

(財)日産科学振興財団特定研究課題

(公益財団法人 日産財団)

「ハイブリッド薄膜光電極による太陽水素の製造」

最終研究成果報告書

研究従事期間：2008~2010 年度

2011年6月30日

目 次

第1章 特定研究課題の概要	3
1. 1. 研究の学術的・社会的意義	3
1. 2. 研究の概要	4
1. 3. 目標値	4
1. 4. 研究従事者と研究分担	5
第2章 研究成果	6
2. 1. 研究成果の全体概要	6
2. 2. 荒川担当の研究課題の成果	8
2. 3. 志智担当の研究課題の成果	18
2. 4. 押切担当の研究課題の成果	20

第1章 特定研究課題の概要

1. 1. 研究の社会的・学術的意義

地球温暖化問題がますます顕在化し、その抜本的な解決法の一つとして太陽光発電や風力発電に代表される再生可能エネルギー利用への期待が高まっている。しかしながら、電力は、その貯蔵技術の開発が不十分であり、貯蔵できるクリーンエネルギーとして無尽蔵の太陽光エネルギーと水から製造される太陽水素 (Solar Hydrogen) の開発が注目されている。

水素は燃料電池の燃料として環境を汚染しない質の高い次世代エネルギーとして注目されている。しかし、水素は二次エネルギーであり、化石エネルギーからの製造では地球温暖化問題解決への根本的な貢献にはならない。水素を太陽光エネルギーで、水から効率良く、直接製造する技術すなわち太陽水素を開発することができれば、クリーンエネルギー供給技術を通して人類の持続的発展に大きく貢献することができる。

このような背景の下、平成 17 年度の日産科学振興財団特定研究課題 (3 年) として「太陽光を用いた水の直接分解による水素製造の為の高性能光触媒の開発」が進められてきた。この特定研究課題においては、これまでの光触媒の水分解効率を一桁向上させた太陽光エネルギー変換効率 1% の水分解水素製造プロセスの開発を目的として広範な水分解光触媒反応システムの開発が行われた。しかしながら、経済性のある Solar Hydrogen 製造システムの実用化のためには最低 3% 程度、好ましくは 10% 程度の太陽光エネルギー変換効率を持つことが必要であると推定され、引き続き高性能な半導体光触媒材料と、それを用いた新規プロセスの開発が必要となっている。このような観点から、太陽光エネルギー変換効率 3% の水分解光触媒プロセスを開発するという挑戦的な目標を掲げる本研究は、その目標が達成されれば、Solar Hydrogen の実用化が視野に入ることになり、その社会的意義は大きい。

本研究の学術的意義は、酸素発生用薄膜光電極触媒と水素発生用薄膜光電極触媒を組み合わせた、新しい二段階錫分解薄膜光電極触媒プロセスの創成を試みるところにある。水素発生と酸素発生という異なる機能の薄膜をレドックスで連結し、両薄膜間に効率的な電子移動を行わせ、数% の高い効率の太陽光水分解プロセスを開発する試みは、今まで検討されたことがなく、本研究は先駆的、独創的な学術的意義を持つと考えられる。

本研究の学術的意義の第二は、可視光応答性、さらには太陽光応答性の優れた酸化物半導体材料の新たな創成にある。水の分解に最適なバンド構造 (価電子帯、伝導帯、バンドギャップ) を持つ酸化物半導体を、新たなバンドエンジニアリング指針を用いて合成することに挑戦することに学術的意義があると思われる。このような試みは、今までに検討されているが、必ずしも成功して

いるとは言いがたい。しかし、これまでの経験により、設計の為の知見・指針が年々蓄積され新たになっており、新規な設計指針をもとに太陽光照射下で高い効率を示す新しい酸化物半導体光触媒材料の開発の可能性は大きく、本研究でこれを実現する試みには高い学術的価値があると言えよう。

1. 2. 研究の概要

本研究では光触媒プロセスによる太陽水素 (Solar hydrogen) の実用化が視野に入る高い太陽光エネルギー変換効率を持つ薄膜光電極触媒プロセスの開発を目的とし、以下の内容を検討する。

1) ハイブリッド薄膜光電極触媒プロセスの開発

太陽光照射下で、水を酸化して酸素を効率よく発生できる酸化物半導体光電極触媒の開発と、それと組み合わせることにより太陽光照射下で水を効率よく発生できる色素増感光電極を開発し、これらを一体化させたハイブリッド薄膜光電極触媒プロセスを開発して太陽光による水の完全分解プロセスの太陽光エネルギー変換効率を3%以上にする。

(1) 酸素発生用酸化物半導体薄膜光電極触媒材料の開発と最適化

TiO₂、WO₃、BiVO₄、Fe₂O₃系酸化物半導体薄膜光電極触媒を多数合成し、その水分解効率を評価して、性能の高い薄膜光電極触媒を選出するとともに、その性能発現の由来を明らかにする。

(2) 水素発生用色素増感光電極の開発

酸素発生用酸化物半導体光電極触媒と組み合わせて使用するための水素発生用光電極として色素増感光電極を採用し、その最適な構造を有する色素増感光電極を作製する。

(3) 酸素および水素発生用光電極触媒の合体複合化技術の開発

上記(1)(2)で開発した二つの光電極触媒を一体化する合成技術を開発する。

(4) 合成した酸素発生用薄膜光電極触媒の構造決定

2) バンド構造が水分解に最適化された新規薄膜光電極触媒材料の開発

上記1)においては、TiO₂、WO₃、BiVO₄、Fe₂O₃系酸化物半導体を基本に、その性能向上を目的とした取り組みを行うが、2)においては、水の分解に最適なバンドギャップと価電子帯と伝導帯を有する新規な半導体材料の設計(バンドエンジニアリング)を行う。基本的な設計指針としては(i)結晶構造が同一なワイドバンドギャップ半導体とナロウバンドギャップ半導体を固溶することにより、水分解に最適なバンド構造を持つ半導体光触媒を合成する。(ii)紫外光により水分解が可能なワイドバンドギャップ半導体にドーピング処理を行い、可視光応答性水分解機

能を付与する。この二つの指針により開発を行う。

(1) 水の酸化に最適な価電子帯の形成

従来の酸化物半導体粉末の価電子帯は、水の酸化には深すぎる価電子帯を有している。そのため、エネルギーの高い短波長の光しか使用できない。そこで、酸化物半導体の価電子帯を構成する酸素と電子軌道の混成が可能な電子軌道を持つ元素の導入による新しい価電子帯形成による価電子帯の上昇(ポジティブシフト)を狙う。具体的にはBi、等の導入による最適化を試みる。

(2) 水の還元に必要な伝導帯の形成

水の参加はできても、水の還元ができない半導体粉末は、伝導帯の位置が水の還元準位に比べ低すぎるからである。そこで、水の還元準位より高い位置に伝導帯を構成すると考えられる元素を母体に導入して伝導帯の改質を行う。具体的には、Ta、Ti、V 原子の導入による最適化を試みる。

(3) 新規半導体材料合成の理論計算による支援研究

計算機化学により、水分解に最適な酸化物半導体材料を設計する為の支援研究を行う。

1. 3. 本研究の目標値

太陽光エネルギー変換効率3%以上の光電極触媒水分解プロセスを実現する。本目標値が達成されれば、太陽水素(Solar Hydrogen)製造の実用化が視野に入ることになる。

1. 4. 研究従事者と研究分担

(1) 荒川裕則 東京理科大学工学部工業化学科 教授
研究全体、総括

(2) 志智雄之 (株)日産アーク 研究部 チームリーダー
1) ハイブリッド薄膜光電極触媒プロセスの開発
(4) 合成した酸素発生用薄膜光電極触媒の構造決定

(3) 押切光丈 (独)物質・材料研究機構 環境・エネルギー材料部門
主幹研究員
2) バンド構造が水分解に最適化された新規薄膜光電極触媒材料の開発
(3) 新規半導体材料合成の理論計算による支援研究

第2章 研究成果

2. 1. 研究成果の概要

本研究の最終目的は太陽光エネルギー変換効率3%以上の光電極触媒水分解プロセスを構築することである。最適化されたWO₃酸化物半導体薄膜光電極と色素増感光電極を用いたタンデムセルを構成して、太陽光エネルギー変換効率3.1%~3.3%を得ることができ、目標は達成された。

ハイブリッド薄膜光電極触媒プロセスの開発(荒川担当)

WO₃はB. G. が2.7eVで470nmまでの太陽光の吸収が可能であり、水分解の理論光電流は5mA/cm²とされている。実際には光の吸収ロスや電子移動過程における抵抗ロス等があり、理論値に近い高い光電流を得ることは難しく、我々の今までの検討結果では、2mA/cm²程度であった。そこで、更なる高い光電流を得る試みとして、直径200nmから500nmのポリスチレン(PS)ビーズをテンプレートとして、より多孔質・高表面積を有するWO₃薄膜の合成と、光照射により生成した電荷の分離効率を上げるためのWO₃薄膜へ助触媒添加を併用した。その結果、PSビーズの添加により2.0mA/cm²の光電流が2.2mA/cm²と約10%向上した。さらにFe²⁺イオンの助触媒効果により2.2mA/cm²が2.5mA/cm²まで向上した。このWO₃光電極を用いたタンデムセル(図1)で太陽光エネルギー変換効率3.1%を達成した。さらにWO₃薄膜光電極触媒を最適化した結果太陽光エネルギー変換効率3.3%が得られた。図2参照。

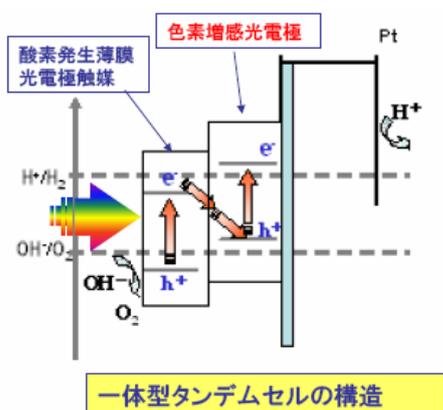


図1 タンデムセルの構造

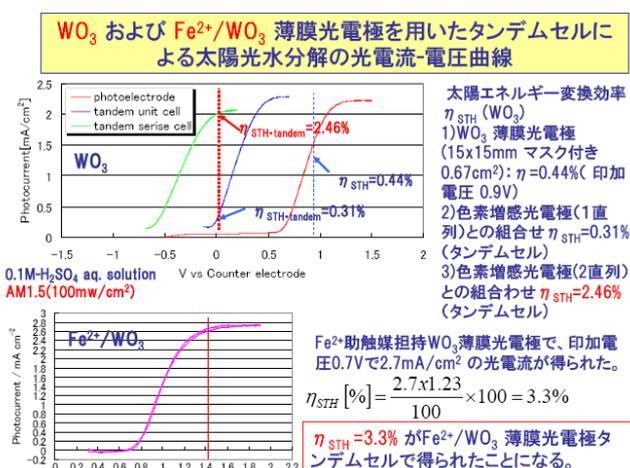


図2 WO₃薄膜光電極触媒を用いたタンデムセルの性能

バンド構造が最適化された新規薄膜光電極触媒材料の開発(荒川担当)

