

# 研究報告書

## 「ユビキタス元素を用いた高活性光触媒の開発」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成23年4月～平成26年3月

研究者: 梅澤 直人

### 1. 研究のねらい

本研究では、酸化チタンの性能を遥かに凌ぐ高活性光触媒をユビキタス元素のみを用いて設計・開発し、太陽光エネルギーを利用した光分解反応の高効率化を目的とする。クラーク数の比較的大きな元素の組み合わせによって、光触媒の高活性化に適したバンド構造を理論的に設計し、実験的に合成・評価する。更に、光触媒効率を劣化させる格子欠陥の不活性化、ありふれた材料のナノ粒子化・凝集化による新機能発現、波動関数分布の解析による高活性表面の予測等、限られた元素の組み合わせから光触媒活性を最大限に引き出すことのできる設計指針を提案する。最先端の第一原理計算に基づいた理論予測に沿って戦略的に設計を進める事で、新規材料の開発効率を格段に高める。本研究の成果を、光分解による水素製造、可視光を利用した環境浄化等に応用し、持続可能社会の実現に必要な技術の創出を目指す。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

1000字未満で記載してください。

可視光応答型光触媒の設計指針として「2価のスズを狙え」という明確な方向性を打ち出した。2価のスズはワイドギャップ酸化物半導体のギャップ中に  $\text{Sn}^{2+}$  に起因する占有準位を形成するため、光吸収端を可視光領域に調整する事ができる。本指針に基づき、阿部英樹さんがけけ研究員と共同研究を進めた結果、 $\text{Sn}_3\text{O}_4$  という材料の発見に至った。実際に合成・評価したところ、可視光照射下で高い水素発生効率を示すことが観測された。本材料の光分解反応は過去に報告されておらず、新規高活性光触媒であることが判明した。

$\text{SrTiO}_3$  は光触媒としての応用が期待されているが、太陽光の大部分を占める可視光を吸収できない。そこで、クロム (Cr) などの遷移金属を添加することで可視光吸収を増幅する試みがなされている。我々の詳細な理論的解析から、系のフェルミ準位を高くすることで3価のクロムが安定化され、光触媒活性が高くなることが示唆された。この設計指針に基づき、様々な元素と Cr を共に添加した場合のフェルミ準位の変化を計算し、最適な組み合わせを検討した結果、 $\text{SrTiO}_3$  中に伝導電子を生成する能力の高い La を Cr と共に添加した場合に最も活性が高くなることが理論的に予測された。実際、この材料の水素発生効率が高いことが実験的に確認され、理論の正当性が実証された。(日刊工業新聞、科学新聞掲載)

高い光酸化力を有するリン酸銀 ( $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ) の活性を更に引き出すために特定の面方位を露呈する試みを実施した。 $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  の (110) 面と (100) 面の表面エネルギーに大きな差があり、(110) 面の方が高活性であることが理論的に予測された。実際、(110) 面は、(100) 面よりも光触媒活性が高いことが実験的に確認された。後の計算から、(111) 面の表面エネルギーが更に大きいことも明らかとなり、高活性リン酸銀表面の設計に大きく貢献した。また、リン酸銀の固有欠陥

関する詳細な理論研究から、キャリア再結合中心となる欠陥が形成されないことが高活性に寄与していることが理解された。

更に、窒素ドープ酸化チタンの光酸化力に関する新たな理論を提案した。酸素サイトを置換した窒素( $N_O$ )と格子間チタン( $Ti_i$ )が結合した複合欠陥( $N_O Ti_i$ )の形成によって可視光応答化されるだけでなく、ホールの伝導パスが構築されるという新たな解釈を提案した。

