

高圧ねじり加工による高歪み・高エントロピー光触媒

藤 正督^{*,**}・Saeid Akrami^{**}・Parisa Edalati^{**}・Kaveh Edalati^{***}

* 名古屋工業大学 先進セラミックス研究センター
〒 507-0033 岐阜県多治見市本町 3-101-1 クリスタルプラザ

** 名古屋工業大学大学院 工学研究科 生命・応用化学専攻
〒 507-0033 岐阜県多治見市本町 3-101-1 クリスタルプラザ

*** 九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所
〒 819-0395 福岡市西区元岡 744

High distortion and high entropy photocatalyst by high pressure torsion processing

Masayoshi Fuji^{*,**}, Saeid Akrami^{**}, Parisa Edalati^{**}, Kaveh Edalati^{***}

*Advanced Ceramics Research Center, Nagoya Institute of Technology,
3-101-1 Honmachi, Tajimi, Gifu 507-0033, JAPAN

**Department of Life Science and Applied Chemistry, Nagoya Institute of
Technology, 3-101-1 Honmachi, Tajimi, Gifu 507-0033, JAPAN

***WPI International Institute for Carbon-Neutral Energy Research (WPI-I²CNER),
Kyushu University, Fukuoka 819-0395, Japan

Environmental problems caused using fossil fuels and carbon dioxide emissions have greatly affected not only social and ethical issues but also economic systems since the Paris Agreement, and values in the world are about to change drastically. In response to these changes, many scientific and technological studies have been conducted. Photocatalysis as one of them is expected to be a clean technology to produce hydrogen fuel, conversion of harmful components such as carbon dioxide, and decomposition of pollutants such as dyes in water. In recent years, various methods have been proposed to improve photocatalytic performance. High-pressure torsion (HPT) processing has been shown to improve the activity of conventional photocatalysts and has shown tremendous potential as an effective method for synthesizing new highly efficient photocatalysts. This method can successfully improve the activity by introducing large lattice distortion, oxygen vacancies, nitrogen vacancies, high-pressure phases, and heterojunctions to increase light absorption, narrow the band gap, align the band structure, reduce electron-hole recombination, and promote electron-hole separation. In this paper, we present recent findings on the improvement of photocatalytic efficiency by HPT treatment and discuss the parameters that lead to such improvements.

Keywords: photocatalysis, water splitting, oxygen vacancy, nitrogen vacancy, heterojunctions, high-entropy materials

1. はじめに

現在、地球温暖化や廃水処理などの深刻な環境危機により、水素などの二酸化炭素を排出しないクリーン燃料の使用、二酸化炭素などの汚染ガスの削減、廃水中の有害汚染物質の分解などの手段を模索する必要に迫られている^[1]。光触媒の利用は、再生可能な太陽光エネルギーを利用して、これらの環境危機に対処するための有効な戦略である^[2]。光触媒の機能は、光照射による還元反応と酸化反応（レドックス反応）の促進にある。光触媒の表面では、電子と正孔をそれぞれ利用して還元反応と酸化反応が起こり^[3]、色素分解^[4]、水分解^[5]、二酸化炭素変換^[6]などのプロセスが促進される。

光触媒による色素分解では、さまざまな産業からの排水中に通常存在する色素（ローダミン B、メチレンオレンジ、アシッドレッド B など）の分解反応に光励起電子が関与する^[4]。光触媒による水分解には、水素への還元と酸素への酸化が含まれる^[5]。光触媒による CO₂ 変換では、光励起電子が CO₂ を一酸化炭素 (CO)、ギ酸 (HCOOH)、ホルムアルデヒド (HCHO)、メタノール (CH₃OH)、メタン (CH₄) などの反応性・有用成分への変換に寄与する^[6]。光触媒による色素分解、水分解、CO₂ 変換の機構をそれぞれ図 1a、1b、1c に示す。光触媒は、狭いバンドギャップ、所望の反応をカバーする適切なバンド位置、適切な光吸収率、反応物を吸収して活

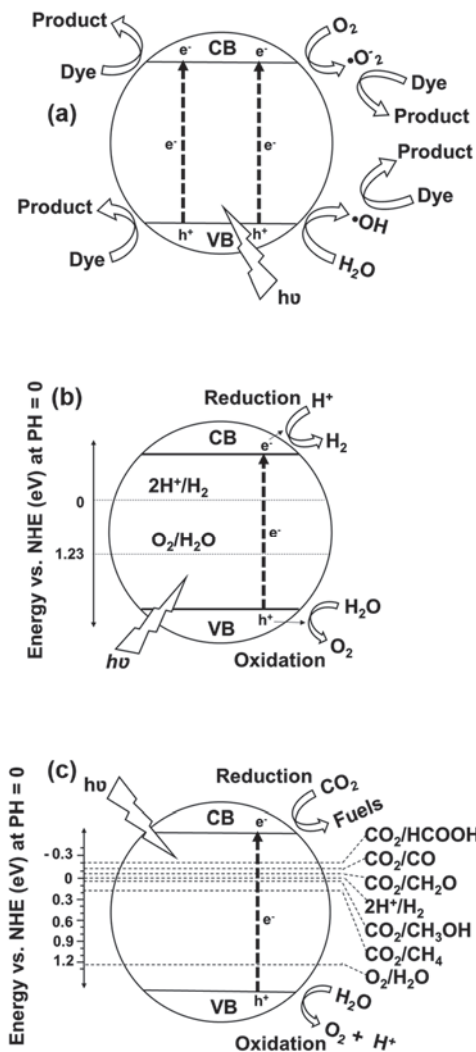


図1 光触媒による色素分解 (a)、水分解 (b) 及び CO₂ 変換 (c)

活性化する可能性、容易な電子遷移、電子と正孔の低い再結合率などの光触媒反応をサポートするいくつかの特徴を持つ必要がある^[4-6]。さらに、高比表面積、低コスト、低毒性、高安定性も、光触媒を選択する際に考慮すべき必要な特性である^[3]。この分野の課題は、従来の触媒プロセスと比較して、高い光触媒効率を得るために十分な特性を持つ光触媒を見つけることである。TiO₂^[7-9]、ZnO^[10-12]、g-C₃N₄^[13-15]、WO₃^[16-18]、SrTiO₃^[19-21]、GaN-ZnO^[22-24] および BiVO₄^[25-27] は、光触媒色素分解、水分解および二酸化炭素変換に利用された最も有望な光触媒の一部である。これらすべての光触媒の効率は、実用化にはまだ低い。したがって、これらの材料の光学および構造的な特性、それに応じて光触媒活性を向上させるために様々な戦略が利用された。空孔導入^[28-30]、歪み導入^[31-33]、メソポーラス構造の利用^[34-36]、異種接合部の形成^[37-39]、ナノシート構造の利用^[40-42]、元素ドーピング^[43-45]などが、光触媒活性向上に有効な手法として報告されている。元素ドーピングは、バンドギャップを狭めることで活性を向上させる最も一般的な方法であるが、通常、再結合効果を引き起こす^[43]。

