

令和 6 年 6 月 10 日現在

機関番号：11201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05140

研究課題名(和文) 第一原理計算によるダブルペロブスカイト型光触媒の研究

研究課題名(英文) First principles electric structure calculation of double perovskite photocatalyst

研究代表者

西館 数芽 (Nishidate, Kazume)

岩手大学・理工学部・教授

研究者番号：90250638

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,500,000円

研究成果の概要(和文)：光触媒作用のある半導体はいくつか知られているが、その中でも最も一般に用いられているのは酸化チタンである。しかしながらバンドギャップが 3.2 eV と大きいため感度が紫外域のみに限られてしまう。本研究は可視光に感度のある光触媒であるBa₂PrBiO₆ダブルペロブスカイトに焦点をあて、その表面電子構造を理論的に調べた。第一原理計算の結果、極性面に依存して表面バンドギャップのエネルギー位置が変化すること、および表面の欠陥がバンドギャップに影響を及ぼすことを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は酸化チタンに代わる光触媒として注目をあつめているダブルペロブスカイトについて、その表面電子構造を理論的にあきらかにしたものである。仕事関数を詳細にしらべ、表面バンドギャップが水の解離反応準位に来ることを明らかにした。さらに表面の欠陥によるバンドギャップの変調が、バンドギャップの実験値を説明できることを見いだした。また水分子を表面においた計算から、有限温度において水の吸着と解離が発生することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Although some semiconductors are known to have a photo-catalytic activity, the most commonly used one is the titanium dioxide. However, the titanium dioxide has a large band gap of 3.2 eV and therefore its photo-catalytic activity is mainly restricted in the UV light region. In this study, we focused on the Ba₂PrBiO₆ double perovskite which has the photo-catalytic activity in visible light region, and theoretically investigated its surface electronic structure. We performed extensive first-principles calculation and found that the position of the surface band gap is changed depending on the polar-surface, and also the surface defect can affect the band gap.

研究分野：物質科学

キーワード：光触媒 ダブルペロブスカイト 第一原理計算 仕事関数

1. 研究開始当初の背景

光触媒作用は本多・藤嶋効果と呼ばれる酸化チタンによる水の光分解反応で初めて見いだされた。有害化学物質の無害化や水の分解による水素ガスの生成が可能であり、クリーンな環境エネルギー技術として期待されている。酸化チタンに太陽光を照射すると禁制帯（バンドギャップ）のエネルギーに相当する紫外域の光子が吸収され、伝導帯と価電子帯にそれぞれ電子と正孔（ホール）を生成する。生成された電子とホールは別々の経路をたどって酸化チタンの表面にまで流れて行く。この過程で副産物として水素ガスが生成される。すなわち光触媒反応は太陽エネルギーを直接化学エネルギー（水素）に変換する反応であり、最もクリーンな水素製造技術となる可能性を秘めている。一方、酸化チタンのバンドギャップは全太陽光のうち4%にすぎない紫外光領域にのみ感度があり、他の波長領域の光は吸収できない。

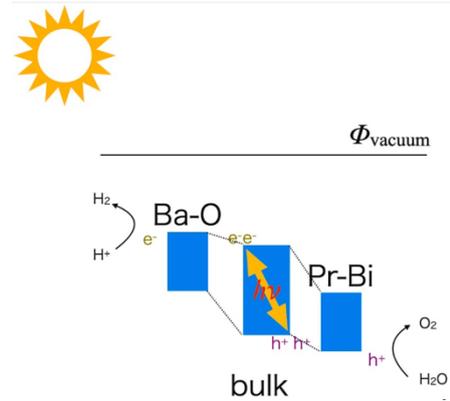


図 1

酸化チタンと同等の光触媒性を持つ材料にチタン酸ストロンチウムやニオブ酸カリウムが上げられるが、いずれもバンドギャップが大きく、可視光には感度が無い。Zou らは世界で初めて太陽光の 50 % を占める可視光に応答するインジウムタンタレート酸化物光触媒の開発に成功した。また橋本らは表面に Fe や Cu など担持した酸化チタンを用いて可視光にある程度の感度を持たせることに成功した。しかしながら実用性の観点から、安価で、それ自身で効率的に光触媒反応を示す新たな半導体物質は創成されていなかった。