## (2) 詳細

### 研究テーマ A 「 $Sn_3O_4$ 高活性光触媒の発見」

第一原理計算の結果から、ワイドギャップ酸化物半導体中に2価のスズを導入することで可視光応答化できることを理論的に見いだした。この設計指針に基づき、阿部英樹さがけ研究員と共に材料探索を実施した結果、2価のスズ  $Sn^{2+}$  と4価のスズ  $Sn^{4+}$  から成る  $Sn_3O_4$  の発見に至った[1]。ハイブリッド汎関数法を用いて  $Sn_3O_4$  の詳細な密度汎関計算を実施した結果、 $Sn^{2+}$  に起因する占有バンドが形成されることで、 $SnO$  と  $SnO_2$  の中間的なバンドギャップ(2.5eV)を有する半導体になることが理解された(図1a)。価電子帯の上端は酸素の p 軌道と  $Sn^{2+}$  の sp 軌道で形成されており、可視光照射下において酸素からスズへの電荷移動型光励起が可能である。よって電荷分離が比較的容易に起こることが期待される。バンド分散は比較的小さく、平なバンドを有しており、光吸収に有利な電子状態を有している。更に、各組成の酸化スズの仕事関数を見積もり、バンド端の位置関係を調べたところ、 $Sn_3O_4$  伝導帯の位置は、水の還元準位よりも高く、十分な還元力を有することが理解された(図1b)。実験的に  $Sn_3O_4$  を合成、評価したところ、 $TiO_2$  や  $SnO_2$  が有為な活性を示さない可視光照射下において、高い水素発生効率を示すことが観測された(図1c)。尚、本実験では、各光触媒に Pt 助触媒を担持し、メタノール犠牲試薬を添加した水溶液中からの水素発生効率を評価した。これまでに知られている可視光応答型光触媒には希少元素や有毒な元素が含まれているものが多く、応用上の障害になっていた。スズは毒性が低く、安価であり、鉍物資源が豊富なため、今後の応用が強く期待される。(平成26年3月プレス発表予定)

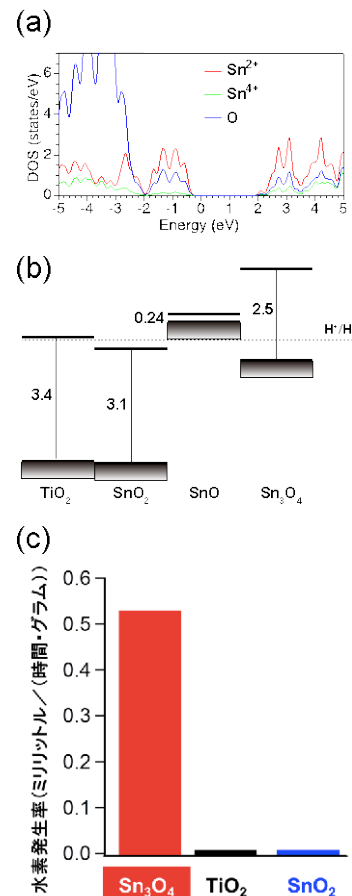


図1: (a)  $Sn_3O_4$  の状態密度。(b)第一原理計算から得られた酸化スズのバンド端の位置関係。(c)水素発生効率の比較。

### 研究テーマ B 「可視光応答型光分解水素生成光触媒の理論設計」

酸化チタンに代表される光触媒は、防汚・抗菌などの環境浄化を目的とした商品に広く応用されていますが、次世代エネルギー源である水素を大量に製造できる程の強い光分解反応

は実現されていません。これまでの光触媒の開発は、明確な設計指針の無いまま研究者の直感に基づいて進められてきたため、系統的に光触媒活性を向上させることが困難でした。そこで近年、計算機を用いた模擬実験を駆使し、有望な材料をあらかじめ割り出すことで材料探索の負担を軽減する試みがなされています。本研究では、可視光照射下において高い水分解能を発揮する光触媒の理論設計に成功しました。

チタン酸ストロンチウム ( $\text{SrTiO}_3$ ) は光照射下での高い安定性や光還元力の強さから、太陽光のみを利用した水素製造を可能にする光触媒として期待されています。しかし、その光吸収端は紫外光領域に位置しており、太陽光の大部分を占める可視光を有効に利用できていません。そこでクロム (Cr) などの遷移金属を  $\text{SrTiO}_3$  中にドーピングすることで吸収端を可視光領域に調整する研究が行われてきました。近年は他の元素を遷移金属と共にドーピングすることで、光触媒活性を更に向上させる研究が盛んにおこなわれています。

$\text{SrTiO}_3$  に Cr をドーピングした場合、その水素発生効率は Cr が 3 価 ( $\text{Cr}^{3+}$ ) のときに高くなることが知られています[2]。これは、Cr が 4 価 ( $\text{Cr}^{4+}$ ) の場合には電子捕獲によって光触媒反応が阻害されることが原因です(図2)。そこで本研究では、Cr と共に他の元素をドーピング