図3に示す二つの手法で新しい可視光応答性の半導体光触媒材料を開発した。同じ結晶構造を持つワイドバンドギャップ半導体とナロウバンドギャップ半導体の固溶体形成による新規可視光応答性の光触媒の開発においては、GdVO₄とBiVO₄の固溶体、CaMoO₄とBiVO₄の固溶体、ZnWO₄とBiVO₄の固溶体、NaTaO₃とBiFeO₃

の固溶体を開発した、いずれも犠牲試薬水溶液から可視光照射下で酸素を発生することに成功した。またドーピングによる可視光応答性の光触媒においては、TiO₂ナノロッド光触媒への Rh と Ta の共ドーピング、ワイドバンドギャップ半導体である NaTaO₃ に対する Cr と W の共ドーピングにより、犠牲試薬水溶液から可視光照射下で酸素または水素を発生することに成功した。しかし、純水の完全分解では活性は極めて低く、可視光で水が分解可能なバンド構造を持つにもかかわらず、純水の分解には活性が低いという大きな課題が浮上した。今後の解決すべき課題である。

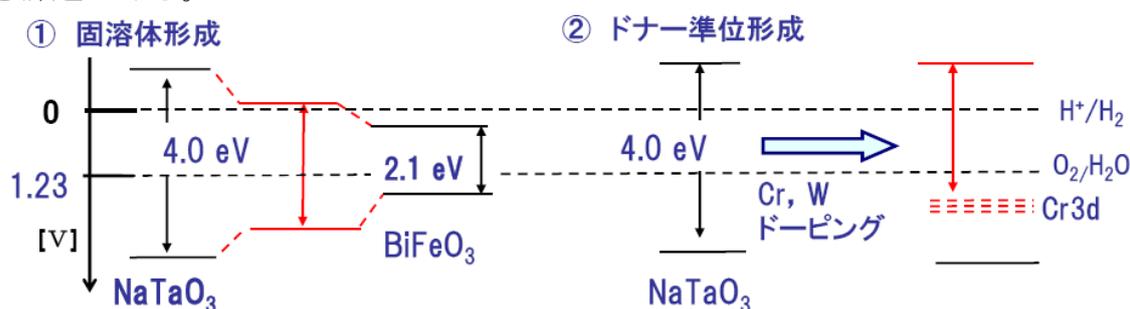


図3 可視光応答性新規光触媒材料の開発指針

新規半導体材料合成の理論計算による支援研究 (押切担当)

第一原理手法を用いて、効率の良い光触媒の具備すべき条件を明らかにした。すなわち、(i) 効率の良い水素発生触媒には、水分子の解離吸着が重要であること、例えば、触媒表面に露出した Ti、V は、その能力が高く、Bi や Y は解離吸着を起こさなかったこと、(ii) 水素発生用光電極としては、酸素六配位構造を有する +4 ~ +6 価の陽イオンを含む酸化物が適当であること、(iii) 吸着分子の HOMO 付近の波動関数と光触媒の表面準位を形成する波動関数とを強く混成させることが活性向上につながること、(iv) 水分解用光触媒物質の最適設計には光触媒と水分子が混在する系の電子構造を検討することが重要であることが明らかとなった。

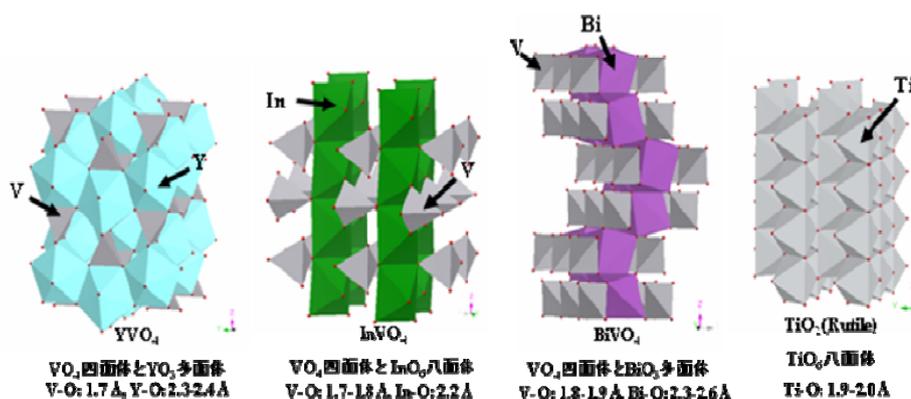


図4 理論計算に使用した光触媒材料の結晶構造

2. 2. 荒川担当の研究課題の成果

2. 2. 1. ハイブリッド薄膜光電極触媒の開発

タンデムセルの酸素発生用光触媒電極材料として WO_3 、チタニアナノロッド (TNR) (ルチル構造)、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ について最適化を行った。

2. 2. 1. 1. 高性能 WO_3 薄膜光電極触媒の開発

今までの検討で、 Na_2WO_4 をイオン交換して生成した H_2WO_4 をペースト化して、それをドクターブレード法で FTO ガラス基板に塗布、焼成した WO_3 薄膜を 12 層積層した WO_3 薄膜光電極触媒で水分解光電流 $2\text{mA}/\text{cm}^2$ を得ることができていた。そこで、この性能をさらに向上させるため、細孔のテンプレート剤としてポリスチレン (PS) ビーズを H_2WO_4 ペーストに混合したペーストで WO_3 薄膜の高表面積・大細孔化をねらい、それによる WO_3 薄膜表面での正孔と OH^- の反応促進を試みた。その結果、図 5 に示すように水分解光電流が $2\text{mA}/\text{cm}^2$ から $2.2\text{mA}/\text{cm}^2$ まで、約 10% 向上した。さらに、図 6 に示すように光吸収後の電荷分離を促進させる為 WO_3 薄膜上に電子トラップ剤としての助触媒の添加効果を検討した。その結果、Pt や Fe^{2+} イオンによる WO_3 薄膜の表面修飾により、水分解光電流が $2.2\text{mA}/\text{cm}^2$ から $2.5\text{mA}/\text{cm}^2$ まで向上した。さらに、薄膜の積層条件や焼成条件を最適化した結果、 $2.7\text{mA}/\text{cm}^2$ の水分解光電流を得ることができた。これらの WO_3 薄膜光電極と Balck dye と N719 色素を用いた色素増感光電極からなるタンデムセルにおいて水分解の太陽光エネルギー変換効率 3.1%~3.3% を達成した。