強い塑性変形を起こす高圧ねじり (HPT: High-pressure torsion) は、高エントロピーセラミックスなどに酸素空孔、窒素空孔、転位、ナノ結晶、格子歪、ヘテロ接合、高圧相を導入し、様々な材料の光触媒効率を改善する有効なプロセスとして採用されている。HPT法は、ドーピングした光触媒で通常観測される電子と正孔の再結合速度を低下させるのに有効である。HPT法は種々の酸化物および酸窒化物のバンドギャップを減少させて光触媒能を向上させることができる為、色素分解、水素生成および二酸化炭素変換に使用されている。例えば、TiO₂^[46]、ZnO^[47]、Al₂O₃^[48]、MgO^[49]、ZrO₂^[50]、SiO₂^[51]、LiTaO₃^[52]、CsTaO₃^[52]、BiVO₄^[53]、Ga₆ZnON₆^[54] に対する報告例がある。さらに、HPTは、水素生成、酸素発生、CO₂変換のための TiHfZrNbTaO₁₁^[55] や TiZrHfNbTaO₆N₃^[56] などの高エントロピーな酸窒化物の新規合成に成功している。また、TiO₂-ZnO^[57] や TiZrNbTaWO₁₂^[58] などの2元系高エントロピー複合体のヘテロ接合形成に利用し、水素や酸素生成の光触媒活性を向上させることも示されている。

本報では、HPT法が様々な光触媒の光学特性、電子構造、電子-正孔分離、移動・再結合速度、光触媒効率に与える影響について報告する。また、酸素空孔の生成、窒素空孔複合体、高圧相、ヘテロ接合、高エントロピー・セラミックスなどを考慮し、色素分解、水素生成、酸素生成、CO₂変換などの光触媒活性の向上についてまとめた。

2. 高圧ねじり (HPT) 法について

SPD (Severe plastic deformation) プロセスは、一般的に、機械的および機能的特性が向上した超微粒子 (UFG: ultrafine grained) およびナノ構造材料を形成するために使用される^[59,60]。SPDには、1935年に Bridgman が初めて紹介した HPT法をはじめ、様々な方法がある^[61]。この方法では、高圧下のねじり歪を加えることで、様々な範囲の材料に大きな塑性ひずみを誘発させることができる。HPT法では、直径 10mm の円盤状試料^[61] またはリング状試料^[62] を高圧下で2つのアンビル間に挿入し、アンビルを互いに回転させて歪ませる。図2に HPTの模式図を示す。試料に加わるせん断ひずみ (γ) は、以下の式で計算できる^[63]。

$$\gamma = \frac{2\pi r N}{h} \quad (1)$$

ここで、 r 、 N 、 h はそれぞれ円板またはリングの中心からの距離、巻き数、試料の高さである。

HPT法は結晶粒の微細化に加え、純金属の硬化^[64,65]、混和・非混和系のメカニカルアロイング^[66,67]、難変形材料の塑性変形などに広く用いられている^[68-70]。HPT処理後には、相変態、粉体の圧密化、酸素空孔や転位な

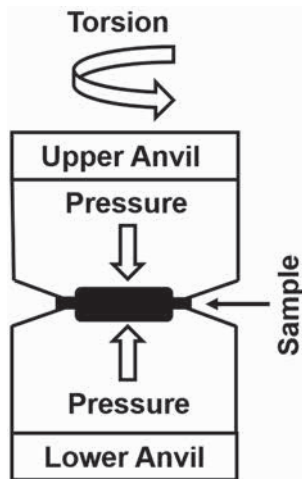


図2 HPT法の模式図

どの欠陥の導入、バンドギャップの狭小化、機能性の向上が頻繁に報告されている。HPT法は、常温では硬くて脆い材料である酸化物やセラミックスの塑性変形に活用できる^[71]。セラミックスには共有結合やイオン結合が存在するため、金属と比較してHPT処理後の結晶粒径が小さくなる。さらに、このような結合の特徴は、空孔や転位などの欠陥の大きな密度を形成することになり、セラミックス特性や機能を向上させることができる。

このようにセラミックスは様々な応用が期待されているが、HPTがセラミックスの構造、特性、機能に及ぼす影響についての文献は限られている。表1に、様々な特性や用途を得る為にHPT処理されたセラミックスとその関連文献の一覧を示す。HPT処理された酸化物、窒化物、酸窒化物、ホウ化物などのセラミックスは、光触媒、相変態、電極触媒、光電流発生、誘電特性、バンドギャップ狭窄、光学特性、機械特性、リチウムイオン電池、微細構造などについて調べられている。また、HPT法は、様々な用途に向けた新しいセラミックスの合成にも活用されていることが分かる。

3. 光触媒の基礎とメカニズム

光触媒反応では、価電子帯の電子が光子を吸収して正孔と分離し、光触媒の伝導帯に移動して電子-正孔電荷担体を形成する。そして、電荷キャリアは光触媒の表面に移動し、最終的に様々な化学反応に参加する。このとき、光触媒の表面では、熱力学的条件と動力学的条件が満たされれば、還元反応と酸化反応の両方が起こる。熱力学的な観点からは、光触媒の還元反応と酸化反応のポテンシャルが価電子帯と伝導帯の間にあるときに光触媒プロセスが行われる^[3]。還元反応では価電子帯トップより低いポテンシャルが望ましく、酸化反応では伝導帯ボトムより高いポテンシャルが望ましい。また、動力学的な観点からは、電子と正孔の分離時間が速く、その再結合時間が遅いことが望まれる。ここでは、主な3つの光触媒反応について、その基礎的な内容を述べる。

3.1 光触媒による色素の分解

光触媒による色素分解では、直接経路と間接経路の2つがある。直接経路では、図1aに示すように、伝導帯と価電子帯にそれぞれ励起された電子と正孔によって色素が直接分解される。一方、間接経路では、伝導帯の電子が O_2 と反応して $O_2^{\cdot-}$ ラジカルを生成し、この $O_2^{\cdot-}$ ラジカルが色素を分解する。そして、 $O_2^{\cdot-}$ ラジカルは色素と反応して還元生成物を形成する^[95]。価電子帯では、図1aに示すように、正孔が H_2O と反応して $\cdot OH$ を生成し、 $\cdot OH$ ラジカルが色素と反応して酸化生成物を生成する。

3.2 光触媒水分解

光触媒水分解では、図1bに示すように、伝導帯の電子が還元反応に参加して H_2 を生成し、価電子帯の正孔が酸化反応に参加して O_2 を生成する^[96]。ほとんどの光触媒では、水の分解は行われず、還元反応か酸化反応のどちらかに限定されるため、電子や正孔を生成するために犠牲剤や捕捉剤が必要となるのが一般的である。メタノールと $AgNO_3$ は、それぞれ光触媒による水素と酸素の生成によく使われる犠牲剤である。