2. 研究の目的

2010 年、松下によって希土類元素 R を含むダブルペロブスカイト酸化物半導体 Ba₂RBiO₆ において、Pr 元素を選択した場合に特異な光触媒特性が得られることが発見された (図 1, 図 2)。しかしながら結晶構造や電子構造、さらには酸化物の表面における光触媒反応は十分には解明されていない。本研究の目的は、理論的な数値実験手段を用いてダブルペロブスカイト型光触媒の動作メカニズムを明らかにし、新規なダブルペロブスカイト型光触媒を設計するための土台を作ることであった。

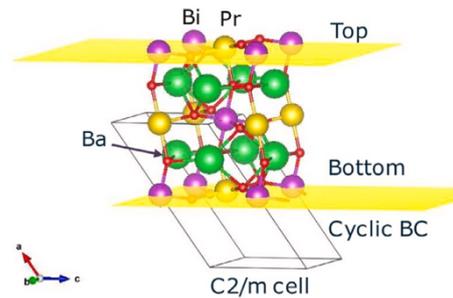


図 2

3. 研究の方法

母物質である BaBiO₃ は、B サイトの Bi イオンの価数が 3 価 (III) と 5 価 (V) に別れ、系全体にわたって交互に配置しオーダーリングしている価数揺動物質である。そのため酸素に囲まれた 8 面体サイトの大きさに違いが生じる。電子系におけるこのような強相関電子状態を正しく扱うために本研究では HSE ハイブリッド汎関数を用いた第一原理電子構造計算法を採用した。

4. 研究成果

計算の結果、Ba₂PrBiO₆ は間接遷移型のバンド構造を持ち、確かに価数揺動状態が発現し、それに伴って周囲の酸素との原子間距離 (イオン半径) が Pr と Bi とで約 0.3 Å 異なることが分かった。さらに Bi サイトを Sb で置換していくと、Pr の価数揺動が抑制され光触媒特性が低下することが我々の実験により判明している。Ba₂PrSbO₆ (空間群 R3) の電子構造計算をした結果、バンドギャップが直接遷移型に移行していることがわかった。一方、バンドギャップの値は 6 eV となり、実験的に得られている光学的バンドギャップ値 (2.2 eV) よりも倍以上過大評価している結果となった。次に Pr-Bi 面と Ba-O 面の二つの極性面を用意し、

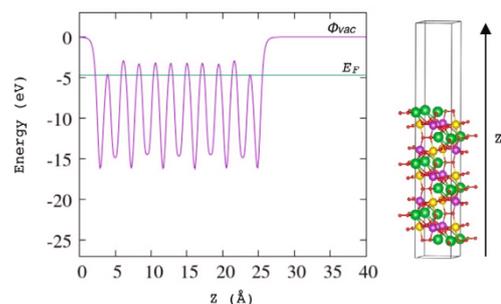


図 3

表面電子状態がバンドギャップに及ぼす影響を調べた。表面バンド構造を調べるために16Åの真空領域を設けたスラブモデルを構築した(図3)。ここで上面と下面は同じ種類の極性面で終端し、周期的境界条件下における双極子・双極子相互作用を防いだ。間接遷移バンドギャップはBa-O面に対して2.85 eV, Pr-Bi面に対して2.49 eVであった。次に仕事関数を計算した。ここで仕事関数は真空準位 Φ_{vac} とフェルミレベル E_f の差で定義できる(図3)。一般に電子状態計算では価電子帯頂上にフェルミレベルを設定し、そこから真空準位までの差を仕事関数として定義する。有限温度での状態やn型半導体の場合はフェルミレベルを伝導帯下部まで移動させることで計算することができる。

