科学研究費助成事業 研究成果報告書



平成 28 年 6 月 9 日現在

機関番号: 82108

研究種目: 基盤研究(C)(一般)

研究期間: 2013~2015

課題番号: 25410245

研究課題名(和文)金属酸化物不均一光触媒システムの表界面電子状態の理論研究とその検証

研究課題名(英文)Theoretical investigations on electronic properties of surfaces and boundaries in

heterogeneous metal oxide photocatalytic systems and the demonstrations

研究代表者

押切 光丈(Oshikiri, Mitsutake)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・環境再生材料ユニット・主幹研究員

研究者番号:20354368

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文):不均一金属酸化物光触媒システムに含まれる全原子分子のダイナミクスとその全電子構造を第一原理手法により解明し、光触媒システムの最適化の方法を探ることを目的として研究を行った。具体的には、主にV, Ti, W, In, Ta等を含むいくつかの酸化物の様々な表面における室温平衡にある反応分子の吸着構造や緩和表界面構造、それらに由来する電子構造や、助触媒が創出する電子構造、反応水溶液中の添加物の全電子構造への影響等の詳細を明らかにした。実験との比較から、表界面を考慮する不均一系の全電子構造に基づく理論予測は局所密度近似の範囲内においても、高い確度でシステム設計を可能にすると見込まれた。

研究成果の概要(英文): This work is aimed at finding the ways how we can optimize heterogeneous photocatalytic systems including metal oxide photocatalysts by inspecting atomic dynamical properties and electronic properties on the inhomogeneous systems via first principles dynamical simulations. Specifically, structures of adsorbates and boundaries equilibrated at room temperature conditions on the various kind of surfaces, electronic properties caused by the structures, those caused by co-catalysts, and the effects on the electronic properties from additives added to reactive aqueous solution have been elucidated on the heterogeneous systems including metal oxide photocatalysts including V, Ti, W, In, or Ta atoms and so on. We have demonstrated that the first principles approach based on local density approximation have a potential to design inhomogeneous photocatalytic systems with reliability in practical level if the dynamics and the electronic structures of the whole system are taken into account.

研究分野: 化学

キーワード: 光触媒 不均一 電子構造 吸着 量子分子動力学 助触媒 ドーピング 金属酸化物

1.研究開始当初の背景

金属酸化物光触媒の高効率・高機能化の研究 は、触媒粒子の微細化、助触媒による電荷の 分離、応答波長域の可視域への拡張などが主 流であり、これまで可視光応答化に関しては、 酸素原子の窒素、硫黄置換や Bi 元素を構成 元素として用いることによる価電子帯頂上 位置の上へのシフトや、伝導帯を構成する元 素選択を工夫することで伝導帯の底の位置 を下げる等してバンドギャップを小さくす る研究がなされてきた。しかしながらこのよ うな方法では見掛け上のバンドギャップは 制御できても、特に水分解に対しては非常に 効果が薄い場合が多かった。運よく可視光応 答が見つかっても効率は著しく低かったの である。自分は、その本質的原因を、望まれ ない表面準位の形成と、正味の酸素欠損によ るシステムのn型化によるものと考えるに至 ったが、これまでそういった点を重視した光 触媒システムの最適化設計の検討は非常に 手薄であったと言わざるを得ない。実は表面 準位も活用次第では可視応答化に有効なは ずであるが、そういった切り口からの可視応 答化の検討も殆どなされていなかった。また、 バルク状態の電子構造が殆ど同じでも光触 媒特性に大きな違いがある場合の原因は反 応分子の触媒表面吸着状態の違いにあると 推測されたが、分子吸着のダイナミクスまで も考慮した光触媒設計手法はまだ殆ど見ら れなかった。

2.研究の目的

本研究は、不均一金属酸化物光触媒システム全系の電子構造と、表面における反応分子の吸着状態を第一原理手法により解明し、予測はれる光触媒機能を実験で検証しつつ、光的なステムの最適化の方法を追究するものである。従来の光触媒母体バルク材料側である。従来の光触媒母体バルク材料側である。従来の光触媒母体バルク材料側である。従来の光触媒母体がルク材料側である。である。だまりは大きなとれに接触する反応ないるとして光触媒システムを構造を勘案して光触媒システムを構造を勘案して光触媒システムを構造を勘案して光触媒システムを構造を勘案して光触媒システムを構造を勘案して光触媒システムを構造を勘案して光触媒システムを構造を勘案して光触媒システムを構能化を狙う。バルク結晶の電子構造を参照したで狙う。

