

令和 4 年 6 月 9 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2021

課題番号：18K04692

研究課題名（和文）新規光触媒材開発に向けたイオン化ポテンシャルの支配要素の特定とデータベース作成

研究課題名（英文）Identification of factors that determine the ionization potential and building a database toward development of novel photocatalyst materials

研究代表者

日沼 洋陽（Hinuma, Yoyo）

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・主任研究員

研究者番号：80648238

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：イオン化ポテンシャルおよび関連する物理量である電子親和力と仕事関数を様々な二元・三元の酸化物、および遷移金属の水素化物、炭化物、窒化物、硫化物に対して求め、データベースを作成した。触媒活性には表面酸素空孔生成エネルギーが大きな影響を与えることがあるが、その計算コストは高い。このエネルギーと電子親和力について相関があることを発見し、新規触媒材料探索の高速化に資することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

イオン化ポテンシャルおよび関連する物理量である電子親和力と仕事関数を求めることで、触媒活性が高いと思われる物質を比較的low計算コストで推測することが可能になり、社会的意義があった。特に、担体への金属ナノ粒子の吸着による表面活性化の有無は、吸着される担体とナノ粒子の電子親和力あるいは仕事関数から予測することができ、社会的意義と学術的意義がある。

研究成果の概要（英文）：The ionization potential and related physical quantities of electron affinity and work function were obtained for various binary and ternary oxides, and transition metal hydrides, carbides, nitrides, and sulfides, and a database was created. Surface oxygen vacancies can have a large effect on catalytic activity, but are expensive to calculate. A correlation between this energy and electron affinity was discovered, which contributes to speeding up the search for new catalyst materials.

研究分野：材料工学

キーワード：イオン化ポテンシャル 触媒 仕事関数 電子親和力 酸化物 Mars-van Krevelen効果 Electron scavenger効果

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

米国は実験科学と理論、計算、データ科学を組み合わせることで「新材料の発見・開発・製品化のスピードを2倍に」を目標とした国家プロジェクト「Materials Genome Initiative」を2011年に立ち上げ、毎年約1億ドルの国家予算を投入している。これを受け、欧州、中国、韓国等でも同様のプロジェクトが推進されている。我が国では情報統合型物質・材料開発イニシアティブ (MI²D)を遂行するため、2015年7月にNIMS 情報統合型物質・材料研究拠点(CM²D)が設立された。また、CREST、さきがけに関連する研究領域が立ち上がった。

これらの動きに呼応して、数万、数十万といった膨大な計算結果を公開するデータベースが登場した。米国のMaterials Project、Aflow、OQMD、欧州のNOMAD、日本のNIMS 物質・材料データベース(MatNavi)等である。特に、Aflowは170万化合物の計算結果を掲載する、膨大なデータベースである。これらのデータベースは主に結晶構造、生成エネルギー、電子構造等のバルク特性を扱っており、イオン化ポテンシャル(IP)等の表面特性の情報は存在しない。

物性値を数十個計算する程度なら、元になる結晶構造のモデルをいちいち作成し、順に計算することができるが、数百や数千を越えるオーダーの数のモデルを計算する場合は、計算の自動化を進める必要がある。表面特性の大規模計算が行われてこなかった理由は、モデル生成の自動化手法が存在しなかったためである。申請者はこのモデル生成の自動化という要素技術を開発し、表面特性の大量計算を可能にした。このため、申請者は水分解光触媒への応用が考えられるバンドギャップの物質を中心として、代表的な表面特性であるIPの自動計算を着想した。

2. 研究の目的

本研究では幅広い無機化合物のイオン化ポテンシャルおよび密接な関係のある物理量である電子親和力と仕事関数を求め、水分解光触媒等の触媒開発に向けた基礎データを得ることを目的とした。

3. 研究の方法

代表者が開発した表面モデル自動作成アルゴリズムを活用し、様々な無機物質の表面モデルを求めた。具体的には、代表的な d^0 および d^{10} 二元系酸化物、亜鉛を含むスピネル型構造の酸化物、金属粒子が吸着した In_2O_3 、また3~5族遷移金属化合物の水素化物、炭化物、窒化物、酸化物、硫化物である。