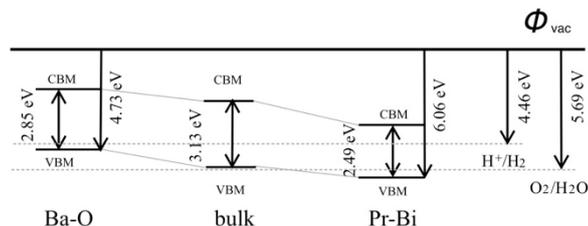


図4

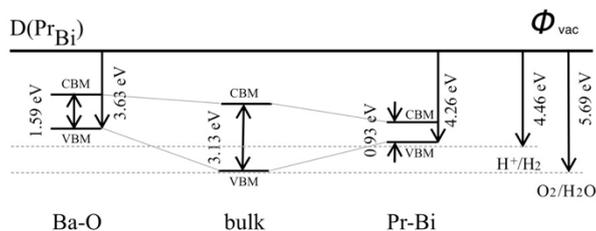


図5

図4に計算された表面バンドギャップ値, バルクのバンドギャップ値, およびそれらと真空準位の関係を示す。確かに酸化還元準位がバンドギャップ中に位置し, なおかつ表面準位の影響を受けてバンドギャップがせばまり, 可視光に感度があることの説明がつくことがわかった。しかしながら依然として実験値の光学バンドギャップ1 eVよりも倍以上大きな値であった。我々は表面欠陥の影響ではないかと推測し, 表面に欠陥の在る系について同様の計算を実施した(図5)。その結果, Pr-Bi極性面においてBiサイトにPrが埋め込まれた欠陥を持つ表面においてバンドギャップが0.93 eVと実験値と非常に近い値が得られた。実験ではある程度の置換型欠陥の存在が示唆されており, 我々の計算結果と矛盾が無い。

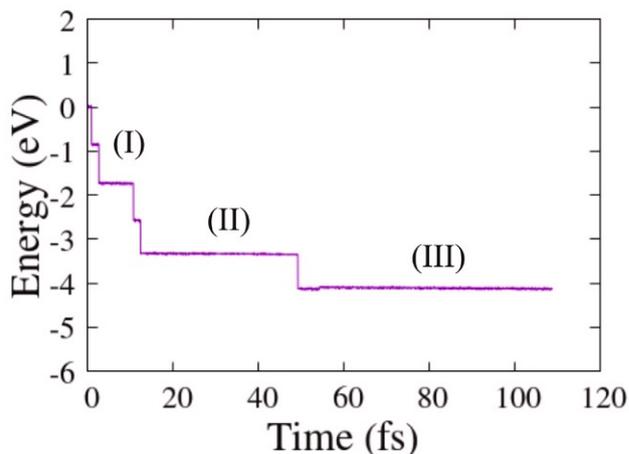


図6

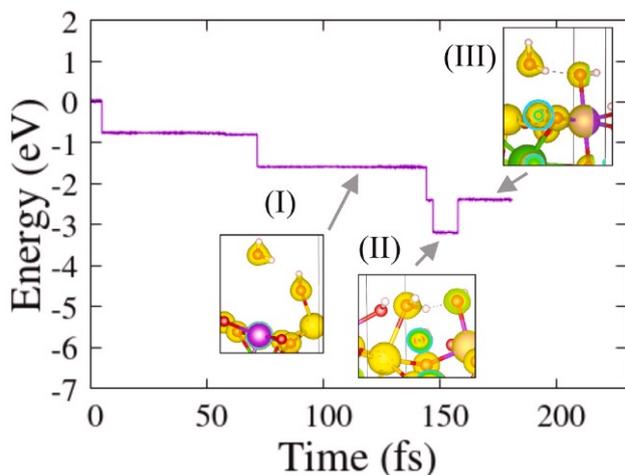


図7

次に水との反応性を調べるためBa-O表面スラブに水分子を置き, 有限温度における第一原理分子動力学計算を実行した。温度は300 Kである。計算の結果, 水分子は吸着し, Baサイトに吸着するOH基と表面酸素に吸着するH分子とOHに解離することがわかった。全エネルギーの変化のグラフからこの過程は三段階に渡ることがわかる(図6)。このことは表面構造が光触媒反応の前駆過程として重要であることを示している。一方, Pr-Bi表面に吸着した水分子は解離し, そのOH基に2つめの水分子の水素が結合した。さらに表面に吸着後に表面から脱離する様子もみられた(図7)。