PS積層電極の活性評価

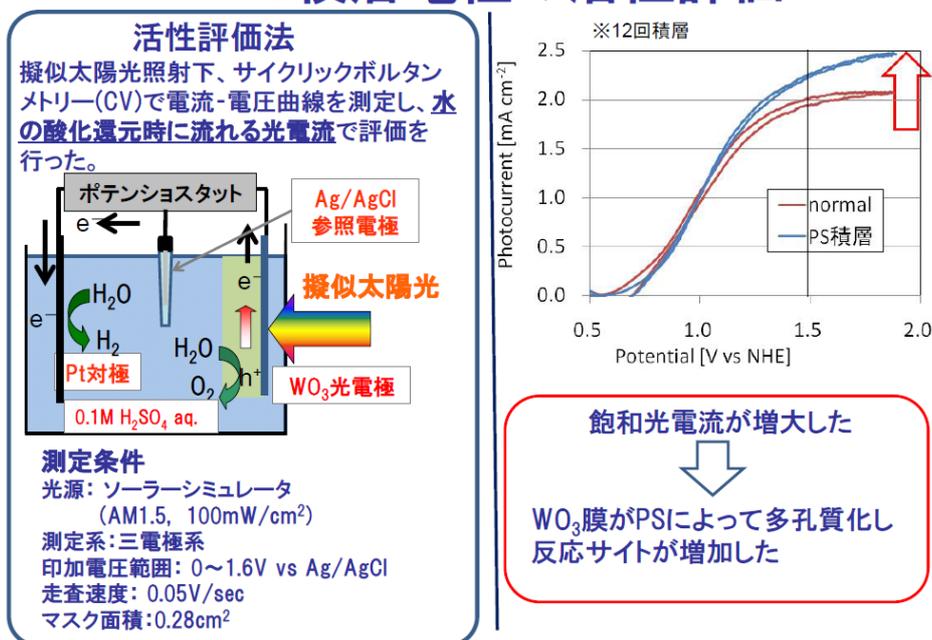


図 5 WO_3 薄膜光電極触媒に対するポリスチレン (PS) ビーズ添加効果

助触媒担持効果の詳細検討

12回積層したPS積層WO₃電極について以下の助触媒を担持してその効果を検討した。

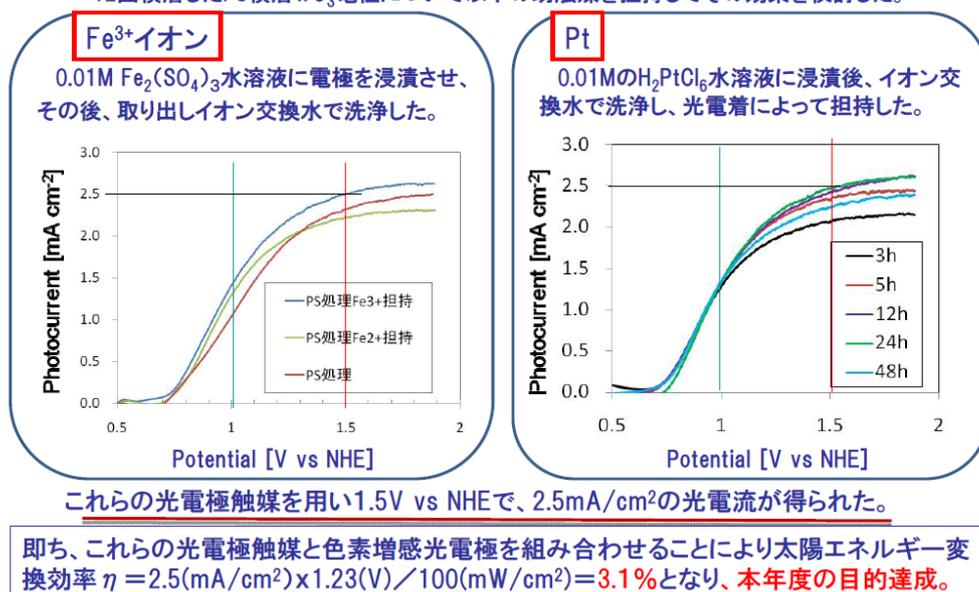


図6 WO₃薄膜光電極触媒に対する助触媒効果

2. 2. 1. 2. 高性能チタニアナノロッド (TNR) 薄膜光電極触媒の開発

メソポーラス TiO₂ 薄膜光電極は紫外光応答性ではあるが、太陽光水分解可能な光電極である。我々は、今までに、アナターズ TiO₂ ナノ粒子をペースト化し、FTO ガラス基板に塗布・焼成した積層膜を用いて、水分解光電流 0.2mA/cm² を得ている。最近、FTO ガラス基板上にルチル TiO₂ ナノロッドを成長させることができるとの報告があったので、この方法により作製したチタニアナノロッド薄膜光電極触媒の水分解性能を検討した。TNR は、チタンブトキシドと塩酸を含む水溶液に FTO 基板を入れ、テフロンチューブ内筒型のオートクレーブで水熱合成して作製される。

水熱合成条件により生成する TNR の形態は異なってくるが、典型的な水熱条件 (180℃、3 時間、チタンブトキシド : 50mM、HCl:5.5M) では、四角状の柱状ロッドが約 2μm の長さで生成した。光吸収端は 420nm で、XRD による結晶構造解析からルチル型 TiO₂ であることが確認できた。また結晶面として、(101)面と(002)面の成長が、従来のルチル粉末に比べて著しかった。図7に TNR 光触媒電極の Uv-vis スペクトル、XRD パターン、SEM 像を示す。

水分解特性については、TNR 光電極触媒の調製条件により活性が大きく変化した。すなわち、水熱合成条件での HCl の濃度が性能を大きく支配することがわかった。図8に示すように HCl 濃度が 5 ~ 6 M の時、1.5V 印加電圧下で水分解光電流が

TiO₂ TNR光電極触媒のキャラクタリゼーション

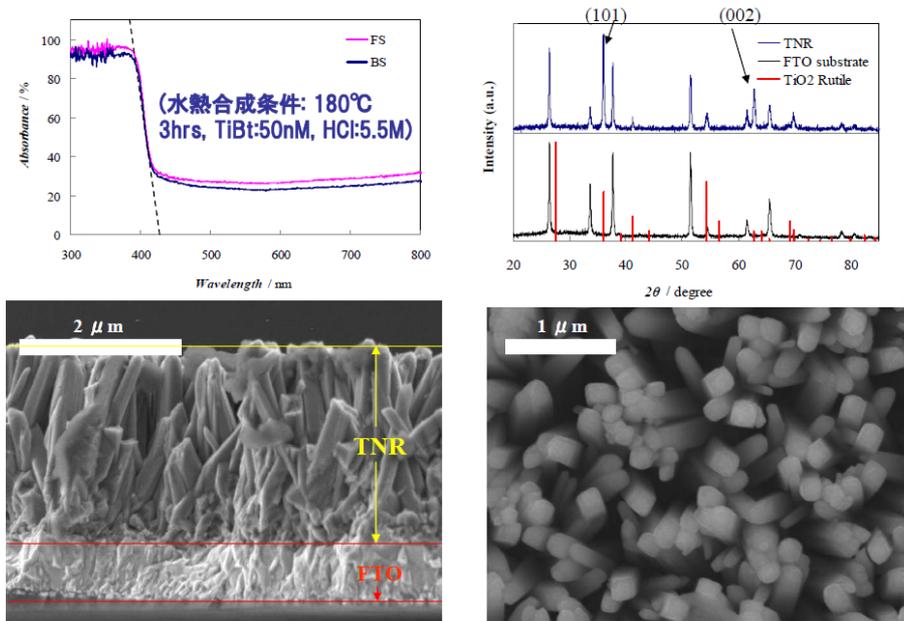


図7 TNR 光触媒電極の Uv-vis スペクトル、XRD パターン、SEM 像

水熱合成条件(HCl濃度)が水分解特性に及ぼす影響

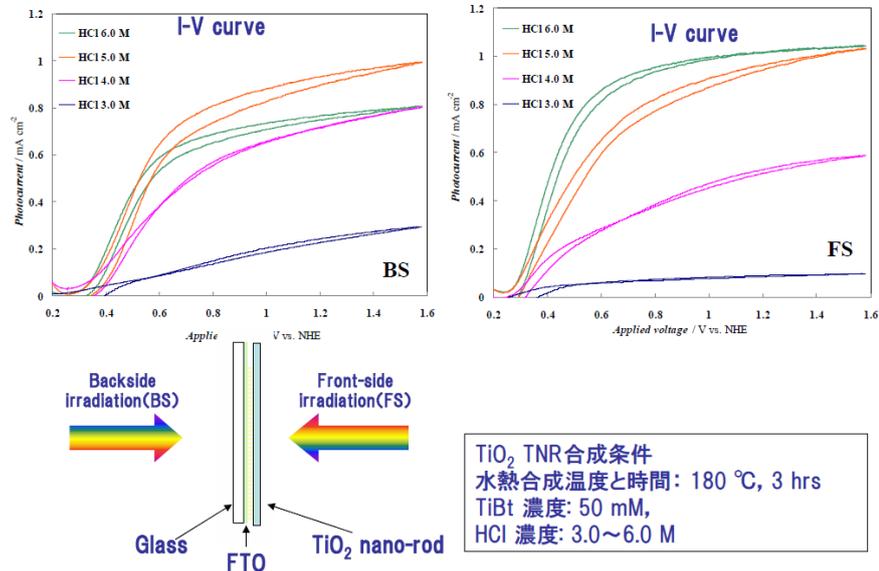


図8 TNR 調製時における HCl の添加量が TNR 光触媒活性に及ぼす影響

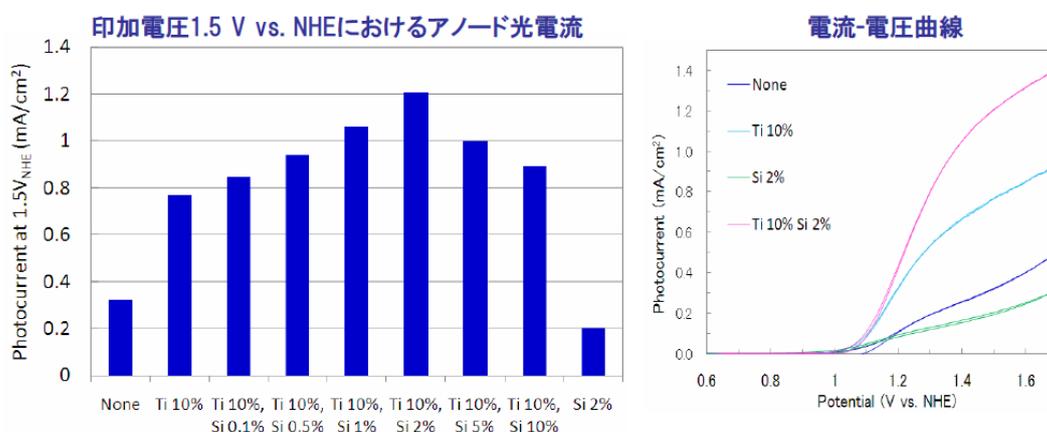
1mA/cm² 以上を得ることができる。従来では 0.2mA/cm² 程度の光電流しか得られないのに比べ、大きな光電流が得られた。この条件下で作製した TNR は図に示すような TNR が密集したのではなく、ロッド間に十分な空隙があるものであ

った。一方、活性の悪い TNR は密集して成長しており、ロッド間の空隙は非常に少なかった。おそらく、光励起により生成した正孔と OH⁻との反応しやすさが反応を制御したものと考えられる。またナノロッド特有の一次元電導性が水分解光電流の増大に貢献したものと考えられる。この TNR 光電極触媒と色素増感光電極を組み合わせたタンデムセルで水分解の太陽エネルギー変換効率 1.4%が得られた。この効率は、今まで報告されている性能の中で最高のものである。

2. 2. 1. 3. 高性能 α -Fe₂O₃ 薄膜光電極触媒の開発

酸化鉄 α -Fe₂O₃ (ヘマタイト) は、安価で資源的にも無尽蔵かつ安全であり、可視光を 560nm まで吸収できる光電極材料としては魅力的な材料である。理論的には水分解光電流として 12mA/cm²を得ることができるが、実際には電荷移動の距離(拡散長)が 10nm 程度と極めて短い為、大きな高電流を得ることは難しい。しかし、我々は α -Fe₂O₃ (ヘマタイト) 光電極の活性向上の可能性を検討してきた。Fe(NO₃)₃ のエタノール溶液の FTO 基板上にスピコート後、焼成して生成する、 α -Fe₂O₃ (ヘマタイト) 光電極の水分解活性はわずかに 0.3mA/cm²であった。しかし、添加物としてチタンアルコキシドを用いると、水分解光電流が 0.8mA/cm² 近くまで向上することを見出した。さらにシリコンアルコキシドを

TiとSiの共添加 α -Fe₂O₃ 薄膜光電極触媒の電流-電圧曲線



- ・ Tiのみの添加によってアノード光電流向上する(0.32 ⇒ 0.77 mA/cm²)。
- ・ Siのみの添加ではアノード光電流は減少する(0.32 ⇒ 0.20 mA/cm²)。
- ・ TiとSiを共添加することでアノード光電流が更に向上。
- ・ Ti 10%, Si 2%で最大のアノード光電流が得られ、1.2 mA/cm²(1.5V_{NHE})を得た。