3.3 光触媒による CO_2 変換

光触媒による CO_2 変換では、伝導帯の電子と価電子帯の水の酸化で生成されたプロトン(H^+)が、図1cに示すように、 CO 、 CH_4 、その他の炭化水素の生成につながる様々な還元反応に寄与する。光触媒による CO_2 変換の最初のステップは、光触媒表面への CO_2 分子の吸着であり、図3に示すように、酸素配位、炭素配位、混合配位の3つの様式で起こる^[96]。これらの CO_2 吸着モードは、光触媒による CO_2 変換の反応経路を決定する。例えば、酸素原子が光触媒表面と配位結合する酸素二座配位子モードでは、中間生成物としてギ酸アニオンが、最終生成物としてギ酸が生成されることになる。炭素単座配位子モードでは、炭素と光触媒表面が配位結合しているため、反応によりカルボキシルラジカルが生成される。光触媒表面への CO_2 の吸着ステップの後、異なる経路で変換反応が起こる。 CO_2 の光還元には、主に(i)カルベン経路(ii)ホルムアルデヒド経路(iii)グリオキサル経路の3経路があると報告されている^[97-99]。これら3つの経路の反応を表2に示す。これらの経路では、吸着した CO_2 と電子の反応により $CO_2^{\cdot-}$ ラジカルが主な中間生成物となる。カルベン経路では、 $CO_2^{\cdot-}$ は CO^{\cdot} に変換され、 CO 、 CH_2 、 CH_4 、 CH_3OH が生成される。この経路では、炭素の配位が主な結合様式である。ホルムアルデヒド経路では、 $CO_2^{\cdot-}$ が $\cdot COOH$ に変換され、 $HCOOH$ 、 CH_3OH 、 CH_4 が生成される。この経路では、 $CO_2^{\cdot-}$ は単座または二座の配位子として触媒に結合する。また、単座結合では、 $CO_2^{\cdot-}$ の酸素原子1

表 1 HPT 処理されたセラミックスとその主な用途や特徴に関する主な文献一覧

Materials	Investigated properties and application	Reference
Photocatalysis		
TiHfZrNbTaO ₁₁	Photocatalytic activity for CO ₂ conversion	72(Akrami et al.)
TiZrHfNbTaO ₆ N ₃	Photocatalytic activity for CO ₂ conversion	56 (Akrami et al.)
BiVO ₄	Photocatalytic activity for CO ₂ conversion	53(Akrami et al.)
TiO ₂ -II	Photocatalytic activity for CO ₂ conversion	73(Akrami et al.)
MgO	Photocatalytic activity for dye degradation	49(Fujita et al.)
SiO ₂	Photocatalytic activity for dye degradation	51(Wang et al.)
γ -Al ₂ O ₃	Photocatalytic activity for dye degradation	48(Edalati et al.)
ZnO	Photocatalytic activity for dye degradation	47(Razavi-Khosroshahi et al.)
TiZrHfNbTaO ₆ N ₃	Photocatalytic activity for hydrogen production	74(Edalati et al.)
ZrO ₂	Photocatalytic activity for hydrogen production	50(Wang et al.)
CsTaO ₃ , LiTaO ₃	Photocatalytic activity for hydrogen production	52(Edalati et al.)
GaN-ZnO	Photocatalytic activity for hydrogen production	54(Edalati et al.)
TiHfZrNbTaO ₁₁	Photocatalytic activity for hydrogen production	55(Edalati et al.)
TiO ₂ -ZnO	Photocatalytic activity for hydrogen production	57(Hidalgo-Jimenez et al.)
TiO ₂ -II	Photocatalytic activity for hydrogen production	46(Razavi-Khosroshahi et al.)
TiZrNbTaWO ₁₂	Photocatalytic activity for oxygen production	58(Edalati et al.)
Reviews		
Oxides	Review on HPT of oxides	48(Edalati)
	Review on HPT	63(Edalati and Horita)
Phase transformation		
SiO ₂ , VO ₂	Phase transformation	75(Edalati et al.)
TiO ₂	Grain coarsening and phase transformation	76(Edalati et al.)
ZrO ₂	Phase transformation by ball milling and HPT	77(Delogu)
ZrO ₂	Allotropic phase transformations	64(Edalati et al.)
TiO ₂	Plastic strain and phase transformation	78(Razavi-Khosroshahi et al.)
BN	FEM modeling of plastic flow and strain-induced phase transformation	79(Feng et al.)
BN	Coupled elastoplasticity and plastic strain-induced phase transformation	80(Feng and Levitas)
Electrocatalysis		
TiO ₂ -II	Electrocatalysis for hydrogen generation	76(Edalati et al.)
Photocurrent		
Bi ₂ O ₃	Enhanced photocurrent generation	81(Fujita et al.)
TiO ₂ -II	Visible light photocurrent generation	82(Wang et al.)
Dielectric properties		
BaTiO ₃	Optical and dielectric properties	83(Edalati et al.)
CuO	Dielectric properties	84(Makhnev et al.)
Bandgap investigation		
ZnO	Bandgap narrowing	85(Qi et al.)
Optical properties		
Y ₂ O ₃	Optical properties	86(Razavi-Khosroshahi et al.)
CuO, Y ₃ Fe ₅ O ₁₂ , FeBO ₃	Optical properties and electronic structure	87(Gizhevskii et al.)
Cu ₂ O, CuO	Middle infrared absorption and X-ray absorption	88(Mostovshchikova et al.)
CuO, Y ₃ Fe ₅ O ₁₂ , FeBO ₃	Optical properties	89(Telegin et al.)
Mechanical properties		
α -Al ₂ O ₃	Microstructure and mechanical properties	69(Edalati and Horita)
Fe _{53.3} Ni _{26.5} B _{20.2} , Co _{28.2} Fe _{38.9} Cr _{15.4} Si _{0.3} B _{17.2}	Microstructure and mechanical properties	90(Permyakova and Glezer)
Lithium-ion batteries		
Fe ₃ O ₄	Lithium-ion batteries	91(Qian et al.)
Microstructural features		
ZnO	Plastic flow and microstructural instabilities	92(Qi et al.)
YBa ₂ Cu ₃ O _y	Microstructural investigation	93(Kuznetsova et al.)
Fe _{71.2} Cr _{22.7} Mn _{1.3} N _{4.8}	Microstructural features	94(Shabashov et al.)

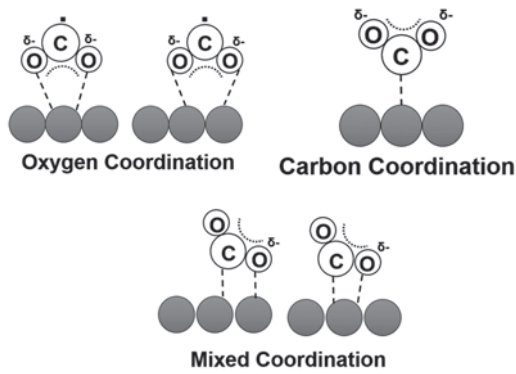


図3 光触媒表面のCO₂吸着様式

個またCO₂⁻の炭素原子1個が単座配位子として光触媒の表面に配位結合している。二座配位子モードでは、CO₂⁻中の酸素原子の両方が光触媒表面に結合している。グリオキザール経路では、光触媒の選択性が低いためC₂の生成には限界があるが、いくつかの複雑な反応によりC₂成分が生成される。この経路では、CO₂⁻がホルミルラジカルHOC・に変換され、C₂H₂O、C₂H₄O₂、C₂H₄O、CO、CH₄が生成する。これらすべての経路において、CO₂の吸着と活性化は光触媒の選択性を調整するための重要なパラメータであり、これは酸素空孔の生成や歪み工学などのいくつかの戦略によって強化されるべきである^[100]。