3.研究の方法

主に次の3つの視点から光触媒反応システムの高性能化を目指す。(a)従来の助触媒担持に加え、酸素欠損で起こりがちな光触媒物質のn型化の回避のためのドーピングの工夫による光触媒反応の高効率化。(b)反応分子の(解離)吸着、あるいは触媒分子・イオンの接触による固体光触媒表面の表面準位の制御。(c)望まれない表面準位を発生しにくい金属酸化物の探索や、光触媒表面配位構造の制御による表面準位の制御。これまでの研究から、BiVO4、InVO4、YVO4は対照的な光触媒特性を示し、YVO4の光触媒特性はTiO2のそれと

興味深い類似点が多い。これらと水との不均一系の全電子構造を調べると、確かに YVO_4 系は TiO_2 系と電子構造上も類似点が多い。そこで、助触媒付金属酸化物不均一光触媒システムの全電子構造やシステムが含む原子分子のダイナミクスの理解のため、まず白金 (Pt) 助触媒付 YVO_4 不均一系を第一原理量子分子動力学手法でシミュレーションし、研究 展開の糸口とし研究を深化させた。

4.研究成果

(1)Pt 助触媒付 YVO4を含む不均一系のダイナミクスと電子構造の詳細

一方、不均一システムの全電子構造の詳細も明らかになった。大雑把に言えば、この系の全電子構造は、光触媒物質 YVO4 に由来する電子構造と水の電子構造と助触媒の Pt の電子構造が重なりあったものであると確認できた。しかしながらその位置関係やそれぞれの表界面由来の電子構造からは、光触媒機能を

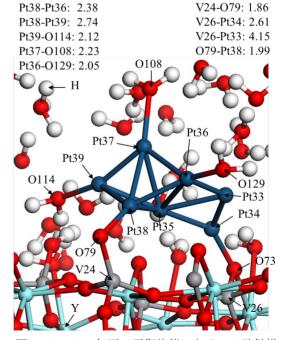


図1 300K、1気圧で平衡状態にある、Pt助触媒 担持のYVO4光触媒と水の不均一系のスナップ ショット。赤:0、白:H、灰:V、水色:Y、紺:Pt。 図上部数字リストは原子間距離(Å単位)。

予言する多くの知見が得られた。まず、YVO』 に由来する電子構造と水に由来するそれと の位置関係では、光触媒由来の酸素の 2p バ ンド頂上付近における水分子由来の 2p バン ド成分量は小さく、水分子由来のそれが少し 低いエネルギー領域に位置していることが 分かった。また、Pt 由来の 5d バンドは、非 占有バンドの V 3d バンドと占有バンドの 0 * ωw 2p バンドと 0 _{**} 2p バンドの間に大部分が 位置し、全系の占有最高準位はこの Pt 5d が 張っていて、その位置は、非占有 V_3d バン ドの最も低い位置から、0.4~0.5eV 程度下、 0 2p 占有準位の頂上より、2.4eV 程度上に位 置することがわかった。このことから、この システムが光照射により酸素を発生させる ことは原理的に難しいはずであると見込ま れたが、実際酸素をほとんど発生しないこと を実験で確認した。また、この系の非占有準 位は、V 3d の空軌道と Pt 5d の一部の空きの 軌道に由来するバンドの重なりで構成され ていることが分かったが、V 3d の下端には Pt_5d の空軌道成分が強く混成していること が明らかとなった(図2)。興味深いのは、そ の Pt 5d の混成成分は、表面露出した V に近 い Pt より遠い Pt の 5d 成分の方が多いとい う点であった。これは、励起電子キャリアの 高い空間分離機能を示すものであり、この系 がプロトン還元に適していると予言できて いることである。実際この系では、Pt 助触媒 付の系が無しの系に比べ、同条件で純水から 十数倍の速度で水素を発生することを実験 で確認している。同様のシミュレーションを メタノール溶液で調べてみると、メタノール 水溶液中のメタノール分子は、Pt 助触媒に吸 着すると解離することが分かったが、この時 のシステムの非占有準位底部では、解離した 部分に含まれる水素原子由来の 1s 軌道成分 が、周辺の水や解離しないメタノール分子が 含む水素原子由来の 1s 軌道成分より多くな ることが分かった。これは、水を光分解した