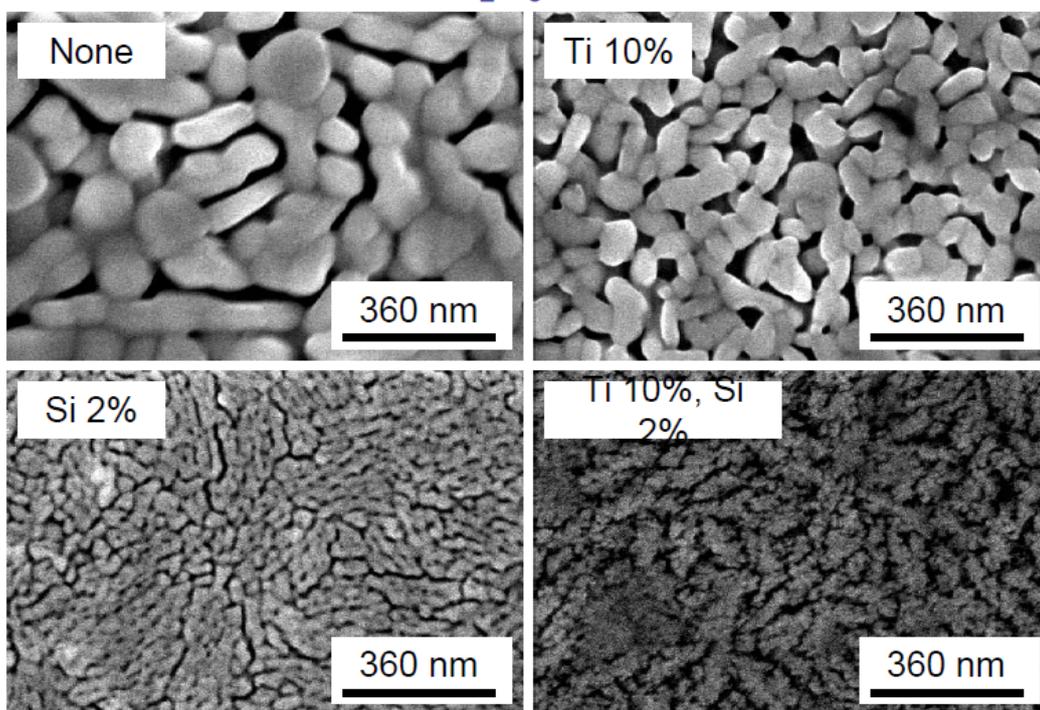
図9 α -Fe₂O₃ (ヘマタイト) 光電極触媒に対する Ti や Si の添加効果

共添加することにより水分解光電流は 1.2mA/cm² まで向上することを見出した。これらの結果を図9に示す。添加物の役割を検討した結果、Ti 添加により α

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ヘマタイト) の電子密度が大幅に増加することが Mott-Schottky プロットにより明らかとなった。また SEM 像からは Si 添加により $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ヘマタイト) が極微細化されていることが明らかになった。SEM 像を図 10 に示す。

すなわち Ti と Si の共添加により $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ヘマタイト) の電子電導性 (拡散長) の増大と高表面積化による反応促進がもたらされた結果と考えられる。Ti と Si 共添加 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ヘマタイト) 薄膜光電極と色素増感光電極を用いたタンデムセルで、太陽光エネルギー変換効率 1.5% で水を分解することができた。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ヘマタイト) 光触媒による水分解効率としては、非常に高い値である。

TiとSiの共添加 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 薄膜光電極触媒のSEM像



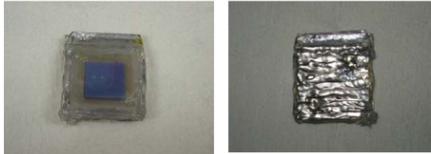
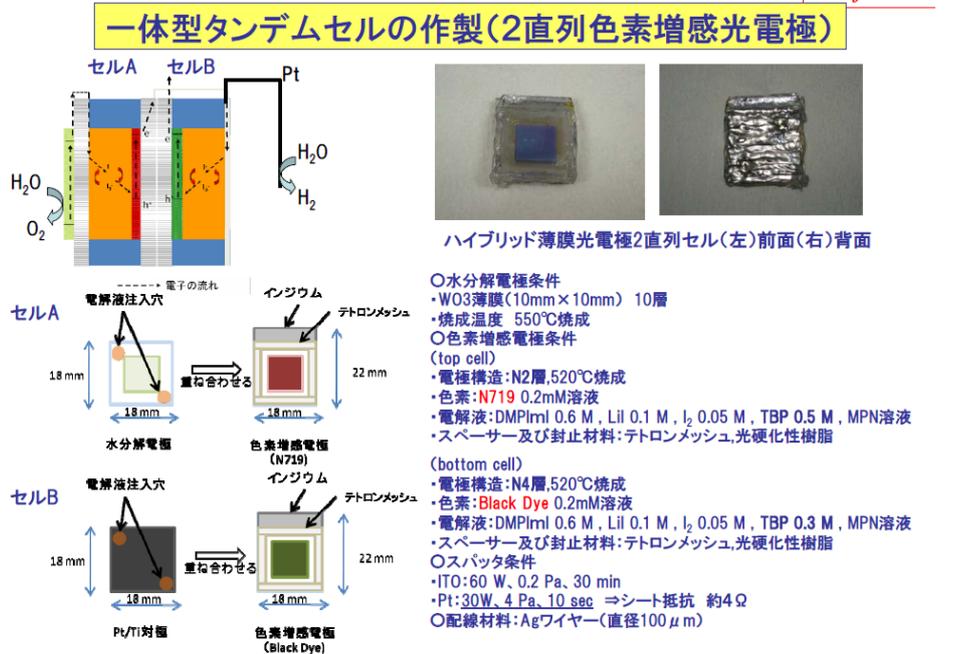
- ・ Siの添加によって表面が著しく微細化する。
⇒ 光生成したホールが電解液界面まで拡散する距離を短くする

図 10 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ヘマタイト) 光触媒電極に Ti や Si を添加した場合の SEM 像

2. 2. 1. 4. 一体化タンデムセルの作製

水分解による酸素発生用の酸化物半導体薄膜光電極触媒と水素発生用の Pt 線を接続した色素増感光電極から構成されるタンデムセルには分離型と一体型がある。分離型は作製が簡単で、両極を接続するだけでよいが、操作性が悪い。一体型は操作性に優れ、水溶液中に挿入するだけで水分解反応が可能であるが作製が難しい。そこで一体型タンデムセルの将来的な発展を期待して、一体型

タンデムセルの作製に取り組んだ。図 11 は、 WO_3 光電極を対象とした 2 直列色素増感光電極を用いた一体型タンデムセルの構造、作製法、写真である。このタンデムセルを用いて行った太陽光水分解の太陽光エネルギー変換効率は 1.9% となり、一体型タンデムセルが良く機能することが明らかとなった。



ハイブリッド薄膜光電極2直列セル(左)前面(右)背面

一体型タンデムセルを用いた太陽光水分解性能の評価(WO₃薄膜光電極)

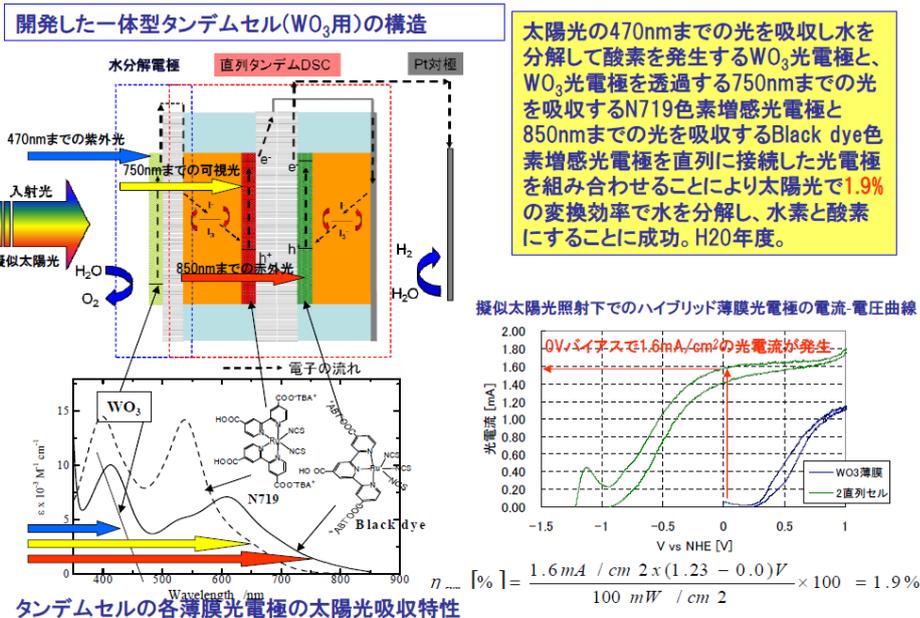


図 11 一体型タンデムセルの構造、作製法、写真

2. 2. 2. バンド構造が最適化された新規薄膜光電極材料の開発

2. 2. 1. では太陽光の 50%を占める可視光を利用できる酸化物として TiO_2 (ルチル)、 WO_3 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を用いた薄膜光電極による水分解の性能向上について検討してきた。しかしながら、可視光照射下で水を分解できる能力を持つ酸化物半導体光触媒の種類はまだ少ない。そこで、新しい可視光応答性の触媒材料の開発が重要となってくる。ここでは、図 12 に示す、二つのアプローチ (手法) により新規触媒材料の開発を行った。一つは、同じ結晶構造を持つワイドバンドギャップ半導体とナロウバンドギャップ半導体の固溶体形成による新規可視光応答性の光触媒の開発である。この手法では、 GdVO_4 と BiVO_4 の固溶体、 CaMO_4 と BiVO_4 の固溶体、 ZnWO_4 と BiVO_4 の固溶体、 NaTaO_3 と BiFeO_3 の固溶体を開発した。もう一つは、ドーピングによる可視光応答性の光触媒の開発である。この手法では、 TiO_2 ナノロッド光触媒への Rh と Ta の共ドーピング、ワイドバンドギャップ半導体である NaTaO_3 に対する Cr と W の共ドーピングにより、新規光触媒材料を開発した。ここでは、 NaTaO_3 を母材として可視光応答性光触媒を開発した例について紹介する。