4. 研究成果

1) d^0 および d^{10} 二元系酸化物

Mars-van Krevelen 機構は触媒反応の重要な機構の一つで、表面アニオン空孔(主に酸素空孔)が重要な役割を果たす。表面欠陥であるこの空孔の安定性はその生成エネルギーで議論することができる。欠陥の第一原理計算では原子数が大きいモデルを作る必要があり、計算資源も多くいる。物質の価電子帯上端であるイオン化ポテンシャルおよび伝導体下端である電子親和力は、モデル作りの手間と計算資源が多少必要なものの、欠陥計算より遥かに行いやすい。代表的な d^0 および d^{10} 二元系酸化物では、電子親和力と

表面酸素空孔生成エネルギーに相関がみられることを発見した [1]。フェルミ準位に対して欠陥準位のとりの幅の指標であるバンドギャップ、および結合強さの指標である結晶の生成エネルギーに対して表面酸素空孔生成エネルギーとの相関がみられたが(図1)、電気陰性度との相関は物理的な強い理由が見当たらず、バンドギャップもしくは結晶の生成エネルギーとの相関を介した、副次的なものと考えられる。イオン化ポテンシャルとの相関は見られなかった(図2)。

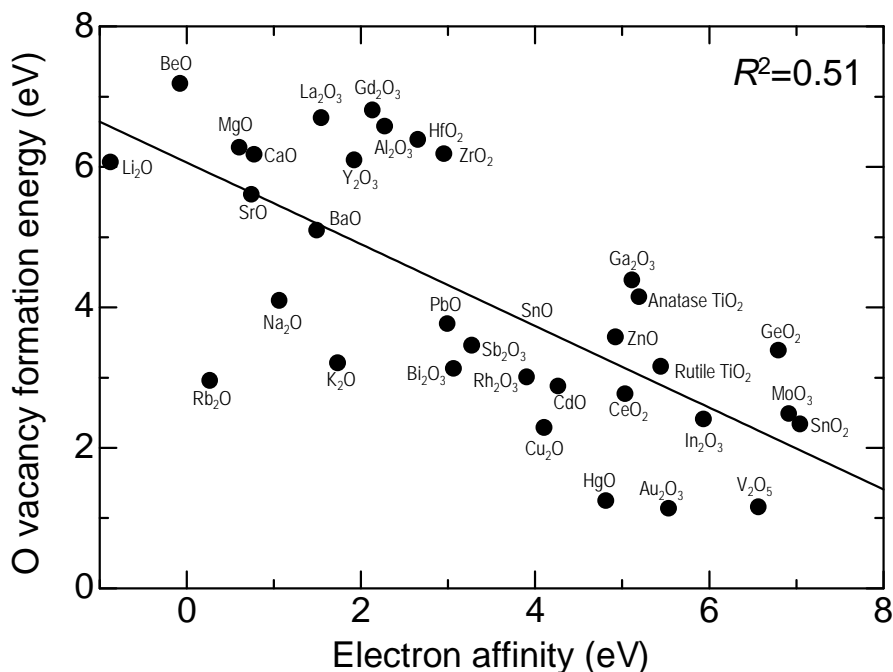