4. HPTの光触媒作用への影響

表2に示すように、近年、HPT法がセラミックスの光触媒活性を向上させることが数多く報告されている。光励起電子が価電子帯から伝導帯に遷移しやすくなるバンドギャップの狭窄、可視光領域での吸光度の増加、電

子バンド構造の整列、電子と正孔の再結合率の減少、電子-正孔の分離・移動の促進などが、HPT加工・合成した光触媒の高活性をもたらしている。これらは、酸素空孔、窒素空孔複合体、高圧相、ヘテロ接合、高エントロピー相の形成に起因している。以下、詳細に説明したい。

4.1 酸素空孔の生成

材料表面の酸素空孔は、反応物質を吸着・活性化する活性点として、また光励起電子のトラップサイトとして作用するため、材料の光触媒活性に大きな影響を与える。一方、光触媒のバルクに存在する酸素空孔は、再結合中心として働き、光触媒の効率を低下させる可能性がある。また、酸素空孔は価電子帯と伝導帯の間に欠陥状態を形成し、物質の電子構造を変化させることで光学バンドギャップを減少させる可能性がある。HPT処理後の酸素空孔の形成は、電子常磁性共鳴(EPR)、X線光電子分光(XPS)、ラマン分光、示差走査熱量測定(DSC)、X線回折(XRD)などの複数の分析方法によって証明されている^[46, 49, 51]。さらに、HPT処理後に頻繁に観察される触媒の色が濃いものに変化することは、色中心としての酸素空孔の形成による可視域の光吸収を示す^[47, 50, 99]。HPTで処理した光触媒のうち、Al₂O₃^[48, 101]、MgO^[49]、ZrO₂^[50]、SiO₂^[51]、LiTaO₃^[52]、CsTaO₃^[52]、BiVO₄^[53]は、酸素空孔形成により光触媒活性を高めた酸化物である。以下、物質ごとに説明する。

①γ-Al₂O₃：バンドギャップが大きい(~9 eV)絶縁体であり、光触媒活性を示さない。第一原理計算では、酸素空孔の形成により、γ-Al₂O₃の光バンドギャップが可視光領域まで減少することが示唆されている^[48]。γ-Al₂O₃にHPTを適用することで、酸素空孔が形成さ

表2 CO₂光還元経路^[97]

Carbene Pathway	Formaldehyde Pathway	Glyoxal Pathway
(1) CO ₂ + e ⁻ → CO ₂ ⁻	(1) CO ₂ + e ⁻ → CO ₂ ⁻	(1) CO ₂ + e ⁻ → CO ₂ ⁻
(2) CO ₂ ⁻ + e ⁻ + H ⁺ → CO + OH ⁻	(2) CO ₂ ⁻ + H ⁺ → *COOH	(2) CO ₂ ⁻ + e ⁻ + H ⁺ → CHOO ⁻
(3) CO + e ⁻ → CO ⁻	(3) *COOH + e ⁻ + H ⁺ → HCOOH	(3) CHOO ⁻ + H ⁺ → HCOOH
(4) CO ⁻ + e ⁻ + H ⁺ → C + OH ⁻	(4) HCOOH + e ⁻ + H ⁺ → H ₃ COO [*]	(4) HCOOH + e ⁻ → HOC [*]
(5) C + e ⁻ + H ⁺ → CH [*]	(5) HCOOH ₂ + e ⁻ + H ⁺ → HCOH + H ₂ O	(5) HOC [*] + OH ⁻ → C ₂ H ₂ O ₂
(6) CH [*] + e ⁻ + H ⁺ → CH ₂	(6) HCOH + e ⁻ → H ₂ C [*] O ⁻	(6) C ₂ H ₂ O ₂ + e ⁻ + H ⁺ → H ₃ O ₂ C ₂ [*]
(7) CH ₂ + e ⁻ + H ⁺ → CH ₃ [*]	(7) H ₂ C [*] O ⁻ + H ⁺ → H ₂ OHC [*]	(7) H ₃ O ₂ C ₂ [*] + e ⁻ + H ⁺ → C ₂ H ₄ O ₂
(8) CH ₃ [*] + e ⁻ + H ⁺ → CH ₄	(8) H ₂ OHC [*] + e ⁻ + H ⁺ → CH ₃ OH	(8) C ₂ H ₄ O ₂ + e ⁻ + H ⁺ → H ₃ OC ₂ [*] + H ₂ O
(9) CH ₃ [*] + OH ⁻ → CH ₃ OH	(9) CH ₃ OH + e ⁻ + H ⁺ → *CH ₃ + H ₂ O	(9) H ₃ OC ₂ [*] + e ⁻ + H ⁺ → C ₂ H ₄ O
	(10) *CH ₃ + e ⁻ + H ⁺ → CH ₄	(10) C ₂ H ₄ O + h ⁺ → H ₃ OC ₂ [*] + H ⁺
		(11) H ₃ OC ₂ [*] → CH ₃ [*] + CO
		(12) CH ₃ [*] + e ⁻ + H ⁺ → CH ₄

れ、光学バンドギャップが減少し、光触媒活性化することが示されている。HPT 処理後の試料に対する DSC 分析 (図 4a) に示す。530K にピークが出現することから酸素空孔の形成はされていることが示されている。HPT 処理後は、第一原理計算とよく一致する 2.5eV の狭いバンドギャップが得られ、TiO₂ と同等の活性で紫外線照射下のローダミン B 色素分解に光触媒活性を示している (図 4b)。

② MgO: γ -Al₂O₃ と同じくセラミック絶縁体である MgO は HPT 処理により高い光吸収率とバンドギャップの狭小化 (7.8eV から 3.9eV) を示している^[49]。HPT 処理した MgO は、紫外線照射下でメチレンブルー色素の分解に光触媒活性を示している (3 時間後に 55% 分解)。この材料における酸素空孔の形成は、Mg 2p の XPS 分析によって低エネルギーへのシフトが見られることから説明されている。また、このようなシフトは、印加する剪断歪みを大きくする (すなわち、HPT ターン数を増やす) ことでより顕著となった。

③ ZrO₂: ZrO₂ も HPT によって高濃度の酸素空孔を導入することができるセラミックスである^[50]。この材料のバンドギャップは、HPT 後の酸素空孔の形成により、5.1eV から 4.0eV に減少している。様々な温度での HPT 処理後の酸素空孔の生成を、EPR 分析により図 4c に示す。g ファクター 2 付近のピークの出現が酸素空孔の形成を示し、HPT 処理温度を上げると酸素空孔の形成が促進されることがわかった。図 4d に HPT による ZrO₂ の水素発生用光触媒活性が向上していることが分かる。これは酸素空孔の濃度を高めることで光触媒活性が向上することを示している。

④ SiO₂: 石英も HPT 法で加工した後、光触媒活性が調べられている^[50]。当初、バンドギャップが約 9eV で光吸収が無視できると報告されていたこの材料は、HPT 処理によりバンドギャップが 2.8eV に狭まり、紫外線照射下でのローダミン B 色素分解活性が小さくなっていることが示されている。