まとめとして, 我々はBa2PrBiO6について仕事関数と表面バンドギャップを調べた。表面バンドギャップは可視領域へとせばまった。還元酸化レベルはバンドギャップ内に収まることがわかった。Pr-Bi面のBiサイトに置換型欠陥としてPrを導入したときにバンドギャップが0.93 eVとなることがわかった。これは実験的に観測されている値と同等であり, 表面欠陥が光学バンドギャップに影響を与えていると強く示唆される。表面に水分子をおいた分子動力学計算の結果から, 水分子の吸着と解離の様子を観測することができた。ダブルペロブスカイト型光触媒の反応機構を理解する上で重要な知見が得られた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Nishidate Kazume, Matsukawa Michiaki, Hasegawa Masayuki	4. 巻 728
2. 論文標題 Gap opening at the Dirac point of graphene on Cu(111): Hybridization versus sublattice symmetry breaking	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Surface Science	6. 最初と最後の頁 122196 ~ 122196
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.susc.2022.122196	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 D. C. Roy, M. Matsukawa, T. Yonai, M. Arakida, H. Taniguchi, K. Nishidate, S. Aisawa, A. Matsushita, L. Shiqi	4. 巻 34
2. 論文標題 Enhanced photocatalytic activities under visible light of double-perovskite oxide semiconductor Ba ₂ Tb(Bi, Sb) ₀₆ with mixed-valence	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 J Mater Sci: Mater Electron	6. 最初と最後の頁 281-1-10
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10854-022-09542-6	査読の有無 無
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7件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 米内孝徳, Dayal Chandra Roy, 荒木田南実, 松川倫明, 谷口晴香, 西館数芽, 松下明行, Zhang Kun
2. 発表標題 ペロブスカイト酸化物Ba(Bi,Sb)O ₃ の合成と物性評価
3. 学会等名 日本物理学会秋季大会 2022年
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 谷口晴香, 川原田尚久, 西館数芽, 松川倫明
2. 発表標題 放電プラズマ焼結法によるダブルペロブスカイト酸化物の合成
3. 学会等名 日本物理学会秋季大会 2022年
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 佐藤創, 松川倫明, 谷口晴香, 松下明行A, 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 ₂ PrBiO ₆ の第一原理分子動力学計算
3. 学会等名 日本物理学会秋季大会 2022年
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 西館数芽, 佐藤創, 松川倫明, 谷口晴香, 松下明行, 長谷川正之
2. 発表標題 ダブルペロブスカイトBa ₂ PrBiO ₆ の仕事関数とバンドギャップ: 第一原理計算
3. 学会等名 日本物理学会秋季大会 2022年
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 川原田尚久, 谷口晴香, 小林翔真, 上野健斗, 西館数芽, 松川倫明
2. 発表標題 放電プラズマ焼結法によるLa _{1-x} Y _x M ₃ (M = Mn, Fe)の合成と物性評価
3. 学会等名 日本物理学会春季大会 2023年
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 西館数芽, 佐藤創, 松川倫明, 谷口晴香, 松下明行, 長谷川正之
2. 発表標題 ダブルペロブスカイト表面における水のダイナミクス
3. 学会等名 日本物理学会春季大会 2023年
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 西館数芽, 松川倫明, 谷口晴香, 松下明行, 長谷川正之
2. 発表標題 ダブルペロブスカイトBa ₂ PrBiO ₆ 表面の電子状態：第一原理計算
3. 学会等名 日本物理学会第77回年次大会
4. 発表年 2022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
---------	---------