図1 d⁰および d¹⁰ 二元系酸化物における電子親和力と表面酸素空孔生成エネルギーの相関[1]。

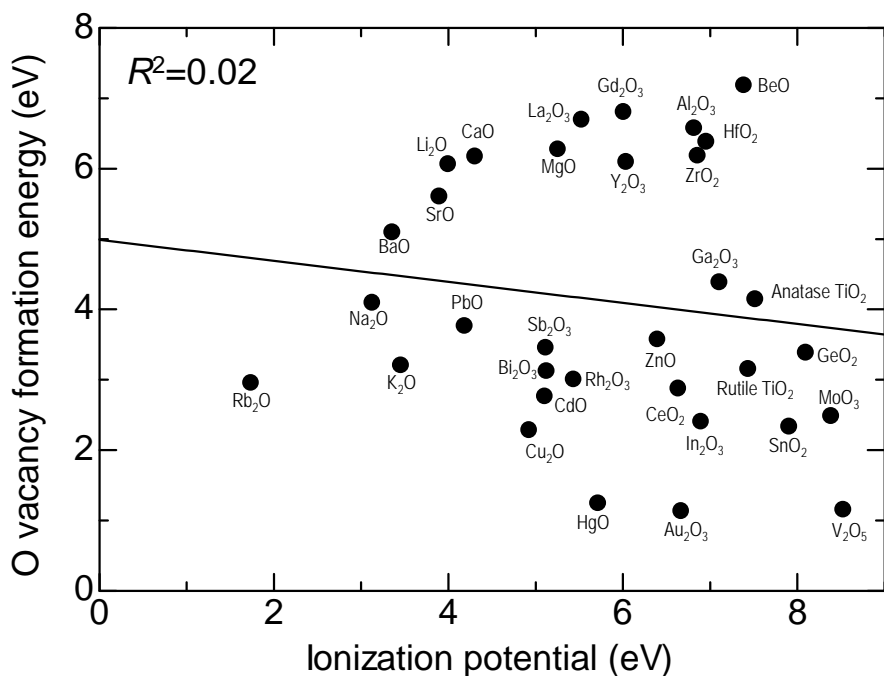


図2 d⁰および d¹⁰ 二元系酸化物におけるイオン化ポテンシャルと表面酸素空孔生成エネルギーの相関[1]。

2) 亜鉛を含むスピネル型構造の酸化物

同様の相関は、亜鉛を含むスピネル酸化物でも発見された。安定表面の(100)と、不安

定表面の(110)では電子親和力が、一方、不安定表面での(111)ではイオン化ポテンシャルとの相関がよかった。 [2]

3) In_2O_3 の Electron scavenger (ES)効果の発現予想

ES 効果では、触媒担体上に金属ナノ粒子を吸着させることで、担体上にアニオン空孔を作った場合、空孔からナノ粒子に電子が流れる（ナノ粒子が ES となる）ことで、空孔生成エネルギーが下がる。図 3 のように In_2O_3 表面に金属ナノロッドを吸着させ、複数ある表面酸素サイトのうち、最小となる酸素空孔生成エネルギーを求めた。最小となる酸素空孔生成エネルギーは金属の仕事関数と強い相関があり（図 4） 仕事関数や電子親和力を求めることで ES 効果の発現可能性を、実際に吸着のあるモデルを使わずに調べることができると推測された。 [3]