⑤ LiTaO₃ および CsTaO₃: LiTaO₃ と CsTaO₃ は、光触媒による水素製造に活性を示すタンタル酸塩ペロブスカイトである。HPT 処理による酸素空孔生成後、両材料ともバンドギャップが狭まり (LiTaO₃ は 4.7 → 4.2eV、CsTaO₃ は 4.7 → 3.6eV)、水素生成の光触媒活性が向上することが示されている^[54]。

⑥ BiVO₄: バンドギャップが小さいため、CO₂ 変換の光触媒として近年注目されている。一方で、電子と正孔の再結合率が高く、伝導帯の位置が低いという問題がある。HPT 処理により、酸素空孔と格子歪みを同時に導入することで、これら 2 つの問題を解決されている^[53]。XPS から計算した HPT のターン数を増やすと図 4e に示すように酸素空孔濃度を増加することが示されている。また、図 4f に示すように、HPT 処理による構造改

質により、BiVO₄ の光触媒能により CO₂ の CO への変換率が大幅に向上することが示されている。

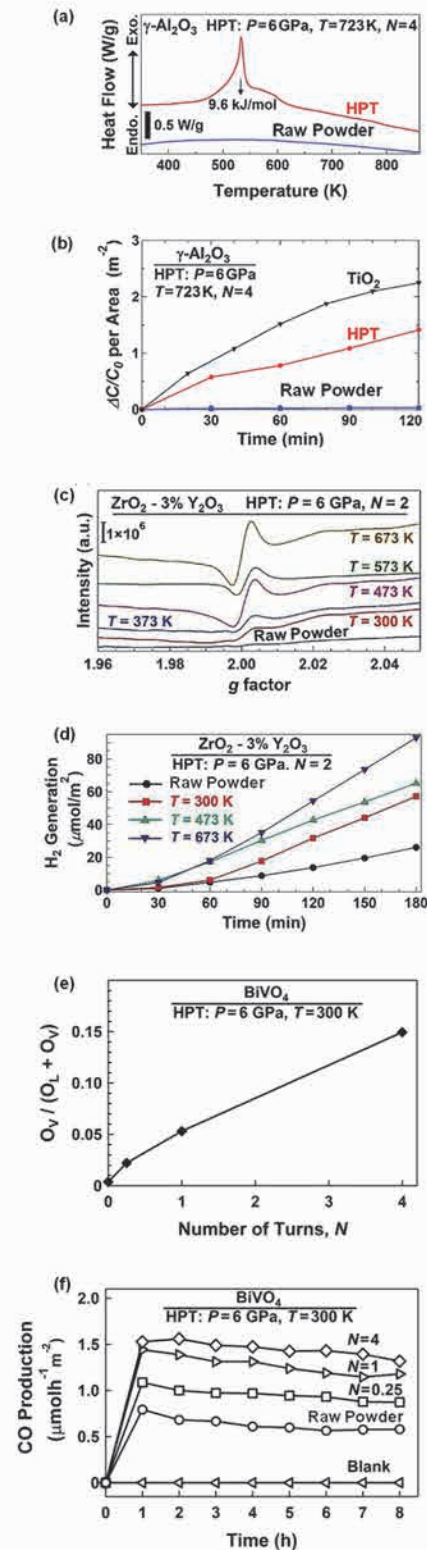


図 4 HPT 処理による酸素空孔の形成と光触媒活性の向上。(a) γ -Al₂O₃ の DSC 分析および (b) ローダミン B 分解の TiO₂ との比較^[48]、(c) ZrO₂-3 wt% Y₂O₃ の EPR スペクトル (数字は加熱処理温度) (d) ZrO₂-3 wt% Y₂O₃ の光触媒水素生成量^[50]、(e) BiVO₄ の酸素空孔濃度、(f) BiVO₄ の光触媒による CO₂ → CO 変換 (N はターン数)^[53]。

4.2 窒素-空孔複合体の生成

酸窒化物は、酸化物に比べてバンドギャップが小さいため、有望な光触媒として期待されている。この材料を合成する際に形成される窒素空孔が再結合中心として働き、光触媒活性を低下させることが報告されている^[98]。しかし、 Ga_6ZnON_6 を HPT 処理すると、窒素系空孔が形成され、電子と正孔の再結合が減少し、光触媒活性が向上することが確認されている^[54]。図 5a は HPT 処理前後の Ga_6ZnON_6 の EPR スペクトルである。粉末の g ファクターが 1.958 であることは、酸窒化物の合成時に窒素単原子座が形成されたことを示す証拠の一つであり、 g ファクターが 2.006 であることは、HPT 処理によって窒素系空孔錯体が形成されたことを示している。この材料に HPT により窒素系空孔錯体を導入すると、バンドギャップが 2.7eV から 2.4eV に減少し、光吸収性が向上し、紫外線照射下での光触媒水素生成能が改善された。同研究により、空孔の位置（表面またはバルク）に加えて、その配置（単空孔または空孔複合体）が光触媒活性に影響を与えることが示されている。これらの空孔複合体は、電子や正孔の再結合中心ではなく、反応の活性部位として機能することができる。この酸窒化物の HPT 処理後の電子と正孔の再結合を減少させることにより、図 5b に示すように、HPT 処理後のフォトルミネッセンス強度を効果的に抑制することが可能であることが

示されている。

4.3 高压相の形成

HPT 処理は高压かつ高歪みであるため、準安定相や高压相の形成につながる可能性がある。これらの相は、通常、ナノ粒界や欠陥が高濃度に存在するため、静的条件下での転移圧力と比較して、低压で速く形成される可能性がある。欠陥の形成とそれらの相互作用が局所的な圧力を増加させ、高压相の形成と安定性をもたらすことが示唆されている^[48]。 BaTiO_3 （正方晶→立方晶）^[84]、 TiO_2 （アナターゼ正方晶→斜方晶 $\text{TiO}_2\text{-II}$ ）^[46]、 Y_2O_3 （立方晶→単斜晶）^[86]、 ZnO （ウルツ鉱六方晶→岩塩立方晶）^[47]、 SiO_2 （石英→コーサイト）^[51] は HPT 処理後に高压相への転移を示したいくつかの酸化物である。これらの材料のうち、 TiO_2 や ZnO の高压相の形成は、水素生成、 CO_2 変換、色素分解などの光触媒活性の向上につながると報告されている。図 6a、6b はそれぞれ TiO_2 と ZnO の圧力-温度相図、図 6c、6d はそれぞれ HPT 処理後の $\text{TiO}_2\text{-II}$ 高压相と岩塩- ZnO 高压相の形成、図 6e、6f はそれぞれ TiO_2 と ZnO の光触媒活性向上に対する HPT 処理の影響について示したものである。 TiO_2 と ZnO は最も一般的な光触媒であるため、ナノ構造および多形制御により、ドーパントや不純物を添加せずに活性を高める新しいソリューションを提案した HPT の応用に関する報告は重要である^[46, 47]。