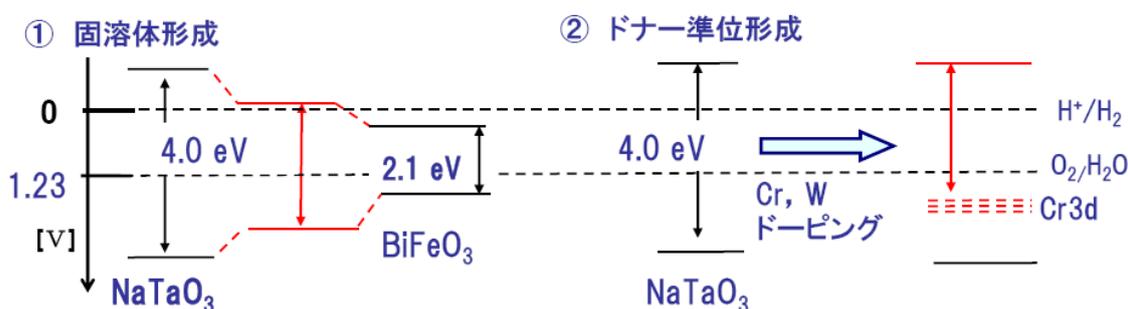


図 12 新しい可視光応答性の触媒材料の開発の手法

2. 2. 2. 1. 固溶体形成による可視光応答性新規触媒材料の開発

NaTaO_3 はバンドギャップが 4.0eV のワイドバンド型半導体光触媒で、紫外光照射下で水の完全分解に優れた性能を示す。結晶構造はペロブスカイト構造である。一方、 BiFeO_3 もペロブスカイト構造を持つ半導体光触媒でバンドギャップが 2.1eV のナロウバンドギャップ半導体である。 BiFeO_3 は水からの酸素発生能力は持つが、水素を発生するの力は無い。そこで、同じペロブスカイト構造を持つ NaTaO_3 と BiFeO_3 を固溶化させて、バンドギャップが中間程度で水素も酸素も発生できるバンド構造を持つ新規材料の合成を試みた。図 13 は、作製した種々の組成比をもつ新規固溶体半導体の UV-vis スペクトルである。X の値が大きくなるにつれて半導体光吸収端がレッドシフトし、可視光応答性になることが明らかである。結晶構造解析からも、X の値が大きくなるにつれて、格子定数 a、

b、c が長くなることが確認され、ペロブスカイト構造を維持していることが明らかとなった。新規の可視光応答型半導体光触媒材料が合成できたことになる。図 14 に犠牲試薬水溶液からの酸素発生についての波長依存性と X 依存性を示す。X=0.1 で可視光照射下での水分解酸素発生が最大になることが明らかとなった。しかし、犠牲試薬水溶液からの水素発生は観察できず、新規可視光応答性半導体光触媒の伝導帯が水の還元電位より正に位置することが推定された。DFT 計算や Mott-schottky プロットによるフラットバンド (n 型半導体の場合は伝導帯はフラットバンドのすぐ下にある。) の測定や、XPS による価電子帯の測定から図 15 のようなバンド構造が推定できた。可視光応答性の新半導体光触媒の合成に成功したものの、水素の発生には低すぎる伝導帯を持つ光触媒しか合成できなかった。

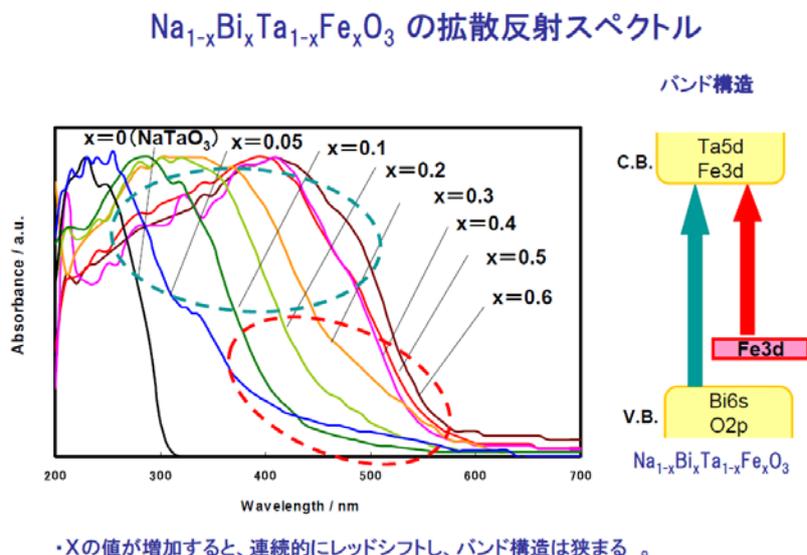


図 13 種々の組成比をもつ新規固溶体半導体の UV-vis スペクトル

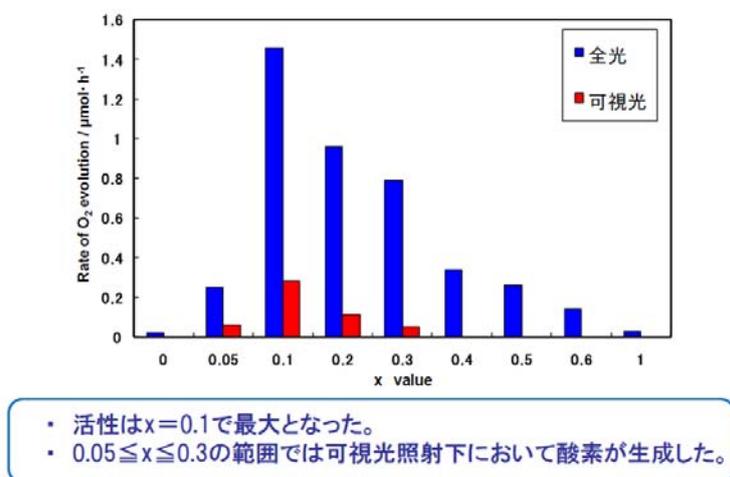


図 14 新規光触媒材料の酸素発生活性の波長と X に対する依存性

Na_{1-x}Bi_xTa_{1-x}Fe_xO₃のバンド構造

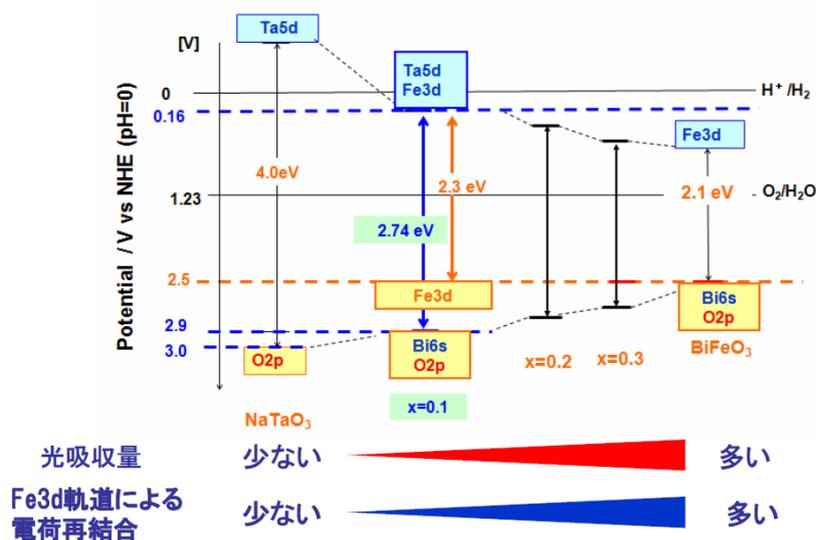


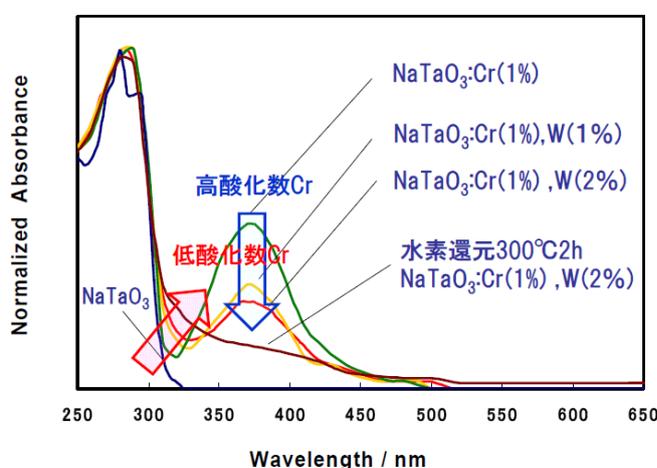
図 15 新規合成可視光応答性光触媒 Na_{1-x}Bi_xTa_{1-x}Fe_xO₃ の想定バンド構造

2. 2. 2. 2. NaTaO₃ の Cr と W の共ドーピングによる可視光応答型半導体光触媒の開発

NaTaO₃はワイドバンドギャップ半導体光触媒であるものの、水の紫外光分解では優れた性能を示す。そこで、NaTaO₃にCr³⁺イオンをドーピングさせてバンドギャップ間にCr³⁺による中間バンドを形成させ、その中間バンドから伝導帯の励起により、可視光応答性を付与させようという試みである。Crイオンは+3価の他に、+6価の高原子価状態を取ることもある。+6価の高原子価状態ではd軌道に電子が存在しないことになり、伝導帯への遷移が不可能となる。従って、Cr⁶⁺の生成を抑制しつつTa⁵⁺との荷電を合わせる為にW⁶⁺をCr³⁺イオンとともに共ドーピングさせた。図16にCrのドーピング量を1wt%に固定して、Wのドーピング量を変化させた光触媒のUV-visスペクトルを示す。Wのドーピング量が増加するにつれて、370nmをピークとする吸収が減少し、逆に330nm付近の吸収が増加した。370nm付近の吸収がCr⁶⁺による吸収であり、330nm付近の吸収がCr³⁺に帰属される吸収と考えられる。これらの光触媒を用いて犠牲試薬水溶液からの酸素、水素の発生を示したものが図17である。Wの共ドーピング量が増加するにつれて酸素、水素発生とも増加することが明らかとなりCr(1%)–W(2%)共ドーピングNaTaO₃光触媒により可視光照射下で、犠牲試薬水溶液から酸素、水素を可能にする新しい可視光応答性光触媒の開発に成功した。図18に想定される可視光応答性の新規光触媒のバンド構造と各波長における水分解の量子収率（アクションスペク

トル) を示す。Cr3d 軌道から Ta5d 軌道への遷移により光触媒反応が進行する。この新規可視光応答性光触媒を用いて、純水の光触媒反応を試みたが、活性はかなり低かった。水を分解できる基本的なバンド構造を持つにもかかわらず、純水の分解が進行しないことは、犠牲試薬水溶液からの酸素・水素発生と、純水からの酸素・水素発生には反応に必要なとされるドライビング・フォースが異なるためと推察されたが、この問題が新規可視光応答性光触媒の開発には、避けて通れない解決すべき問題と考えられる。