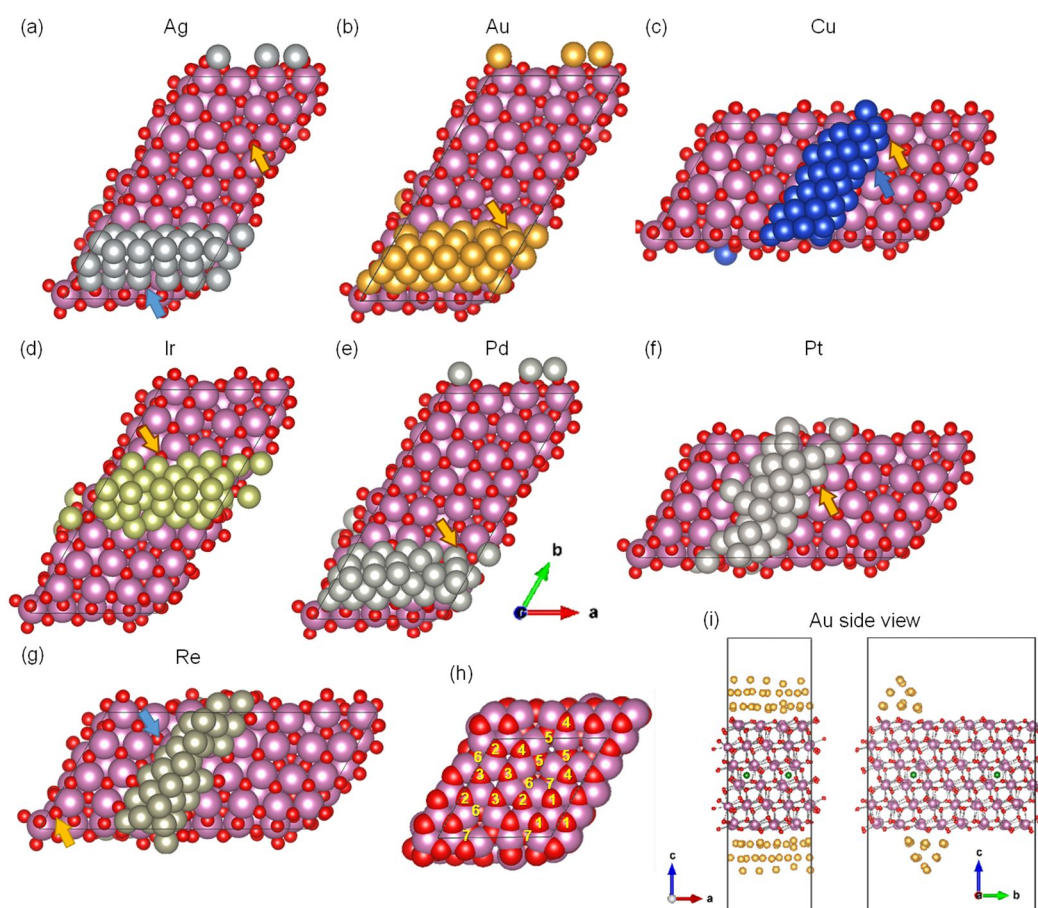


図 3 In_2O_3 の表面へのナノロッドの吸着。 [3]

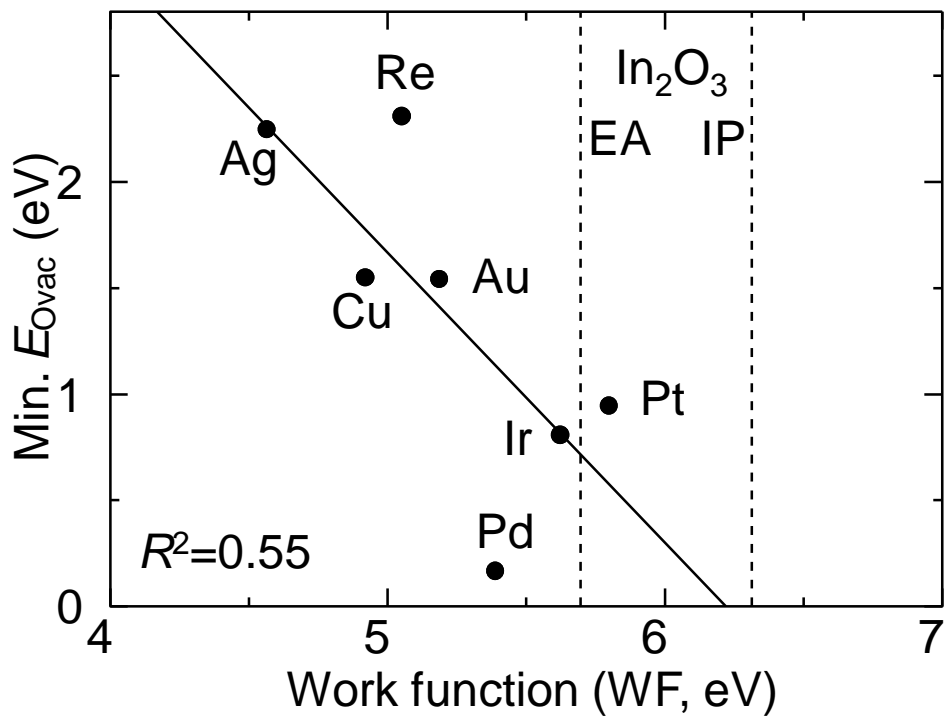


図4 In_2O_3 の表面に吸着させた金属の仕事関数と、最小となる酸素空孔生成エネルギーの関係。[3]

