



## 高効率スクリーニングによる新しい2価スズ酸化物系光触媒材料の発見

### 概要

京都大学工学研究科材料工学専攻、林 博之助教と田中 功教授らと、東京工業大学大場史康教授、名古屋工業大学壬生攻教授らは、共同研究により、新しい2価スズ（以下、Sn(II)）酸化物系光触媒材料を発見しました。同グループでは様々な結晶構造を持つ約 3500 種の Sn(II)複合酸化物を対象に、量子力学に基づいた**第一原理計算<sup>1</sup>**を系統的に実施することで、熱力学的安定性や物性を予測し、高効率にスクリーニングしました。その結果、SnMoO<sub>4</sub>を新しい光触媒材料の候補物質として見いだしました。この物質はこれまでに合成報告がなく、結晶構造も未知でしたが、同グループではピンポイントでの物質合成と光触媒活性の実験に取り組み、この物質が計算により予測されたとおりの結晶構造を持ち、優れた光触媒特性を示すことを実証しました。本研究の成功は、このような理論計算主導での物質探索の有効性を確認したものです。今後は、光触媒分野に限らず、汎用的・効率的な材料開発技術としての重要性を大きく増すものと期待されます。本研究は、科学研究費補助金・新学術領域「ナノ構造情報のフロンティア開拓ー材料科学の新展開」（領域代表者 田中 功 平成 25 年度から 29 年度）および科学技術振興機構イノベーションハブ構築支援事業「情報統合型物質・材料開発イニシアティブ(MI<sup>2</sup>D)」における成果であり、その成果はドイツの科学誌「Advanced Science」誌に 2016 年 9 月 8 日にオンライン掲載されました。

### 1. 背景

紫外光だけでなく可視光でも高い活性を示す光触媒の開発は環境・エネルギー問題に配慮した持続可能な社会の実現のために重要だとされています。すでに様々な物質が可視光応答型光触媒として報告されてきましたが、近年になり、特に高い光触媒能が報告されている化合物として、BiVO<sub>4</sub>、SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>、SnWO<sub>4</sub>など価電子として1原子あたり2つのs電子を持つBi(III)やSn(II)の複合酸化物が注目されています。しかしこれらの物質は、膨大な実験によるスクリーニングの結果見いだされたものであり、物質探索に多大なコストと時間がかかっていました。

本研究では、これまで報告例の少ないSn(II)に注目し、周期表の4A(Ti, Zr, Hf)、5A(V, Nb, Ta)、6A(Cr, Mo, W)の各元素との三元系複合酸化物を対象として第一原理計算を系統的に実施することで、熱力学的安定性や物性を予測し、高効率にスクリーニングしました。計算結果をもとにピンポイントでの的確な物質合成と光触媒活性の実験に取り組み、優れた光触媒特性を実証しました。

このように、コストが高い実験によるスクリーニングを実施することなしに、量子力学に基づいた第一原理計算を系統的に実施することで、高効率にスクリーニングを行うという研究は、材料開発研究を大きく加速するものとして世界各国で注目されています。とくに材料科学と計算科学、情報科学が密接に連携する分野は**マテリアルズ・インフォマティクス<sup>2</sup>**と呼ばれ、米国でのマテリアル・ゲノム・イニシア

<sup>1</sup> 量子力学の原理のみに基づき、経験的な情報を入力として用いない計算のこと。

<sup>2</sup> 材料科学と情報科学が融合した新分野であり、最近になって世界各国がしのぎを削っている。第一原理計算データや、電子顕微鏡、放射光などの各種実験データを活用し、最先端の機械学習手法や人工知能を利用して新材料や機能、プロ

チブほか、世界各国で大型予算が生まれ、研究にしのぎが削られています。わが国でも、平成 27 年度から物質・材料研究機構（NIMS）に、「情報統合型物質・材料研究拠点」が形成されるなど、国を挙げて注力しています。

## 2. 結果

世界最大の無機物質の結晶構造データベース ICSD<sup>3</sup>には、約 18 万件の物質が登録されています。しかし Sn(II)と周期表の 4A(Ti, Zr, Hf)、5A(V, Nb, Ta)、6A(Cr, Mo, W)の各元素との三元系複合酸化物について ICSD に登録されている構造既知の物質は、Sn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>や SnWO<sub>4</sub>をはじめ 8 種だけです。一方で、ICSD に何らかの物質が登録されている結晶構造型は約 9 千種あります。これらの構造を仮定すると、Sn(II)との三元系複合酸化物として 3483 種類の仮想的な物質を考えることができます。もちろん、この中に既知物質は 8 種しかなく、ほとんどの仮想物質は熱力学的に不安定なものです。今回の研究ではこれらの熱力学的安定性を、第一原理計算を用いて高効率にスクリーニングしました。図 1 には、今回計算した各酸化物の、SnO および遷移金属酸化物 MO<sub>q/2</sub>に対する形成エネルギーを示しました。図内に赤丸で示したものが、計算の結果熱力学的に安定と判断された酸化物であり、それらを線で結ぶと、形成エネルギーの凸包（とつほう）が求められます。このようにスクリーニングの結果得られた化合物群には、図 1 に赤字で記した既知酸化物のほかに、黒字で示した未知酸化物が結晶多形も含め 21 種含まれていました。これらは、適切な条件のもとで合成可能と期待できる物質群です。