NaTaO₃:Cr, Wの拡散反射スペクトル



-Crをドーピングすると可視光領域にまで及ぶ新たな吸収があらわれた。

図 16 Cr と W を共ドーピングした NaTaO₃ 粉末光触媒の UV-vis スペクトル

NaTaO₃:Cr, Wの可視光照射下における触媒活性

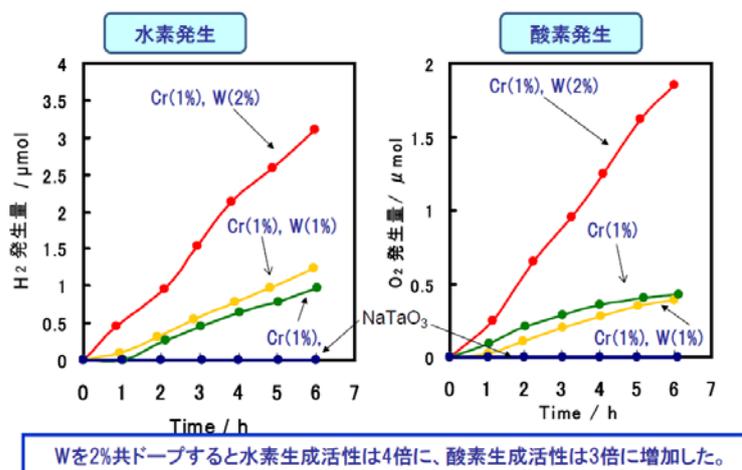


図 17 Cr と W を共ドーピングした NaTaO₃ 粉末光触媒の可視光照射下の触媒活性

NaTaO₃:Cr(1%),W(2%)の波長依存性とバンド構造

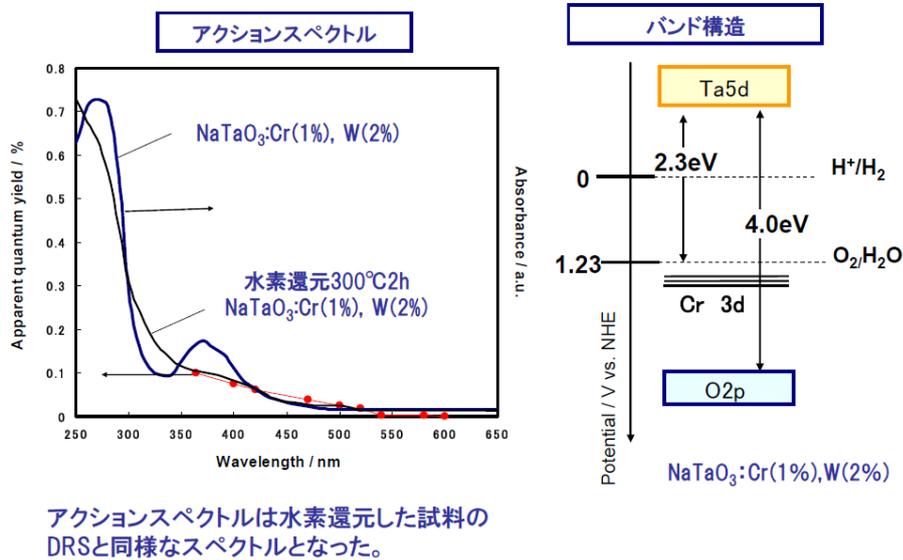


図 18 可視光応答性の新規光触媒の想定バンド構造と水分解の量子収率

2. 3. 志智担当の研究課題の成果

志智は、新しく作製された可視光応答性酸化半導体薄膜光電極触媒である Gd_{0.3}Bi_{0.7}VO₄ の構造決定を担当した。Gd_{0.3}Bi_{0.7}VO₄ はジルコネタラゴナル構造の GdVO₄ とシーライトモノクリニック構造の BiVO₄ を固溶させて作製した新規半導体薄膜光触媒であり、380nm より長い光で水を分解することができる。薄膜光電極触媒は膜厚が 1 μm 程度と薄く、通常の XRD では構造解析ができない。そこで入射 X 線分析法 (GIXA 法) により薄膜の構造解析を行った。構造解析した光触媒は、錯体重合法 (MOD 法) と高分子錯体法 (PC 法) で作製した GdVO₄、Gd_{0.3}Bi_{0.7}VO₄、BiVO₄ の 6 サンプルである。これらの GIXA パターンを図 19 に示す。これらの結果から MOD 法や PC 法で作製したサンプルとも GdVO₄ はジルコネタラゴナル構造、Gd_{0.3}Bi_{0.7}VO₄ は同じくジルコネタラゴナル構造、BiVO₄ はシーライトモノクリニック構造を有していることが明らかとなった。Gd 骨格に Bi を 0.7 の割合で入れても GdVO₄ の基本構造であるジルコネタラゴナル構造を保持していることが明らかとなった。ただし、少量のシーライトモノクリニック構造の Gd_{0.3}Bi_{0.7}VO₄ も存在することが明らかとなった。また図 20 より固溶体の格子定数 C 軸方向に、GdVO₄ に比べ 0.13~0.14 オングストローム伸びて、構造のひずみがあり、これが水分解光触媒活性向上させているものと考えられた。また粒子径 GdVO₄ よりも、大きく 50~70nm 程度であることも明らかとなった。

超薄膜光電極触媒の斜入射X線分析法 (Grazing Incidence X-ray Analysis: GIXA)による構造解析

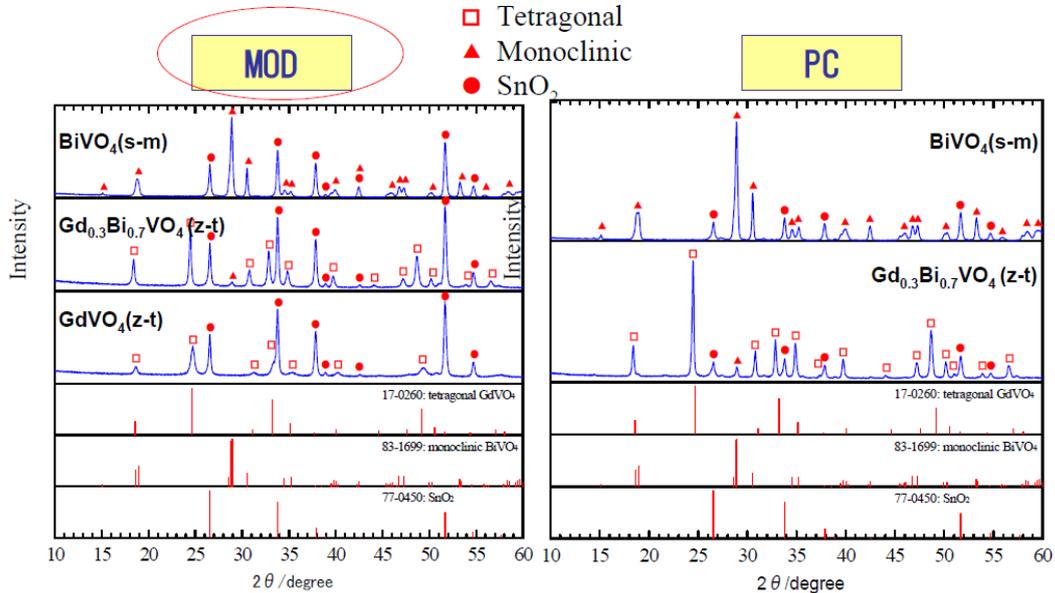


図 19 GdVO₄、Gd_{0.3}Bi_{0.7}VO₄、BiVO₄ の GIXA パターン

GIXAから求めた薄膜の結晶系と結晶子系

Table.5-2 Identified crystal phase of Gd_{1-x}Bi_xVO₄ thin films.

FTO/BiVO ₄	PC	monoclinic BiVO ₄
FTO/Gd _{0.3} Bi _{0.7} VO ₄	PC	tetragonal (Gd, Bi)VO ₄ , monoclinic (Gd, Bi)VO ₄ *
FTO/BiVO ₄	MOD	monoclinic BiVO ₄
FTO/Gd _{0.3} Bi _{0.7} VO ₄	MOD	tetragonal (Gd, Bi)VO ₄ , monoclinic (Gd, Bi)VO ₄ *
FTO/GdVO ₄	MOD	tetragonal GdVO ₄

*) Minor constituent

Table.5-3 Lattice constant of Tetragonal crystal system

photocatalyst	crystal system	diffraction plane	diffraction angle(°)	lattice spacing (nm)	lattice constant (nm)	
					a	c
FTO/Gd _{0.3} Bi _{0.7} VO ₄	PC	2 0 0	24.47	0.3634	0.727	0.644
			3 1 2			
FTO/Gd _{0.3} Bi _{0.7} VO ₄	MOD	2 0 0	24.47	0.3635	0.727	0.643
			3 1 2			
FTO/GdVO ₄	MOD	2 0 0	24.72	0.3599	0.720	0.630
			3 1 2			

Table.5-4 The size of crystal.

photocatalyst	crystal system	hkl	2θ (°)	half band width (°)	half band width of apparatus (°)	half band width after correction (°)	Crystal size (nm)	
								FTO/BiVO ₄
FTO/Gd _{0.3} Bi _{0.7} VO ₄	PC	tetragonal (Gd, Bi)VO ₄	2 0 0	24.47	0.19	0.15	0.12	70
FTO/BiVO ₄	MOD	monoclinic BiVO ₄	0 4 0	30.53	0.18	0.15	0.10	81
FTO/Gd _{0.3} Bi _{0.7} VO ₄	MOD	tetragonal (Gd, Bi)VO ₄	2 0 0	24.47	0.22	0.15	0.16	51
FTO/GdVO ₄	MOD	tetragonal GdVO ₄	2 0 0	24.72	0.41	0.15	0.38	21

図 20 調製した薄膜光電極触媒の結晶構造データと薄膜構成する粒子径データ

2. 4. 押切担当の研究課題の成果

2. 4. 1. 押切担当の研究課題と目標

本研究課題、「ハイブリッド薄膜光電極触媒による太陽水素の製造」における、バンド構造が最適化された新規薄膜光電極触媒材料の開発において、押切は、計算機化学による理論的側面から新規半導体材料開発の支援を行うことを目的としている。具体的には、Bi、Ti、V 原子等を含む金属酸化物光触媒に関して、水分解に最適なバンドギャップ、価電子帯、伝導帯を構築するための基礎的検討を行った。本研究では、まず当該金属酸化物の結晶構造とバルクの電子構造に関して検討することから始め、次にそれらの薄膜における表面原子配列の特徴等を検討し、光触媒表面への水分子の吸着のメカニズム、また、吸着構造や吸着時の全系の電子構造などの検討を行い、見通しの良い材料設計手法の提案を試みた。