4)3-5 族化合物における ES 効果の発現予想

3)の結果を受け、3-5 族遷移金属の水素、炭素、窒素、酸素、硫黄の化合物について仕事関数を求めた。また、ナノ粒子として用いられる単体金属の仕事関数も求めた。化合物の仕事関数が Pt などのナノ粒子金属より小さいと ES 効果が起きると思われる。これら化合物の仕事関数のデータベースを作成した結果、3-5 族遷移金属が還元されている場合、またアニオンが水素、炭素、窒素の場合、ES 効果が発現しうることを発見した[4]。

[1] Hinuma et al. J. Phys. Chem. C 2018, 122, 29435–29444

[2] Hinuma et al. Phys. Chem. Chem. Phys. 2021, 23, 23768

[3] Hinuma et al. J. Phys. Chem. C 2020, 124, 27621–27630

[4] Hinuma et al. Phys. Chem. Chem. Phys. 2021, 23, 16577

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計11件（うち査読付論文 11件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 8件）

1. 著者名 Hinuma Yoyo, Mine Shinya, Toyao Takashi, Maeno Zen, Shimizu Ken-ichi	4. 巻 23
2. 論文標題 Surface activation by electron scavenger metal nanorod adsorption on TiH ₂ , TiC, TiN, and Ti ₂ O ₃	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 16577 ~ 16593
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CP02068D	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 Hinuma Yoyo, Mine Shinya, Toyao Takashi, Kamachi Takashi, Shimizu Ken-ichi	4. 巻 23
2. 論文標題 Factors determining surface oxygen vacancy formation energy in ternary spinel structure oxides with zinc	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 23768 ~ 23777
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CP03657B	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 Hinuma Yoyo, Toyao Takashi, Hamamoto Nobutsugu, Takao Motoshi, Shimizu Ken-ichi, Kamachi Takashi	4. 巻 124
2. 論文標題 Changes in Surface Oxygen Vacancy Formation Energy at Metal/Oxide Perimeter Sites: A Systematic Study on Metal Nanoparticles Deposited on an In ₂ O ₃ (111) Support	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 27621 ~ 27630
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c10010	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 Hinuma Yoyo, Kamachi Takashi, Hamamoto Nobutsugu	4. 巻 45
2. 論文標題 Algorithm for Automatic Detection of Surface Atoms	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Transactions of the Materials Research Society of Japan	6. 最初と最後の頁 115 ~ 120
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.14723/tmsj.45.115	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 Hinuma Yoyo, Kamachi Takashi, Hamamoto Nobutsugu	4. 巻 61
2. 論文標題 Automated Identification of Facet Pair Orientations	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 MATERIALS TRANSACTIONS	6. 最初と最後の頁 1430 ~ 1433
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/matertrans.MT-MN2019004	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 Hinuma Yoyo, Kamachi Takashi, Hamamoto Nobutsugu, Takao Motoshi, Toyao Takashi, Shimizu Ken-ichi	4. 巻 124
2. 論文標題 Surface Oxygen Vacancy Formation Energy Calculations in 34 Orientations of -Ga2O3 and -Al2O3	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 10509 ~ 10522
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c00994	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 Hinuma Yoyo, Kamachi Takashi, Hamamoto Nobutsugu	4. 巻 61
2. 論文標題 Auto-Generation of Corrugated Nonpolar Stoichiometric Slab Models	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 MATERIALS TRANSACTIONS	6. 最初と最後の頁 78 ~ 87
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/matertrans.MT-M2019215	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 Hinuma Yoyo, Gake Tomoya, Oba Fumiyasu	4. 巻 3
2. 論文標題 Band alignment at surfaces and heterointerfaces of Al2O3, Ga2O3, In2O3, and related group-III oxide polymorphs: A first-principles study	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 84605
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevMaterials.3.084605	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 Hinuma Yoyo, Kamachi Takashi, Hamamoto Nobutsugu	4. 巻 -
2. 論文標題 Automated Identification of Facet Pair Orientations	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 MATERIALS TRANSACTIONS	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/matertrans.MT-MN2019004	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 Hinuma Yoyo, Toyao Takashi, Kamachi Takashi, Maeno Zen, Takakusagi Satoru, Furukawa Shinya, Takigawa Ichigaku, Shimizu Ken-ichi	4. 巻 122
2. 論文標題 Density Functional Theory Calculations of Oxygen Vacancy Formation and Subsequent Molecular Adsorption on Oxide Surfaces	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 29435 ~ 29444
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.8b11279	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 Hinuma Yoyo, Kumagai Yu, Tanaka Isao, Oba Fumiyasu	4. 巻 2
2. 論文標題 Effects of composition, crystal structure, and surface orientation on band alignment of divalent metal oxides: A first-principles study	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 124603
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevMaterials.2.124603	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 -