することでフェルミ準位を引き上げ、 $\text{Cr}^{3+}$  を安定化する方法を試みました。密度汎関数理論に基づく電子状態計算を用いて、 $\text{SrTiO}_3$  中の Sr を La, Y で、Ti を Ta, Sb, Nb で、O を F で置換したときのフェルミ準位の位置を電荷中性の条件から見積もり、Cr と共ドーピングした場合に最も光触媒活性の高くなる組み合わせを検討しました[3]。その結果、 $\text{SrTiO}_3$  中に伝導電子を生成する能力の高い La をドーピングした場合に、フェルミ準位の大幅な上昇が見込まれ、 $\text{Cr}^{3+}$  の濃度が高くなることが予測されました(図3a)。我々の実験から、La と Cr を共ドーピングした  $\text{SrTiO}_3$  は、他の元素を共ドーピングした場合よりも可視光照射下での水素発生効率が高いことが確認され、理論予測の正当性が実証されました(図3b)。尚、本研究に触発されて、S. A. Chambers 教授(Pacific Northwest National Laboratory)等のグループが本材料の薄膜合成を実施しており、2014年米国物理学会にて研究成果を発表している。

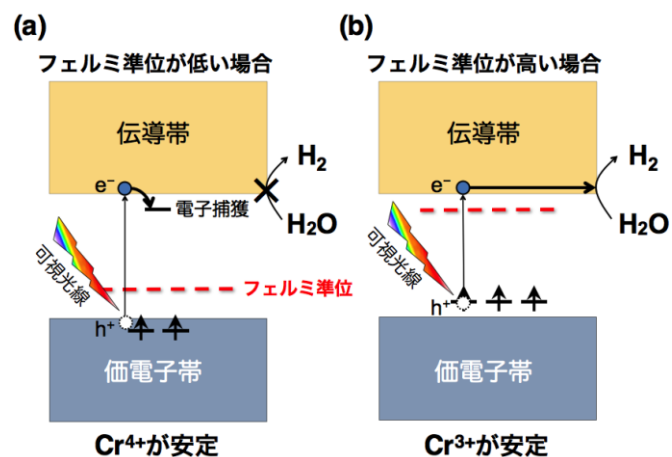


図2: フェルミ準位の位置がCrの価数と光触媒活性に与える影響 [2]。(a)フェルミ準位が低い場合には、4価の Cr に起因する非占有準位に光励起電子が捕獲されるために活性が低下する。(b)フェルミ準位が高い場合には、3価の Cr が支配的となり、電子捕獲が抑制されるために水分解反応が促進される。

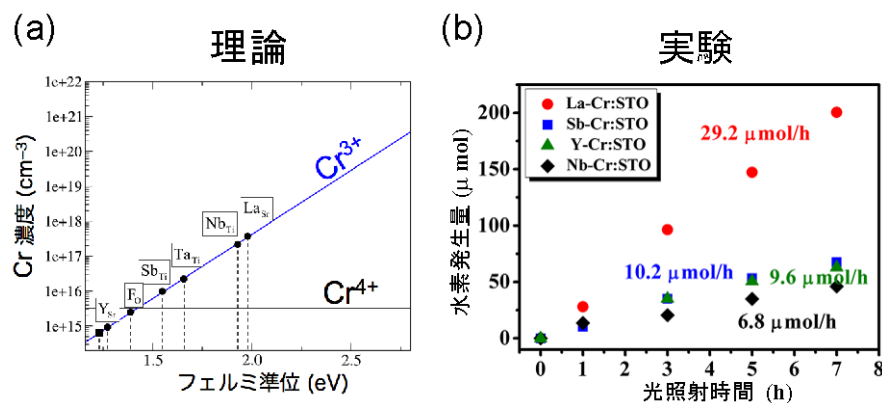


図3: 水素発生効率の理論予測と検証実験 [3]。(a)各種元素をドーピングした場合のフェルミ準位の位置とCr<sup>3+</sup>濃度の関係。光触媒活性を促進するCr<sup>3+</sup>の濃度は、SrをLaで置換した場合に最も高くなるのが理論的に予測された。(b)Crと各種元素(La, Sb, Y, または Nb)をSrTiO<sub>3</sub>中に共ドーピングした試料による可視光照射下での水分解水素発生実験。LaとCrを共ドーピングした場合に活性が最も高い事が実験的に確認され、理論の正当性が実証された。

