京大学
- ④ Naoki Kikugawa, Review of transport properties on low-carrier system $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ under high magnetic field, Condensed Matter Physics Seminar, 2008年6月30日, St. Andrews (Scotland)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

菊川 直樹 (KIKUGAWA NAOKI)

独立行政法人物質・材料研究機構・光触媒
材料センター・主任研究員

研究者番号：00442731