〔学会発表〕 計14件 (うち招待講演 4件 / うち国際学会 10件)

1. 発表者名 日沼洋陽、鳥屋尾隆、濱本信次、清水研一、蒲池高志
2. 発表標題 In2O3担持金属ナノ粒子の酸素空孔生成エネルギーの金属依存性
3. 学会等名 日本金属学会 2021年春期(第168回)講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 日沼 洋陽, 濱本 信次, 蒲池 高志, 鳥屋尾隆, 清水研一
2. 発表標題 表面サイトの自動判定アルゴリズムと表面活性サイト探索
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 日沼 洋陽
2. 発表標題 計算科学を用いた新奇表面活性サイトの探索
3. 学会等名 第30回日本MRS年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Hinuma Yoyo, Kamachi Takashi, Hamamoto Nobutsugu
2. 発表標題 Automated generation of reconstructed nonpolar stoichiometric slab models
3. 学会等名 18th Asian Chemical Congress (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yoyo Hinuma
2. 発表標題 Automated generation of nonpolar and stoichiometric slab-and-vacuum models of crystals and evaluation of surface properties
3. 学会等名 5th ECCOMAS Young Investigators Conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yoyo Hinuma, Yu Kumagai, Tomoya Gake, Isao Tanaka, Fumiyasu Oba
2. 発表標題 High-throughput first-principles calculations of band positions at binary oxide surfaces
3. 学会等名 STAC11 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yoyo Hinuma
2. 発表標題 Automating generation of nonpolar and stoichiometric slab-and-vacuum models; application to the normal spinel structure
3. 学会等名 IUMRS-ICA 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yoyo Hinuma
2. 発表標題 Automation of first principles surface calculations and its applications
3. 学会等名 FMS 2019 & NANOMATA 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hinuma Yoyo
2. 発表標題 HIGH-THROUGHPUT GENERATION OF NONPOLAR STOICHIOMETRIC SLAB-AND-VACUUM MODELS
3. 学会等名 Interfacing Machine Learning and Experimental Methods for Surface Structures (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hinuma Yoyo
2. 発表標題 Automatic generation of nonpolar stoichiometric slab models requiring surface reconstruction
3. 学会等名 XXVII International Materials Research Congress (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hinuma Yoyo
2. 発表標題 Semi-automated generation of nonpolar and stoichiometric slab-and-vacuum models of the spinel structure
3. 学会等名 Asian Crystallographic Association Conference 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hinuma Yoyo
2. 発表標題 Automated generation of nonpolar and stoichiometric slab-and-vacuum models of crystals and evaluation of surface properties
3. 学会等名 5th ECCOMAS Young Investigators Conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 日沼 洋陽, 鳥屋尾 隆, 蒲池 高志, 前野 禅, 高草木 達, 古川 森也, 瀧川 一学, 清水 研一
2. 発表標題 酸化物表面の酸素脱着エネルギーと小分子吸着エネルギーの密度汎関数法計算
3. 学会等名 日本金属学会2019年春季講演大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hinuma Yoyo, Toyao Takashi, Kamachi Takashi, Maeno Zen, Takakusagi Satoru, Furukawa Shinya, Takigawa Ichigaku, Shimizu Ken-ichi
2. 発表標題 Density Functional Theory Calculations on Surface Oxygen Vacancy Formation in Metal Oxides
3. 学会等名 Asia-Pacific Association of Theoretical and Computational Chemists 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019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

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