#### 研究テーマ C 「リン酸銀光触媒の高活性表面の研究」

高活性光触媒として知られるリン酸銀の活性を更に引き出すために特定の面方位を露呈する試みを実施しました。触媒活性は表面エネルギーと深い関係があり、一般に、表面エネルギーの大きい面は不安定であるため触媒活性が高い。Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>の場合、(110)面と(100)面の表面エネルギーはそれぞれ、1.31J/m<sup>2</sup>及び1.12J/m<sup>2</sup>であり、(110)面の方が大きいことが我々の計算から明らかとなった。実際、(110)面を露呈した rhombic dodecahedron 結晶は、(100)面を表面にもつ cube よりも光触媒活性が高いことが実験的に確認された。また、それぞれの面に対して酸素欠損を導入した場合の表面エネルギーを計算し、理想表面との安定性の比較が

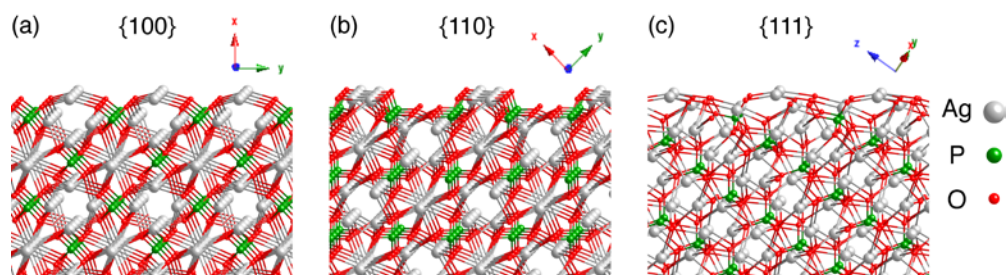


図4: 第一原理計算に用いたリン酸銀各面方位の表面構造。{111}面の触媒活性が最も高い事が表面エネルギーの値から示唆された [4]。

ら、(110)面では比較的酸素欠損が出来やすい事が理論的に示唆され、このことも高い活性に寄与していることが理解された。後の計算から、(111)面の表面エネルギーが更に大きいことも明らかとなり [4]、理論と実験の連携によって高活性リン酸銀表面の設計に大きく貢献した。

#### 研究テーマ D 「窒素ドーピング酸化チタンの光酸化力の新理論」



可視光照射下における窒素ドープ酸化チタンの光触媒活性は、酸素サイトを置換した窒素 ( $N_O$ ) に起因する占有準位がバンドギャップ中に形成されることがその起源であると考えられている。しかし、 $N_O$  に起因する準位は価電子帯の上端から 0.8 eV 程度上方に位置していることが最近の計算から明らかとなった。このようにバンド端から離れた深い準位は、キャリアの捕獲中心になることが知られており、窒素ドープ酸化チタンの高い酸化力を説明できない。そこで本研究では、 $N_O$  と格子間チタン ( $Ti_i$ ) が結合した複合欠陥 ( $[N_O Ti_i]^0$ ) に着目した。密度汎関数法に局在クーロン相互作用 ( $U$ ) を導入した DFT+ $U$  法を用いて、格子間チタンの拡散障壁、及び複合欠陥の安定性について調べた。その結果、格子間チタンは容易に拡散して窒素と結合することが明らかとなった。また、複合欠陥の形成によって、価電子帯と連結した欠陥-不純物準位が形成され、ホール捕獲を抑制する効果があることが示唆された [5]。