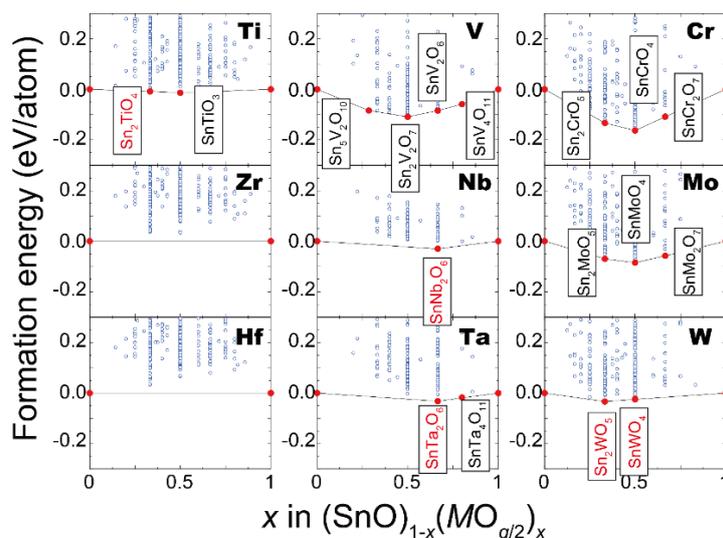


図 1 3483 種類の仮想的な物質を対象として、第一原理計算に基づき高効率スクリーニングを実施した結果。

次にこれらの熱力学的に安定と判断された物質群のなかから、高い光触媒活性を有する物質を選び出しました。そのための手がかりとして、価電子帯上端と伝導帯下端のエネルギー準位と、そのエネルギー差（バンドギャップ）を利用しました。水の分解反応を想定すると、価電子帯上端と伝導帯下端とが水の還元と酸化電位を挟むような準位に存在することが望まれます。従来知られている高活性の可視光応答

セスや法則を効率的に発見することを目指している。米国では、マテリアルズゲノムイニシアティブが有名。

<sup>3</sup> FIZ Karlsruhe (独)と NIST (米)が共同開発した無機結晶構造データベース (ICSD) が世界最大のもので有償公開されている。約 18 万件の化合物と、約 9 千の結晶構造型が登録されている。

光触媒は、バンドギャップの第一原理計算値が 2 eV 以上であるので、本研究では、同様のバンドギャップの計算値を示す物質を対象に、価電子帯上端と伝導帯下端についての第一原理計算を実施しました。その結果を図 2 に示します。図から明らかなように、これら 7 種の化合物全てが、可視光応答光触媒として高活性であると予測できました。