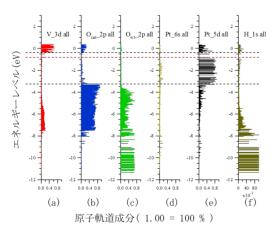


図 2 300K、1気圧で平衡状態にある、Pt助触媒担持のYV04光触媒と水の不均一系の電子構造。黒破線間は光触媒自体のバンドギャップ。赤破線はシステムの占有最高準位。(a)全てのV原子の3d成分の合計、(b)以下同様に光触媒に属す0原子の2p成分、(c)水に属す0原子の2p成分、(d)Pt原子の6s成分、(e)Pt原子の5d成分、(f)H原子の1s成分。

場合の水素生成速度より、メタノール水溶液を光分解した場合の水素生成速度が圧倒的に大きいことを予言しているが、このことは実験でも純水時の10倍程度と確認できた(雑誌論文)。

(2)Ni をドープした YVO₄を含む不均一系のダイナミクスと電子構造の詳細

金属酸化物光触媒の助触媒として Ni の酸化 物由来の助触媒を担持させることで光触媒 活性が高められる場合があることは良く知 られていた。しかし具体的に Ni がどのよう な役割を果たしているのかについては不明 な点が多かった。Ni は原子状態で、電子が (3d)⁸(4s)²配置である。酸化物中では 3d 軌道 に8個程度の電子が詰まっている状況で一部 に空きがある。周期表縦方向の Pt 5d、Pd 4d、 Ni 3d の順で電子エネルギーは低くなり横の 方向から Cu 3d、Ni 3d の順で高くなるため、 銅酸化物超伝導体など銅酸化物の電子構造 になじみ深い人であれば、Ni_3d は 0_2p と良 く混成することは直感的に予想できよう。こ のようなナイーブな推測からも Ni の影響は 大きいと考えられるが、ここでは、Ni を YVO』 の表面Yサイトと結晶内部のYサイトに置換 ドープした光触媒と水の不均一モデルを構 築し、ダイナミクスと電子構造についてシミ ュレーションし、Ni の役割に焦点を当て調査 した。

まず、表面露出した Ni イオンへの水分子の吸着(図3)のダイナミクスに関して、本研究で行ったシミュレーション時間領域(数ピコ秒)温度環境(室温)では、水分子が Ni イオンへの吸着の際、解離することはなく比較的安定な分子吸着を示すことが認められたが、同時に、吸着のみならず、Ni から離脱する様子も観測できた(図4)。 V サイトにおける強い解離吸着性とは対照的であった。

また、電子構造の特徴を見ると、Ni ドーピング無しの YVO4を含むシステムでは占有準位

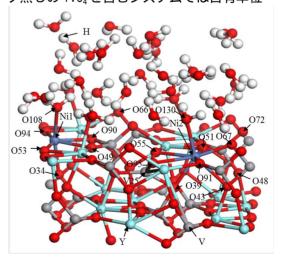


図3 300K、1気圧で平衡状態にある、Niをドープした YVO_4 光触媒と水の不均一系のスナップショット。青:Ni、他は図1と同様。

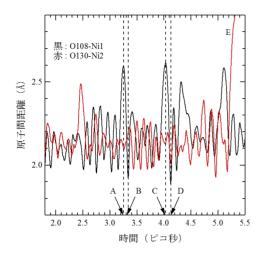


図4 300K、1気圧の平衡状態での、 表面露出Niと吸着水分子に属する0の 原子間距離の変化。原子ラベル数値 は図3参照。

の頂上付近は、0_{米触媒}_2p と 0_水_2p の成分で あり、非占有準位は V_3d 成分で構成される が、結晶表面の Y が Ni に置換されたシステ ムでは、占有準位の頂上付近には、0_{∞m/g}_2p と 0_{k} 2pに加えてNi_3d成分が混成し、また、 非占有準位は上記の V_3d 成分のバンド直下 に Ni 3d の空の軌道に由来する非占有状態が 出現することがわかった。また、占有準位の 頂上付近をさらに詳細に調べると、占有準位 から上方僅かに離れた(20~30meV)位置に非 占有準位が現れることも分かった(図5)。こ の準位は 0 _{光触媒}_2p と Ni_3d が強く混成し、 結晶に広く広がったホールであることが分 かった(浅いホール)。興味深いのは、結晶 内部に Ni がドープされた場合は、ホール準 位が非常に高い位置(~0.3eV)に現れてしま うことである(深いホール)。深いホールは