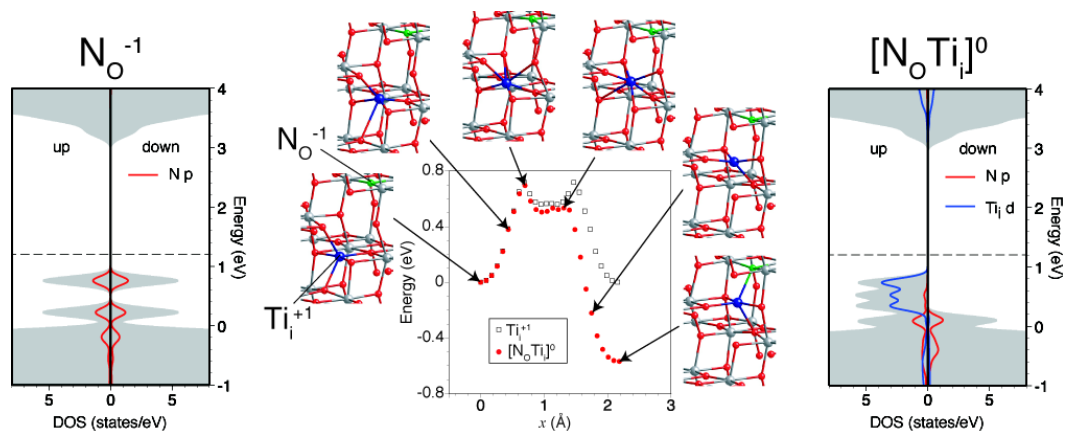


図5: アナターセ  $TiO_2$  における(a)孤立窒素の状態密度(b)格子間チタンが拡散して窒素と結合する様子と拡散バリアの見積もり(c)窒素と格子間チタンが結合した複合欠陥の状態密度 [5]。

[1] Maidhily Manikandan, Toyokazu Tanabe, Peng Li, Shigenori Ueda, Gubbala V. Ramesh, Rajesh Kodiyath, Junjie Wang, Toru Hara, Arivuoli Dakshanamoorthy, Shinsuke Ishihara, Katsuhiko Ariga, Jinhua Ye, **Naoto Umezawa, and Hideki Abe**, “Photocatalytic Water Splitting under Visible Light by Mixed-Valence  $Sn_3O_4$  ” *ACS Applied Materials & Interfaces*, doi.org/10.1021/am500157u.

[2] Pakpoom Reunchan, **Naoto Umezawa**, Shuxin Ouyang, and Jinhua Ye, “Mechanism of photocatalytic activities in Cr-doped  $SrTiO_3$  under visible-light irradiation: an insight from hybrid density-functional calculations”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 1876-1880, 2012.

[3] Pakpoom Reunchan, Shuxin Ouyang, **Naoto Umezawa**, Hua Xu, Yuanjian Zhang, and Jinhua Ye, “Theoretical design of highly active  $SrTiO_3$ -based photocatalysts by a codoping scheme towards solar energy utilization for hydrogen production” *Journal of Materials Chemistry A*, **1**, 4221-4227, 2013

[4] David James Martin, **Naoto Umezawa**, Xiaowei Chen, Jinhua Ye, and Junwang Tang, “Facet engineered  $Ag_3PO_4$  for efficient water photooxidation” *Energy & Environmental Sci.* **6**, 3380-3386 (2013).

[5] **Naoto Umezawa** and Jinhua Ye, “Role of complex defects in photocatalytic activities of

nitrogen-doped anatase  $\text{TiO}_2$ ”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 5924-5934, 2012.

### 3. 今後の展開

本研究で打ち出された設計指針に沿って更なる新規材料の探索を続けると同時に、開発した新規光触媒の面方位の制御、他の半導体とのコンポジットの形成、最適な助触媒の探索、などあらゆる方法で活性を更に引き出す方法を検討し、実用に資する材料の開発を試みる。

### 4. 評価

#### (1) 自己評価

目標の8割は達成できたと考えられるが、もう少し早い段階で、既存光触媒の改良ではなく、新規光触媒の発見に照準を定めて研究を開始するべきであった。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

酸化チタンを凌ぐ水分解活性をもつ新しい光触媒材料を、インバースマテリアルデザインで実現しようという目論見。当初は既知の光触媒材料の改良から始まり、実験に不慣れなため、研究の遂行に不安を憶えたが、NIMS 内の本領域のアドバイザー、メンバーの助言や共同研究により研究を進めるうちに、可視光に応答するための独自のアイディアが得られ、 $\text{Sn}_3\text{O}_4$ でこれを実現した。また、 $\text{SrTiO}_3:\text{Cr}$  の可視光活性を増強させるための共ドーパントの選択の指針は、半導体の理論に精通している本研究者ならではのものといえよう。以上の成果により所期の目的はおおむね達成されたと判断される。今後も独自の基軸での研究の展開を期待している。