2. 4. 2. 研究成果

2. 4. 2. 1. バルク結晶構造と電子構造について

ここでは、既の実験的に水分解能力があることが確認されている金属酸化物光触媒に注目し、その結晶構造、理論的に得られたその電子構造、実験で得られている光触媒特性の三者の関連を検討し、電子構造最適化の糸口をつかもうと試みた。具体的には、Vを含む複合金属酸化物を例として取り上げ、結晶構造、電子構造、光触媒特性の相関関係を理解することを目指した。Vを含む複合金属酸化物で、 YVO_4 、 $BiVO_4$ 、 $InVO_4$ は、組成は同一であるものの（但し、結晶構造は互いに異なる。）、照射による水分解に関しては、順に、紫外域で水素と酸素の両方を発生、紫外光および一部可視光域で酸素のみ発生、紫外光および一部可視光域で水素のみ発生という、対照的な光触媒特性を示す。したがって、その電子構造の特徴を検討することは興味深く、その特徴を知ることにより、水分解に最適なバンドギャップ、価電子帯、あるいは伝導帯を構築するための重要なヒントが得られる可能性がある。 YVO_4 の結晶は、酸素 8 配位の YO_8 多面体と酸素 4 配位の VO_4 四面体で構成され、 $BiVO_4$ の結晶は酸素 8 配位の BiO_8 多面体と酸素 4 配位の VO_4 四面体、 $InVO_4$ 結晶は酸素 6 配位の InO_6 八面体と酸素 4 配位の VO_4 四面体で構成されている。よく知られている酸化チタン (TiO_2) はルチル構造でもアナターゼ構造でも酸素 6 配位の TiO_6 八面体のみで構成され、稜線を共有する形で連なっている (図21 参照)。局所密度近似汎関数 (DF T-LDA) 法による第一原理計算でそれぞれのバルク状態での電子構造を調べると、 YVO_4 、 $BiVO_4$ 、 $InVO_4$ それぞれの価電子帯の頂上はすべて主に酸素の 2 p 軌道成分で構成され、伝導帯の底はすべて主にVの 3 d 軌道成分で構成されていることがわかった。しかしながらより詳細に調べると、 $BiVO_4$ の価電子帯頂上にはBiの 6 s 軌道成分が

2割ほどあり、 InVO_4 の伝導帯底部ではInの5 s 軌道成分が2割程度あることが分かった。

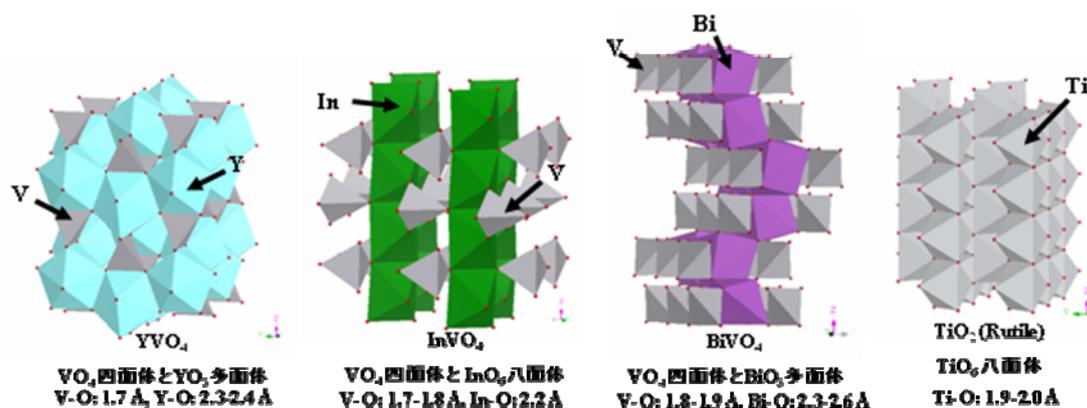


図 21 本研究に関連する光触媒の結晶構造の例

BiVO_4 の結晶には、 BiO_5 多面体が VO_4 四面体で隔てられることなく連なる構造が存在するため、酸素の2 p 軌道と Bi の6 s 軌道の混成成分の接続性は良く、この成分の価電子帯上部への寄与が大きいことは、ホールキャリアの移動度を高める方向に作用すると推測され、水分子の酸化、すなわち酸素発生に有利であると推測される。一方、 InVO_4 結晶には、酸素6配位の InO_6 八面体が一直線に稜を共有して連なる構造が存在するため、In の5 s 軌道成分の接続性が良く、この成分の伝導帯下部への寄与が大きいことは、電子キャリアの移動度を高める方向に作用すると推測され、水分子の還元、すなわち水素発生に有利な素質を持つ物質であると考えられた。これらの点は実験事実を支持するものでもある。一方、そのバンドギャップを計算すると YVO_4 、 BiVO_4 、 InVO_4 、順で、それぞれ約 3.3、2.6、3.3 eV であることが分かった。局所密度近似汎関数法はもともとバンドギャップを正しく求めることを意図した手法ではないが、類似性の高い物質同士の相対的な比較を行う場合は十分実用的であることが多い。しかしながら、バンドギャップの計算結果や結晶構造の特徴からは、 BiVO_4 が酸素発生に関して可視応答を示すことは説明しやすいが、 YVO_4 が紫外光応答のみであるのに対し、 InVO_4 が水素発生に関して可視応答を示すことは依然として説明しにくい。実際の反応系は、触媒表面と水分子とが接触した部分で起こるため、バルク結晶の電子構造の特徴のみを基礎として全系の電子状態を推測することは必ずしも正しい結論をもたらすとは限らない。表面を形成したことによる結晶の対称性の変化や表面緩和による表面における原子配列の変化による電子構造の変化や、表面準位の形成、水分子の吸着による電子構造の変化など、様々な要因のため、光触媒と水が混在した全系の電子構造はバルク結晶時の光触媒の電子構造とは大きく異なる可能性もある。そこで、全系の電子状態を求める

ことを目的として、光触媒薄膜表面の緩和や安定性、その表面上での水分子の運動や吸着状態、さらには水分子を含む光触媒全系の電子構造についての検討を行った。

表 1. 伝導帯の底と価電子帯の頂上を構成する波動関数の成分 (主要成分のみ表示)

光触媒	伝導帯の底		価電子帯の頂上	
YVO ₄	V_3d 73%	Y_4d 8%	O_2p 83%	
InVO ₄	V_3d 59%	In_5s 19%	O_2p 81%	In_5p 6%
BiVO ₄	V_3d 79%	O_2p 9%	O_2p 64%	Bi_6s 18%
TiO ₂ (アナターゼ/ルチル)	Ti_3d 86/87%		O_2p 83/89%	

2. 4. 2. 2. 表面構造について

前節で述べたように、YVO₄が紫外光応答のみであるのに対し、InVO₄が可視応答を示すことはバルク結晶の電子構造からは説明しにくい。そこで、これら光触媒物質と水分子が混在する全系の電子構造を知る為の準備として、まず、表面エネルギーが比較的小さく、室温程度でも大きく原形を崩さない比較的安定な表面（薄膜構造）を両物質で探索した。その結果、YVO₄では、表面に酸素7配位のY(7c-Y)と酸素4配位のV(4c-V)を露出させた系の一部に酸素6配位のY(6c-Y)と酸素3配位のV(3c-V)を形成した表面をもつ薄膜、InVO₄では、表面に酸素3配位のV(3c-V)と酸素4配位のIn(4c-In)とを露出させた薄膜が比較的安定であることが分かったため、これらに水分子層を載せ、室温における水分子の運動や薄膜表面への吸着現象や、薄膜構造の緩和などを量子分子動力学シミュレーションで観測した。

2. 4. 2. 3. 光触媒表面への水分子吸着について

まず、室温程度の熱平衡状態における光触媒表面付近の水分子の運動やその吸着状態を量子分子動力学シミュレーション（カー・パリネロ法）で観測した。その結果、水分子は光触媒表面に露出した酸素7配位のYイオン、酸素4配位のInイオン、酸素3配位のVイオンに容易に吸着することが分かったが、Yイオンに対しては水分子が水分子の

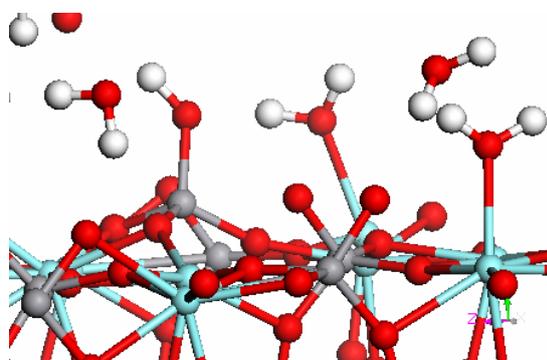


図 22 YVO₄ 光触媒表面に吸着する水分子の例。灰:V, 青:Y, 赤:O, 白:H

形を保ったまま吸着（分子吸着）するのに対し、InやVイオンには解離吸着することが分かった。解離吸着は、水分子の酸素イオンが表面に露出したInやVイオンに引き付けられると同時に水分子の水素イオンが光触媒表面に露出した酸素イオンに引き寄せられ、結果的に引き裂かれるような形で起こることが多く観測された。同様のことをBiVO₄薄膜やTiO₂薄膜で試すと、水分子はBiイオンには解離せず分子吸着するが、Tiイオンには容易に解離吸着することが分かった。結局、水分子の酸素イオンが、表面に露出した陽イオンに近距離まで近づけるような光触媒表面では解離吸着が起りやすいことが分かった。吸着した水分子の酸素イオンと光触媒表面の吸着サイトの陽イオンとの平均距離は、母体の金属酸化物光触媒内部の当該陽イオンと酸素イオンとの距離に近い値になる性質があるため、詳細な計算をしなくても、吸着距離を光触媒バルク結晶内部の原子間距離から推定できる。また、シミュレーションの結果、解離吸着を促進する金属イオンであっても、露出した状態が既に配位飽和な状態では吸着は起りにくいことも分かったため、表面を安定な配位不飽和な状態にできる物質を探索・製造する工夫も重要であると考えられた。吸着水分子の水素イオン