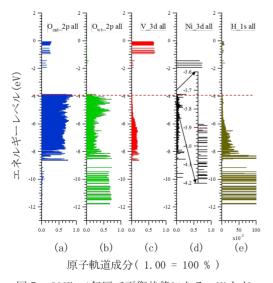


図5 300K、1気圧で平衡状態にある、NiをドープしたYVO4光触媒と水の不均一系の電子構造。図4、D点の瞬間。赤破線は占有最高準位。(a)図2同様、光触媒に属す0原子の2p成分、(b)水に属す0原子の2p成分、(c)V原子の3d成分、(d)Ni原子の3d成分で一部領域を拡大。(e)H原子の1s成分。

酸素欠損に起因して生じる余った電子を受 け取り結果n型化を防ぐことにはなるものの、 やはリシステムの酸化準位を高めてしまい、 酸化能力を抑制してしまうことに通じる。 しかし、表面ドープの Ni は浅いホールを形 成し、酸化準位を高めることなくn型化によ り酸化準位が高まることを防止し、かつ、Ni サイトからの分子の離脱のし易さが、酸素発 生に有利であり、また、Ni は一方で、励起電 子キャリアを分離し、水素発生に有利な状況 を作り出す。しかもこの役割は、結晶内部の Ni が担うことはできず、表面に露出した Ni でのみ可能になることが分かった。Ni は酸化 と還元の重要な部分で、いわば巧妙に二役を こなしていることが明らかになったわけで あるが、このように詳細なメカニズムは従来 の光触媒バルク結晶の電子構造のみを扱う 手法では到底うかがい知ることのできない ことである。実験でも、Ni 酸化物を担持させ た場合、純水を2:1の水素と酸素に完全分解 できるが、助触媒無しでは水素のみが発生し、 酸素は発生せず、また、助触媒がある場合の 水素生成速度は、無い場合の約 30 倍程度で あることも確認できた(雑誌論文)。

(3)酸化チタンと電解質の不均一系のダイナミクスと電子構造の詳細

YVO4と水の不均一系の研究を通じ、表面露出酸素へのプロトンの吸着構造が、つまりプロトンの作る静電場ポテンシャルが、その露素の 2p 電子のエネルギー位置に大きな影響を与え、解離吸着が特に酸素の生成速度を高めるために重要であることが理解できた。同様なことはプロトン以外の一般の金属陽イオンでも期待できるはずとの推測のもとに、酸化チタンと炭酸ナトリウムや硝酸ナトリウム水溶液の不均一系モデルを構築し、その全電子構造を調査した。

まず、酸化チタンと炭酸ナトリウム水溶液の 不均一系では、-Ti-O-H や -Ti-O-H2 構造の他、 表面露出した Ti に、炭酸基が安定に吸着し た状態 (-Ti-0-C(0)0-H 構造) が形成される ことが分かった。全系の電子構造の特徴とし て、占有準位の頂上周辺は光触媒表面の酸素 の 2p 成分があり、その下に炭酸基の酸素由 来の 2p 成分が位置し、その下に、解離吸着 した水の酸素の 2p 成分が位置していること が分かった。このような状況から、この系へ の光照射による酸素の生成は、解離吸着した 水酸基の酸素のみならず、炭酸基の酸素も寄 与している可能性が示唆された。実験してみ ると純水のみの場合、酸素生成量は極めて少 ないが、炭酸ナトリウム溶液による酸素生成 量は多かった。が、このことは、水の分解に 加え、炭酸基の酸素も酸化されて酸素の生成 に繋がっているとも考えられた。これはこれ までの炭酸塩は消費されないという報告と は一見異なる見解になる。ただ仮に炭酸塩の 酸素が消費されても、何らかの過程を経てす ぐに周囲の水分子から酸素元素の供給があ

れば、炭酸塩は消費されないことになるが、 その詳細は当研究においては未だ不明であ る。また、同様な調査を硝酸ナトリウム溶液 との不均一系で調べると、光触媒表面の酸素 の 2p 成分と、硝酸基の酸素由来の 2p 成分と、 解離吸着した水の酸素の 2p 成分とがほぼ同 様なエネルギー領域に混在することが分か った。これは光照射による酸素生成に極めて 有利な状況と言える。実際にシミュレーショ ンとほぼ同じ電解質濃度で実験してみると、 酸素の生成速度が、炭酸ナトリウム水溶液の 場合の数倍程度に達することが確認された。 不均一系の電子構造の考察から、これらの現 象を定性的に予言できることが確認できた。 しかしながら、現段階では電解質(特に陽イ オン)の役割について見通しの良い明快な直 感的イメージを必ずしも確立できたわけで はなく、今後の課題も多い(学会発表)。