### 5. 主な研究成果リスト

#### (1) 論文(原著論文)発表

1. Maidhily Manikandan, Toyokazu Tanabe, Peng Li, Shigenori Ueda, Gubbala V. Ramesh, Rajesh Kodiyath, Junjie Wang, Toru Hara, Arivuoli Dakshanamoorthy, Shinsuke Ishihara, Katsuhiko Ariga, Jinhua Ye, **Naoto Umezawa, and Hideki Abe**, “Photocatalytic Water Splitting under Visible Light by Mixed-Valence  $\text{Sn}_3\text{O}_4$ ” *ACS Applied Materials & Interfaces*, doi.org/10.1021/am500157u.
2. David James Martin, **Naoto Umezawa**, Xiaowei Chen, Jinhua Ye, and Junwang Tang, “Facet engineered  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  for efficient water photooxidation” *Energy & Environmental Sci.* **6**, 3380-3386 (2013).
3. Pakpoom Reunchan and **Naoto Umezawa**, “Native defects and hydrogen impurities in  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ” *Phys. Rev. B* **87** (24), 245205 (1-5), 2013.
4. Pakpoom Reunchan, Shuxin Ouyang, **Naoto Umezawa**, Hua Xu, Yuanjian Zhang, and Jinhua Ye, “Theoretical design of highly active  $\text{SrTiO}_3$ -based photocatalysts by a

codoping scheme towards solar energy utilization for hydrogen production” *Journal of Materials Chemistry A*, **1**, 4221-4227, 2013

5. **Naoto Umezawa** and Jinhua Ye, “Role of complex defects in photocatalytic activities of nitrogen-doped anatase TiO<sub>2</sub>”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 5924-5934, 2012.

(2)特許出願

研究期間累積件数: 2件

発 明 者: 加古哲也、葉金花、梅澤直人

発明の名称: チタン酸化物とそれを用いた黄色顔料及び光触媒

出 願 人: 独立行政法人物質・材料研究機構

出 願 日: 2012 年 5 月 25 日

出願番号: 特願 2012-119634

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

国際会議口頭発表

1. **Naoto Umezawa**, “Photocatalysts modeled with density-functional theory” Energy Materials and Nanotechnology Spring meeting, March 2014, Las Vegas, NV, USA (invited)
2. **Naoto Umezawa**, Adisak Boonchun, Pakpoom Reunchan, Shuxin Ouyang, and Junhua Ye, “Theoretical study of photocatalysis from defect, interface, and surface physics” International Union of Materials Research Societies, September 2013, Qingdao, China (invited)
3. **Naoto Umezawa**, Pakpoom Reunchan, Shuxin Ouyang, Xu Hua, Yuanjian Zhang, and Jinhua Ye, “Theoretical Design of Highly Active SrTiO<sub>3</sub>-based Photocatalyst from Doping Scheme toward Solar Energy Utilization for Hydrogen Production”, 10th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology, The American Ceramic Society, June 2013, San Diego, CA, USA (invited)
4. **Naoto Umezawa**, Pakpoom Reunchan, Shuxin Ouyang, Xu Hua, Yuanjian Zhang, and Jinhua Ye, “Theoretical design of highly active SrTiO<sub>3</sub>-based photocatalysts by a codoping scheme towards solar energy utilization for hydrogen production”, The 8th Siam Physics Congress, Thai Physical Society, March 2013, Chiangmai, Thailand (invited)
5. **Naoto Umezawa**, “Theoretical perspectives in defect and impurity physics toward materials design for oxides” PRiME 2012, The Electrochemical Society, October, Honolulu, Hawaii, USA (invited)

解説・総説

- (1) 応用物理8月号(2011年)「リン酸銀: 画期的な光酸化特性の謎とその可能性」葉 金花・梅澤 直人・加古 哲也
- (2) 光技術コンタクト誌2011年10月号「リン酸銀の画期的な光酸化特性: その起源の究明とナノ構造制御による高機能化」葉 金花、梅澤 直人、畢 迎普

プレスリリース2件

太陽エネルギー循環社会実現に道  
豊富・安価・無毒な水分解光触媒物質を発見

平成26年3月24日

独立行政法人科学技術振興機構  
独立行政法人 物質・材料研究機構

<http://www.jst.go.jp/pr/announce/20140324/>

水素の大量製造を可能にする光触媒の理論設計に成功  
ー太陽光を利用して水から水素を取り出す技術の促進に期待ー

平成25年1月22日

独立行政法人 物質・材料研究機構  
独立行政法人科学技術振興機構

[http://www.jst.go.jp/pr/announce/20130122/index.html?utm\\_medium=twitter](http://www.jst.go.jp/pr/announce/20130122/index.html?utm_medium=twitter)

日刊工業新聞 平成25年1月23日 23面掲載

科学新聞 平成25年2月1日 4面掲載