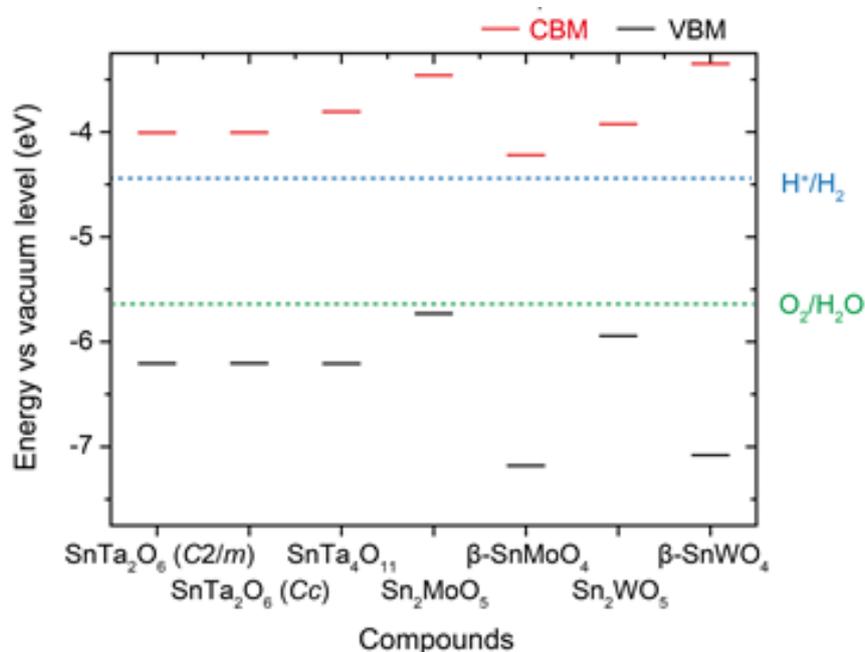


図 2 高効率スクリーニングの結果として得られた 7 種の化合物についての、価電子帯上端と伝導帯下端のエネルギーと水の還元・酸化電位との比較

これら高効率スクリーニングの結果をもとに、合成実験に取り組みました。同じ結晶構造を持つβ-SnWO<sub>4</sub>において高い光触媒活性が報告されているため、対象としてはSnMoO<sub>4</sub>を選択しました。得られた黄土色の粉末試料と、X線回折実験の結果を図 3 に示します。理論計算で最安定と予測されたβ-SnWO<sub>4</sub>と同じ結晶構造のSnMoO<sub>4</sub>が合成できていることが実験的に確認できました。先述のようにこの物質はICSDデータベースに収録されていない未知物質であり、合成されたのは世界で初めてです。

この粉末試料を用いて光触媒活性の評価を行った結果を図 4 に示します。触媒無添加での光分解反応 (photolysis) に比べ、SnMoO<sub>4</sub> が従来から高い光触媒活性が報告されているβ-SnWO<sub>4</sub>と同程度以上の顕著な光触媒活性を持つことが明らかとなりました。

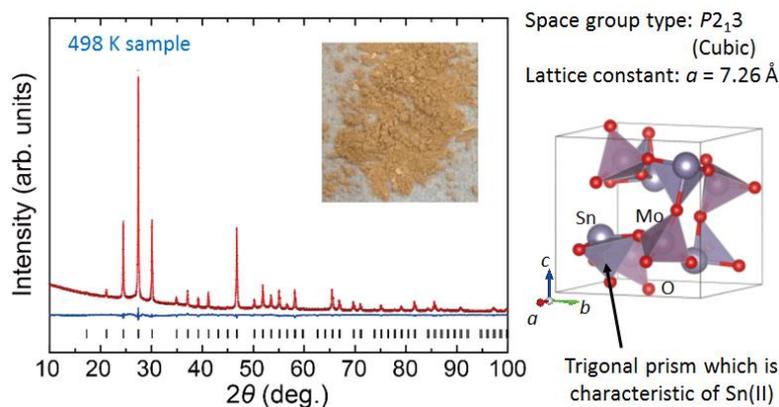


図3 合成実験に成功した  $\text{SnMoO}_4$  についての X 線粉末回折解析結果と結晶構造

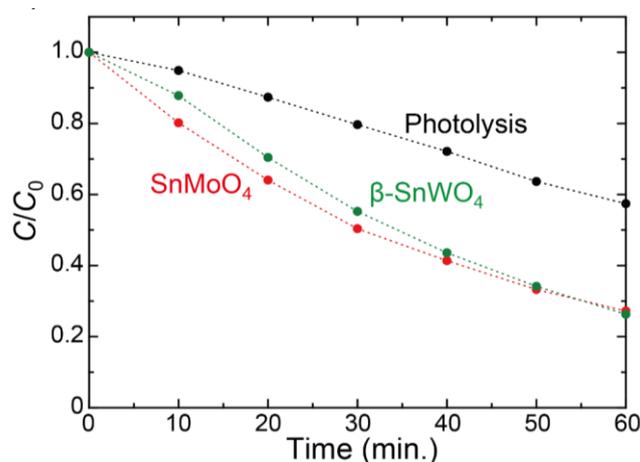


図4 メチレンブルーの分解反応により計測した光触媒性能

### 3. 波及効果

- ① 高効率スクリーニングにより予測された、熱力学的に安定な未知酸化物の結晶構造やバンドギャップ等のデータを開示しています。今回発見した可視光応答型光触媒材料としてだけでなく、様々な用途に対応する多様な物質の選択肢を持つことが可能となり、材料開発に大きな進歩が期待されます。
- ② 第一原理計算と結晶構造データベースを組み合わせ、様々な組成及び結晶構造を有する仮想的な無機化合物群を効率的に探索するという新しい方法は、光触媒材料に留まることなく様々な分野の材料開発において汎用的に利用できるものと考えられ、材料開発研究に大きな変革をもたらす可能性があります。

### 4. 今後の予定

- ① 今回合成に成功した  $\text{SnMoO}_4$  以外の未知酸化物も対象に合成実験や様々な物性の評価を行い、Sn(II)酸化物の材料鉱脈を開拓します。
- ② マテリアルズ・インフォマティクス手法との連携により、適用範囲の拡大を目指します。

<論文タイトルと著者>

タイトル : Discovery of a novel Sn(II)-based oxide  $\beta$ -SnMoO<sub>4</sub> for daylight-driven photocatalysis

(新規光触媒 Sn(II)酸化物  $\beta$ -SnMoO<sub>4</sub> の発見)

著者 : Hiroyuki Hayashi、 Shota Katayama、 Takahiro Komura、 Yoyo Hinuma、 Tomoyasu Yokoyama、  
Ko Mibu、 Fumiyasu Oba、 and Isao Tanaka

掲載誌 : *Advanced Science*