(4)酸化タングステンと水の不均一系 酸化タングステンと水の不均一系について もそのダイナミクスと全電子構造を量子分 子動力学で同様にシミュレーションした。こ れにより明らかになった水分子の吸着特性 は、先の V や Ti への吸着よりはむしろ先の Ni への吸着の性質に近く、解離吸着性に特に 優れているわけではないことが判明した。し かしながらその系の最高占有準位周辺の電 子構造は先の YVO4 や TiO2 の系とは大きく異 なり、WO₃の02p成分と水分子の02p成分と が良く混じりあっており、水分子の 0 2p 成 分が強いことが分かった。この状況は水を光 触媒作用で酸化するためには好適な状況で ある。その本質的原因は、WOa結晶中の酸素イ オンが W⁶⁺イオンに隣接するため光触媒側の 0 2p バンドの位置が下に下がり、水分子の 0 2p バンドの位置に近づいたためと考えら れた。これらの結果を踏まえると、敢えて酸 化を促進するための助触媒を使用しなくて も、理論上は、水を効率よく酸化できる潜在 力を有すると判断できた。つまり、イオン結 合性金属酸化物であるWO。は勿論、YVO』やTiO。 同様にその表面で 0 _{光触媒}_2p 由来の表面準位 を形成するが、WO。を使った不均一系ではその 表面準位が必ずしも水を酸化するための障 害になっていない可能性があることがわか った。これは水の酸化を用途と考えた場合、 他の多くの金属酸化物にはあまり見受けれ れないメリットである。また、H-O-H 構造の 0_2p の電子を WO₃の光励起ホールが抜き取り 易いというシステムの全電子構造の特質を 考えると、酸化の対象を、水H-O-Hではなく、 R-O-H やその水溶液、R1-O-R2 などの分子に も広げやすいことが分かった(学会発表)。

(5) InVO₄と水の不均一系

バルク結晶の $BiVO_4$ 、 YVO_4 、や TiO_2 の局所密度近似レベルの理論電子構造と、それらの光触媒特性実験の結果を踏まえて $InVO_4$ の光触媒特性を単純に推測すると、 $InVO_4$ は紫外域に

活性があり、酸素を発生し易く、水素は発生 し難い可能性が高いと考えられたが、実際に は、可視域の光照射で水から水素を生成し (可視域 600nm まで) かつ、酸素を発生し ないという全く逆の結果が得られることが 分かっている。この原因は、上述の類推の根 拠に含まれていないことが実際のシステム にあるためと考えるのが最も妥当である。類 推過程で考慮されていない部分は、光触媒物 質の界面の電子構造への影響である。そこで、 InVO』と水の不均一系のダイナミクスと電子 構造についてもこれまで同様に調べた。その 結果、酸素が出にくい原因は表面露出する 0 2p が張る表面準位が酸化過程を妨げてい るために酸素が出にくくなっていること、ま た、光触媒表面に露出した In 周辺の 0 原子 配位構造の特質がシステムの非占有準位の 下端位置を下げ水素生成の可視域活性に寄 与していることがわかった(学会発表)。こ のことは、InVO』だけに限ったことではなく、 In を含む複合酸化物に可視域における活性 を与えるための一般的な指導原理として重 要な視点と考えられる。InVO₄の系では、表面 に露出する酸素の配位構造制御が、表面準位 の悪影響を防ぐためにも、システムを可視域 で活性化させるにも重要であることがわか り、また、どのような構造を構築すべきかの 設計指針も得られた。詳細は割愛するが、例 えば InTaO₄ 光触媒への応用も可能であるこ とが分かった。今後の課題は如何にその表面 構造を安定化し、より簡単に確実に製造する かということである。

(6)その他

概ね以上の結果を踏まえ、さらに様々な光触 媒特性の検証実験を行った。紙数の都合から 詳細は割愛せざるを得ないが、例えば、(5) の研究から可視応答が期待できるものとして、Zn や Sn を含む複合金属酸化物が考えられたが、助触媒付のそれら酸化物と空気希釈のイソプロピルアルコールガスの不均解が破認できた。また、(1)や(2)等の研究結果が確認できた。また、(1)や(2)等の研究結果から、一般に金属酸化物は原理的にプロトンへの電子供給効率が非常に悪いことが分か質の たため、その解決策として共有結合性物質の 利用を検討したところ、結果的に可視光照射 による効率の良い水素生成方法が見つかった(特願 2014-255821)。