表 2. 金属酸化物光触媒表面への水分子の吸着特性

金属酸化物光触媒 (多面体構造)	吸着サイト	吸着形態	平衡吸着距離(Å) H ₂ O···M- または H-O···M-	吸着エネルギー (eV / 分子)
YVO ₄ (4c-V と 8c-Y)	7c-Y	分子吸着	2.5	0.64
YVO ₄ (4c-V と 8c-Y)	3c-V	解離吸着	1.8	2.0
BiVO ₄ (4c-V と 8c-Bi)	5c-Bi	分子吸着	2.6	0.58
TiO ₂ Rutile (6c-Ti)	4c-Ti	解離吸着	2.0	1.5
TiO ₂ Rutile (6c-Ti)	4c-Ti	分子吸着	2.1	1.1

を引き付けるための表面酸素イオンが適切な位置に配置していることも解離吸着を促進する上で重要である。それぞれの解離吸着の起りやすさと水素の発生効率との関連を調べると、照射することにより水から水素を発生させるためには解離吸着の起りやすさが重要な因子であることが分かってきた。このことは、バルクの電子構造のみを参照した従来のバンドエンジニアリングによ

る光触媒設計手法では考慮されない因子である。光触媒設計のための新しい指導原理の一つを、直観的に分かりやすい形で明確にしたと言えるかも知れない。

2. 4. 2. 4. 光触媒と水分子の全系の電子状態について

次に、前節で得られた光触媒薄膜と水分子の室温付近における熱平衡状態の全系の電子構造を検討した。その結果、 YVO_4 と水が混在した系のバンドギャップは約3.3eVであり、バルク状態の単結晶 YVO_4 のバンドギャップ（約3.3eV）とほぼ同じであったが、 $InVO_4$ と水が混在した系のバンドギャップは約2.8eVとなり、 $InVO_4$ とバルク単結晶のバンドギャップ（約3.3eV）より小さいことが分かった。用意する表面構造にも依存するが、 $InVO_4$ と水が混在した系のバンドギャップは、バルクのそれより小さくなる傾向があるが、 YVO_4 の系では殆どそれが見られない。このことは、 YVO_4 が紫外光でのみ水を分解できるのに対し、 $InVO_4$ が一部の可視光でも水素を発生させる能力があることを示す実験事実と定性的によく一致している。このことは、表面に露出した原子の配位構造とバルク内での当該原子に対する配位構造との違いが与える電子構造への影響が大きい場合とそうでない場合があるということを示している。表面原子配列制御による電子構造制御の可能性を示唆していると考えられ、今後さらに詳細な検討をすることが重要であると考えられた。

また、光触媒と水分子が混在した系の電子構造で多くの場合にみられる特徴は、吸着した水分子の酸素原子の占有準位で酸素の2p軌道に起因するバンドは、金属酸化物光触媒母体の価電子帯の中央付近に分散して混成して広がるが、価電子帯の上部においてはその混成量は少ないということであった。また、そのバンドの広がり方は解離吸着した場合に比べ、分子吸着した場合の方が小さく、価電子帯上部におけるその混成量は、解離せずに分子吸着した場合にさらに少ないということである（図23 中央の二つを参照）。このことから、光触媒母体のバンドギャップに相当する光を照射しても、吸着した水分子が解離吸着を起こしても直接酸化される確率は大きくはなく、分子吸着の場合、その確率はさらに極めて小さくなることを意味している。さらに、価電子帯上部の電子構造の詳細を調べると、表面に露出している酸素の2p軌道成分の占める割合が大きいことが分かった。いわゆる表面準位が強く価電子帯上部を占めていることが明らかになった。したがって、水中に光触媒粒子を懸濁させた系にその光触媒物質の吸収端付近の光を照射しても、多くの光エネルギーは表面準位（主に表面露出した酸素に由来するもの）と非占有準位（主にバナジウム3d軌道に由来するもの）との光遷移に消費されてしまい、吸着した水分子の酸素からの電子の抜き取りは殆ど行われず、吸着分子の酸化が進まないという問題がはっきりとしてきた。金属酸化物の中には、可視域に光吸収はあるものの、可視

域で水分解する光活性を示さないものが多数あるが、その原因には、解離吸着力の低さとこれらの電子構造の特徴にもあると考えられる。これに関しても、従来のバルク結晶の電子構造を参照したバンドエンジニアリング的手法、あるいは、バルク結晶の電子構造と反応分子の電子構造を別々に計算する手法では考慮できない部分でもある。吸収端付近の光照射に対しても高い効率で吸着分子が酸化されるようにするには、吸着分子の占有準位に起因するバンドが、光触媒母体の価電子帯上部に位置し、強く混成するような工夫が新しい設計指針として認識された。また、混成を強くすると同時に励起ホールの寿命を延ばすことも酸化効率を上げることになる。(なお、図23の一番右の図からは、浮遊する水分子の占有準位に起因するバンドが、一見、光触媒母体の占有準位と強く混成しているように見えるが、エネルギー的に似た位置にあるだけであって、両者の波動関数が混成している状態ではない。) さらに、光触媒と水分子の全系の電子状態における非占有準位を調べると、非占有準位底部の準位の主成分はV等陽イオンの空いた軌道成分が圧倒的に多いが、水分子に由来する水素 1 s 軌道 (空いた軌道) 成分も僅かに含まれる。興味深い点は、非占有準位底部の状態は、光触媒母体結晶の陽イオンの空いた軌道成分が圧倒的に多いことには変わりはないが、水分子が解離する瞬間に水素 1 s 成分が増加する傾向があることが見つけられたことである。このことは、浮遊するプロトンが触媒表面で光励起電子を受け取る確率が高まることを意味している。つまり、水分子の解離吸着が、酸化過程のみならず、還元過程による水素発生をも促進している可能性を示唆している。解離後のプロトンの運動の性質の詳細を検討することは、今後、光励起電子とプロトンとの結合効率を高めるための新しい手がかりを与えるかもしれない。

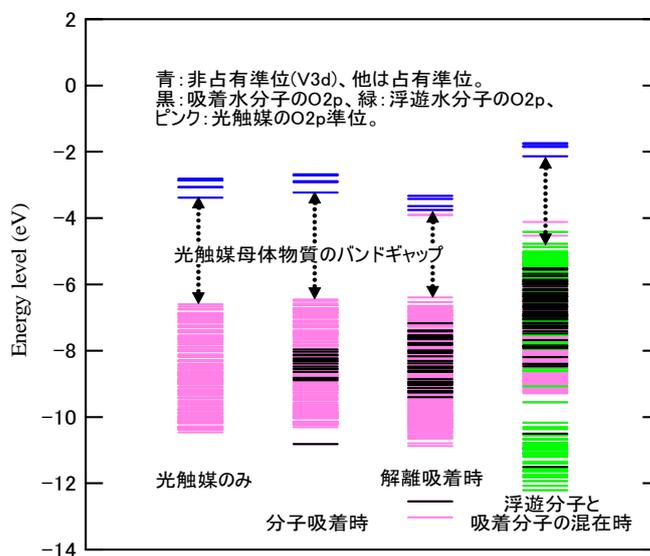


図 23 光触媒 TiO_2 薄膜と水分子 (層) が混在する全系の電子構造。中央二つは水分子 1 個を、右は水分子層を含む系。

2. 4. 3. まとめ

様々な金属酸化物光触媒物質のバルク状態での電子構造、その結晶構造、光

触媒特性の相関関係の詳細を比較検討することのみならず、水分子と光触媒が混在した系における水分子の吸着特性やその全系の電子構造に至るまでを第一原理手法を駆使して検討を重ねることにより、効率の良い光触媒材料製造のための原料条件をいくつか明らかにした。

まず、効率の良い水素発生のためには、必要条件として光触媒表面における水分子の解離吸着が重要であることが分かったが、金属酸化物表面に露出した Ti, V, In イオンは解離吸着を促進させることが明らかになった。中でも、Ti, V はその能力が高い。一方、Bi, Y イオンではなかなか解離吸着が起こらないことが分かった。結局、イオン半径が大きく、イオン価数が小さい陽イオンは解離吸着を比較的起こしにくく、この観点からは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類元素の多くは光触媒構成要素元素としてあまり向いてはいないことがわかった。分子動力的な観点からは、水素発生用電極として、還元電位が適切な化合物のうち、酸素 6 配位構造を有する +4~+6 の陽イオンを含む酸化物が光触媒母体材料として比較的に適していると推論された。解離吸着性を改善するためには、表面の改質（表面原子の配位構造の最適化）も重要な課題であると認識された。

水分子と光触媒の全系の電子構造に関する考察からは、多くの場合表面準位が吸着水分子の酸化過程を抑圧していることがはっきりとしてきた。この影響を避けるには、吸着分子の占有最高準位付近の波動関数と表面準位を形成する波動関数とを強く混成させること、また、励起ホールキャリアの微視的あるいは巨視的分離による当該キャリアの寿命を延ばすこと、できれば、その混成準位付近に励起ホールが局所的に集中しやすい電子構造を構築することが重要であると考えられる。微視的分離の具体策の一つとして、表面付近での遷移金属のドープによる 3d 軌道由来の電子状態の利用が有効であると考えられる。従来から、光触媒効率を高めるため、助触媒としてニッケル酸化物 NiO_x を担持させることが常套手段的に用いられてきたが、その原理的な役割に鑑みれば、助触媒は母体光触媒材料ごとに必要となる d 準位位置に応じた元素を選択し、その表面構造に応じた最適な配列で表面に導入すべきであり、この点はまだまだ大きな効率向上が期待できる改善の余地として残されていると考えられる。また、一般に、金属酸化物光触媒と反応物質である水分子とが混在する系のバンドギャップは、光触媒のバルクのそれとは多かれ少なかれ異なる可能性があることも念頭に置くべきであることも分かってきた。水分解用光触媒物質の最適設計には光触媒と反応物質である水分子とが混在する系の電子構造を検討することが重要であり、従来から用いられてきたバルクの状態での電子構造を参照した材料設計では不十分な点が多いことが具体的に明らかとなった。本研究は、様々な第一原理手法を駆使することによるモダンな光触媒設計手法

の確立と同時に、これまで知られている金属酸化物結晶構造データと周期表情報のみから、見通し良く光触媒物質を設計する比較的確かな直観的手法の普及にも役立てることができると考えられる