HPT 処理による高压 $\text{TiO}_2\text{-II}$ （コロンバイト）相の形成後、 TiO_2 の光吸収率が大きく向上している^[46, 73]。 TiO_2 の色は白色から灰色または緑色に変化し、バンドギャップは 3.1eV から 2.5eV に減少し、可視光下で光触媒活性を示すようになってきている。HPT 処理後のバルク欠陥の存在による再結合の問題を解決するために、HPT 処理した試料をアニール処理したところ、光触媒活性と光電流の発生がさらに増加している。 $\text{TiO}_2\text{-II}$ が形成されることで、酸素空孔の存在や相間境界など他の要因にも影響されるが、可視光下で水素生成、紫外線下で CO_2 変換の光触媒活性が示されている（図 6e）。

ZnO の HPT 処理により高压岩塩相が形成され、それに伴いバンドギャップが 3.0eV から 1.8eV に狭まり、可視領域の光吸収率が向上した^[47]。このバンドギャップ狭窄は、第一原理計算でも予測されていた。酸素空孔と相間境界を多く含む高压相を含む HPT 処理された ZnO は、可視光下で光触媒によるローダミン分解を示し、その活性は処理圧力を上げると向上することが示されている（図 6f）。

4.4 ヘテロ接合の形成

ヘテロ接合は、2 つの異なる相または異なる半導体の組み合わせによって形成される空間電荷領域である。電荷キャリアはヘテロ接合を透過することができ、その結

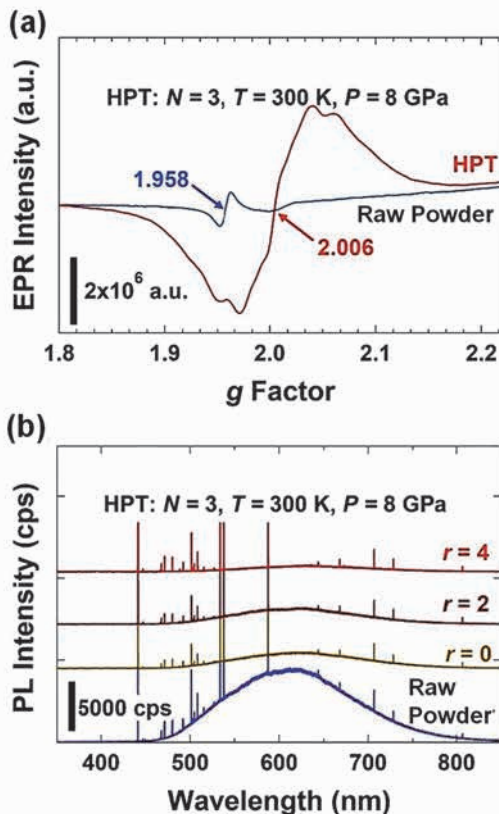


図 5 HPT 処理前後 Ga_6ZnON_6 の (a) EPR スペクトル、(b) フォトルミネッセンススペクトル (r は HPT 処理したディスクの中心からの半径)^[54]

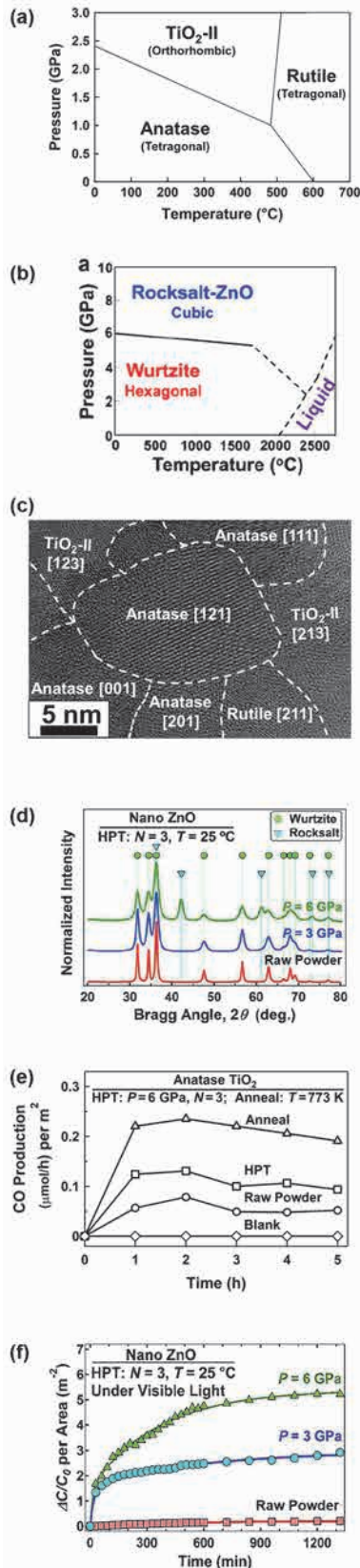


図6 HPT処理により導入された高压相による光触媒活性向上 (a) TiO_2 の相図^[73]、(b) ZnO の相図^[47]、(c) TiO_2 -II 高压相を含む TiO_2 の高解像度格子像^[73]、(d) ウルツ鉱高压相を含む ZnO の XRD プロファイル^[47]、(e) UV 下での HPT 処理およびアニール後の TiO_2 による CO_2 変換^[73]、(f) VIS 下での HPT 処理 ZnO のロードミン B 色素分解^[47]

果、この領域に電子場が形成される^[38]。ヘテロ接合は、電子と正孔の分離を促進し、光触媒の表面への移動を向上させ、反応を促進させる。さらに、再結合を大幅に抑制する^[37, 39]。前述のように、HPT 処理材料の中には、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の立方菱面体相^[48]、 ZrO_2 の単斜晶 - 正方晶相^[50]、 SiO_2 のコーサイト - 石英相^[51] など、2 つ以上の相の間にヘテロ接合形成に至る相変態を示すものがある。また、 $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ 複合体に HPT を適用してヘテロ接合を生成し、光触媒による水素生成を強化した例もある^[57]。また、高エントロピー酸化物である TiZrNbTaWO_{12} に 10 種類のヘテロジャンクションを生成し、可視光駆動型光触媒による酸素生成を行う試みもある^[58]。これら全ての場合において、HPT によって形成された相間境界は、 $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ 複合体について後述するように、光触媒活性を効果的に改善するために電子 - 正孔分離を加速するサイトとして機能することができる。

$\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ ：最近の研究では、光触媒水素製造の代表的な触媒である TiO_2 と ZnO を複合化させ、HPT を用いてヘテロ接合を生成した^[57]。この作業は、図 7a に示すように、電子 - 正孔分離を容易にするために行ったものである。HPT 処理により、 $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ ヘテロ接合以外にも、高压相の形成や様々な種類のヘテロ接合の形成が確認されている。 $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ コンポジットの XRD プロファイルは、図 7b のように TiO_2 と ZnO の 5 つの異なる相の存在を示している。HPT 処理後、複合体の光吸収率は可視光領域で著しく増加し、バンドギャップは 3 および 15 回の HPT ターンにおいてそれぞれ 3.2 eV から 2.6 eV および 1.6 eV に狭まることが確認されている。また、HPT 処理後は電子と正孔の再結合速度が効果的に抑制される。HPT ターン数を 15 回にすることで、電子構造、光吸収率、再結合の抑制が改善された。しかし 15 回の場合、非常に小さな結晶が形成され、結晶性が悪い場合、粉体混合物と 3 回で処理された試料に比べて光触媒による水素生成量が低下している (図 7c)。3 回で処理した複合体は、UV 照射下で初期の粉体混合物よりも 2.5 倍の水素生成量となっている。