本研究を通じ、局所密度近似に立脚した電子構造計算であっても、不均一系の全電子構造を検討するならば、表界面の電子構造への影響が考慮されるため、そのモデルに含まれる要素の電子構造位置をより正しく相対的に位置づけることができることになり、実用水準の確度で不均一システム設計が可能になると見込まれた。今日の計算技術の進歩の状況を考えれば実用的に十分応用できる見通しが得られたと考えられる。

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計2件)

Mitsutake Oshikiri, Jinhua Ye, Mauro Boero, "The Role of Ni-Based Cocatalyst in Inhomogeneous RVO₄ Photocatalyst Systems (R=Y, Gd)", The Journal of Physical Chemistry C, 査読有, Vol. 118, Issue 24, (2014), pp. 12845-12854, DOI: 10.1021/jp502099v

Mitsutake Oshikiri, Jinhua Ye, Mauro Boero, "Inhomogeneous RVO₄ Photocatalyst Systems (R=Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)", The Journal of Physical Chemistry C, 査読有, Vol. 118, Issue 16, (2014), pp. 8331-8341, DOI: 10.1021/jp410565e

[学会発表](計11件)

Mitsutake Oshikiri, "Water Molecule Dynamics on Metal Oxide Photocatalyst Surfaces and the Related Electronic Structures", World Congress and Expo on Materials Science & Polymer Engineering, 2015.11.28., Dubai, (United Arab Emirates), 招待講演

Mitsutake Oshikiri, "Electronic Structure Properties on Heterogeneous Photocatalytic Systems", EMN Photocatalysis Meeting 2015, 2015.11.22., Las Vegas, (United States of America), 招待講演

Mitsutake Oshikiri, "Theoretical Investigation on Heterogeneous Photocatalytic Systems Containing Metal Oxide and Aqueous Solution", 5th International Conference on Nanotek & Expo, 2015.11.18., San Antonio, (United States of America), 招待講演

<u>Mitsutake Oshikiri</u>, "Inhomogeneous photocatalytic system on TiO_2 in contact with aqueous sodium carbonate solution", Science and Applications of Thin Films, Con. & Exhibition 2014, 2014.09.17., Izmir, (Turkey), 一般講演

Mitsutake Oshikiri, Jinhua Ye, Boero Mauro, "Molecular Dynamics and Electronic Structure Properties on the Inhomogeneous YVO₄-Pt Photo-catalyst System in Contact with Aqueous Methanol Solution", The 28th

Conference of the European Colloid and Interface Society, 2014.09.08., Limassol, (Cyprus), 一般講演

Mitsutake Oshikiri, Jinhua Ye, Mauro Boero, "The Pt Ioaded YVO4 Photo-catalyst System in Contact with Liquid Water", The 12th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, 2013.11.07., Tsukuba International Congress Center (茨城県・つくば市), 一般講演

Mitsutake Oshikiri, Boero Mauro, "Electronic Structure Properties of the Inhomogeneous System Composed of a Ni Doped YVO₄ Photo-catalyst in Contact with Water". The 27th Conference of the European Colloid and Interface Society, 2013.09.02., Sofia, (Bulgaria), 一般講演

Mitsutake Oshikiri, "Tungsten oxide nano particle in bulk water", International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition 2013, 2013.09.05., Izmir,(Turkey), 一般講演 (他、依頼講演 3 件は割愛。)

〔産業財産権〕 出願状況(計1件)

名称:水素発生装置及び水素発生方法

発明者:押切光丈

権利者:国立研究開発法人物質・材料研究機

櫹

種類:特許

番号:特願 2014-255821

出願年月日:平成26年12月18日

国内外の別:国内

[その他]

ホームページ等

http://samurai.nims.go.jp/OSHIKIRI_Mitsutake-j.html

6.研究組織

(1)研究代表者

押切 光丈 (OSHIKIRI MITSUTAKE) 国立研究開発法人物質・材料研究機構・環 境再生材料ユニット・主幹研究員 研究者番号: 20354368

- (2)研究分担者 なし
- (3)連携研究者 なし