4.5 高エントロピー・セラミックスの合成

高エントロピー・セラミックスは、少なくとも 5 つの主カチオンを持ち、混合エントロピーが 1.5R (R : 気体定数) より高い材料のことである^[73, 102]。これらの材料は、高い安定性、格子歪、固有の欠陥、高い混合エントロピーのため、様々な用途に採用されている^[103, 104]。それらは、リチウムイオン電池^[105-107]、触媒^[108-110]、光触媒^[55, 56, 72]、スーパーキャパシタ^[111-113]、誘電体^[114-116]、遮熱コーティング^[117-119] などがある。中でも著者らが初めて行った高エントロピー・セラミックスの光触媒への応用は、機能材料の新たな創製法として価値あるものと自負している。後述するように、酸化物 TiZrHfNbTaO_{11} 、

TiZrNbTaWO₁₂ と酸窒化物 TiZrHfNbTaO₆N₃ は HPT によって合成された高エントロピー・セラミックスで、光触媒による水素生成、CO₂ 変換、O₂ 生成に利用されている。d0 と d10 の電子配置を持つ酸化物や酸窒化物が良好な光触媒活性を示すことから、5 つの d0 カチオンを選択してこれらの光触媒を設計した。

① TiZrHfNbTaO₁₁ : HPT 法と高温酸化によって合成された、単斜晶と斜方晶の 2 つの相を持つ TiZrHfNbTaO₁₁ 高エントロピー酸化物 (HEO) は、TiO₂、ZrO₂、HfO₂、Nb₂O₅、Ta₂O₅ などの関連二元素酸化物 (図 8a) と比較

して優れた光吸収性を示した^[55]。この材料には、図 9a に示すように、酸素空孔や転位などの欠陥が含まれていた。さらに、代表的な光触媒であるアナターゼ型 TiO₂ や BiVO₄ と比較して低いフォトルミネッセンス強度を示し、この HEO では電子と正孔の再結合率が低いことを示している^[72]。さらに、この材料は、紫外線下で光電流を発生させ、水素を生成し、CO₂ を CO に変換する可能性を示していた。TiZrHfNbTaO₁₁ の水素および CO 生成速度は、アナターゼ型 TiO₂ や BiVO₄ より高く、ベンチマーク光触媒である TiO₂ (日本アエロジル社製 P25) とほぼ同じであった。この高い光触媒活性は、欠陥、界面相、高エントロピー相の形成により、電子と正孔の分離が促進され、その再結合が減少したことに起因している。

② TiZrHfNbTaO₆N₃ : 低バンドギャップ高エントロピー酸窒化物 (HEON) TiZrHfNbTaO₆N₃ は、HPT 処理後に酸化・窒化し合成した^[74]。この HEON は、対応する高エントロピー酸化物や二元系酸化物と比較して著しく高い光吸収率を示し (図 8a)、1.6 eV という狭いバンドギャップは、文献上報告されているほとんどの酸窒化物光触媒のバンドギャップよりも低い。この HEON は、ベンチマーク光触媒である HEO や TiO₂ (日本アエロジル社製 P25) と比較して、電子と正孔の再結合率が著しく低く、光電流の発生に成功した^[56]。さらに、図 8b に示すように、CO₂ 分子を表面に吸着させる高いポテンシャルを示した。この材料は、最も一般的な酸窒化物光触媒の一つである Ga₆ZnON₆ よりも高い活性で、紫外線照射下で水素を生成した (図 8c)。また、HEO や TiO₂ (日本アエロジル社製 P25) (図 8d) など、文献で報告されているすべての光触媒と比較して、CO₂ 変換における表面積あたりの光触媒活性が高いことも確認された。この HEON の光触媒活性の向上は、高い光吸収率と電子 - 正孔分離の容易さ、低い再結合率、水と CO₂ の吸着・変換に対する高い表面活性に起因しているものと考えられる。また、図 9b に示すように、この HEON には 2 つの相が存在し、インターフェイズを形成していることも、高い活性に寄与していると考えられる。

③ TiZrNbTaWO₁₂ : HEO である TiZrNbTaWO₁₂ は、HPT とそれに伴う高温酸化によって合成された^[58]。斜方晶 1 相、単斜晶 2 相、正方晶 2 相を含む 5 種類の相と 10 個のヘテロ接合を持っていた。この材料は、2.3-2.8eV という低いバンドギャップと、関連する二元系酸化物よりも高い吸光度を示した。この材料にヘテロ接合を導入することで、可視光照射下での光触媒による酸素生成に成功した。

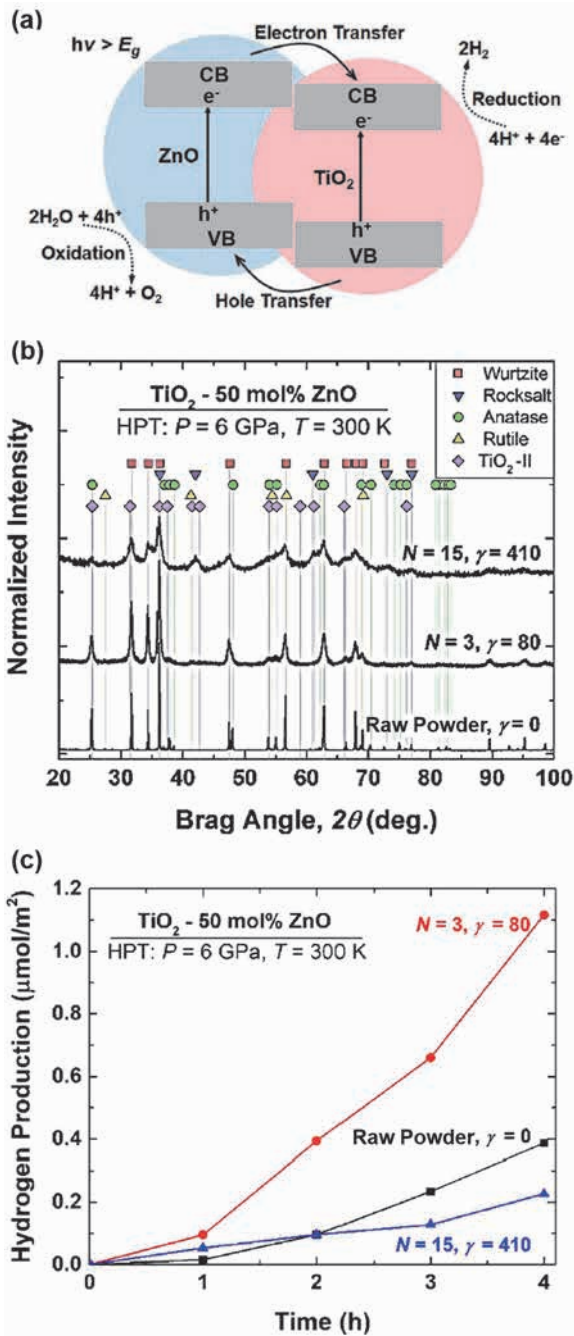


図 7 ヘテロ接合形成光触媒による水素生成

(a) ヘテロ接合を含む TiO₂-ZnO 複合体の電子バンド構造の模式図、(b) HPT 処理に伴う XRD の変化、(c) HPT 処理前後複合体による光触媒水素生成 (N は HPT のターン数)^[57]

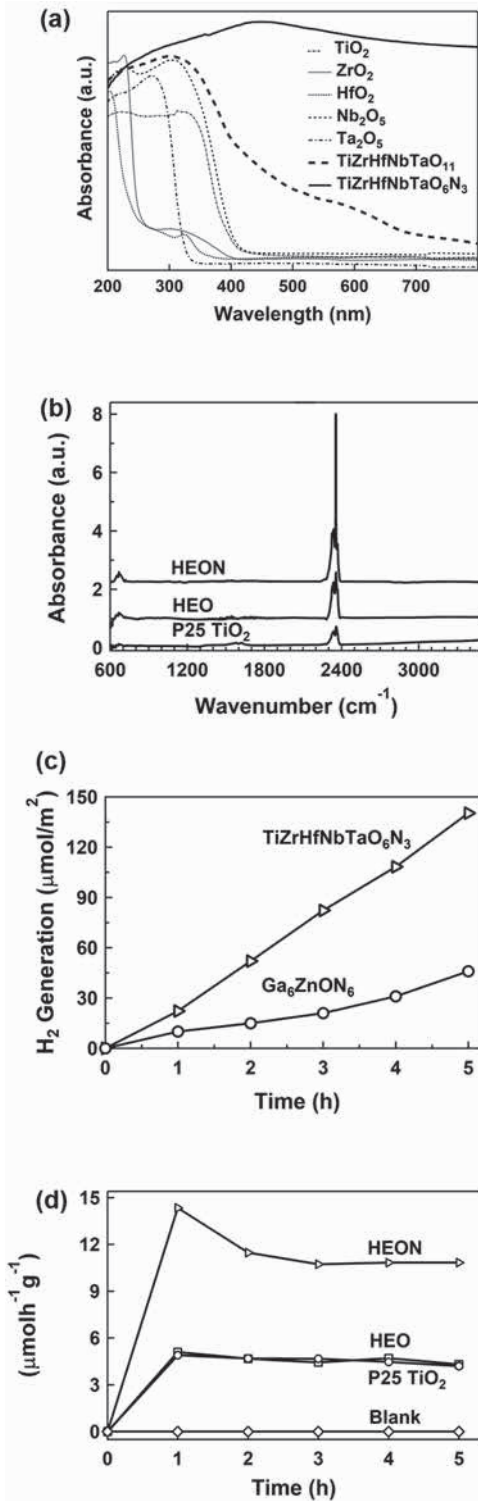


図8 高エントロピー・セラミックスの高光吸収と顕著な光触媒活性 (a) TiZrHfNbTaO₁₁、TiZrHfNbTaO₆N₃ および TiO₂、ZrO₂、HfO₂、Nb₂O₅、Ta₂O₅ などの関連二酸化物の紫外線可視分光スペクトル^[74]、(b) P25 TiO₂ と比較した TiZrHfNbTaO₁₁、および TiZrHfNbTaO₆N₃ の拡散反射赤外線フーリエ変換スペクトルにおいて、665cm⁻¹ と 2350cm⁻¹ のピークが表面上の CO₂ 化学吸着および物理吸着を表す^[56]、(c) Ga₆ZnON₆ と比較した TiZrHfNbTaO₆N₃ での光触媒による水素発生^[74]、(d) P25 TiO₂ と比較した TiZrHfNbTaO₁₁、および TiZrHfNbTaO₆N₃ の光触媒による CO₂ から CO 変換^[56]

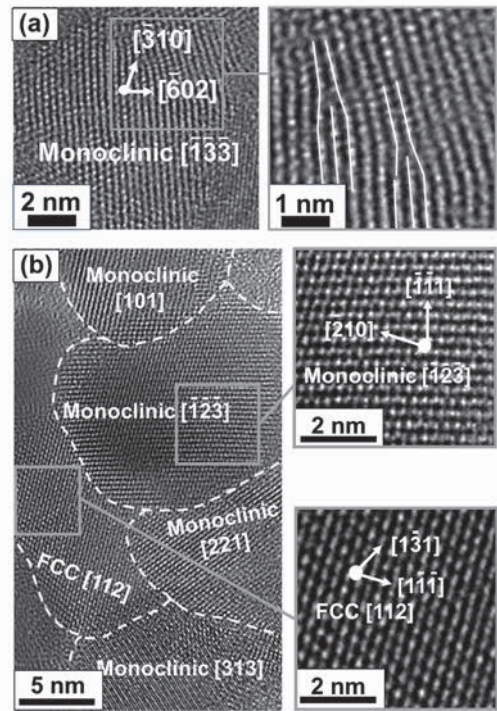


図9 HPT 処理により合成された高エントロピー・セラミックスの高解像度格子像 (a) 転位を含む TiZrHfNbTaO₁₁^[72]、(b) 単斜晶相と FCC 相およびそれらのヘテロ接合を含む TiZrHfNbTaO₆N₃^[74]

5. まとめと展望

光触媒による水からの水素製造、CO₂ の付加価値化合物への変換、廃水中の有害物質の分解は、従来の化学的手法に代わって利用できる可能性の高いクリーンプロセスである。これらの用途に用いられる光触媒は、バンドギャップが狭く、反応を支えるバンド構造が適切で、電子と正孔の再結合率が低く、表面活性が高いことが望まれる。近年では、高圧ねじり (HPT) 法により、さまざまな用途の活性光触媒を生成することができるようになった。この方法は、材料に非常に高いひずみと圧力を加え、その後、ナノ結晶、格子欠陥、格子ひずみ、ヘテロ接合を導入する。さらに、HPT は高圧相や高エントロピー相を合成することができる。HPT 法が高活性光触媒の開発に成功した主な理由の一つは、活性を高める効果的な戦略として、いくつかの構造・微細構造の特徴を同時に導入できることである。HPT 法は、光吸収の増加、光学バンドギャップの減少、電子バンド構造の最適化、電子と正孔の分離・移動の促進、電子と正孔の再結合速度の減少によって光触媒活性を向上させることが示された。また、HPT 法は、水素生成、酸素発生、CO₂ 変換に高い活性を示す高エントロピー型光触媒の導入に貢献した。

HPT 法で作製された光触媒は高い活性を示すものの、その高効率化のメカニズムについては、理論計算を用いたさらなる検討が必要である。また、HPT 法で製造さ

れた触媒は通常、比表面積が小さく、比表面積を増大させる新たな方法の開発が期待されている。HPT法は、高圧相や高エントロピー相を新しい光触媒として用いる新しい道を開いたが、今後、これらの新しい触媒を大量生産するためには、他の合成方法を用いる必要がある。特に、近年のカーボンニュートラル社会の構築の意義から、HPTが光触媒の分野に貢献し続けることが期待される。また、ハイエントロピー材料の研究開発に関しては他報でまとめているので適宜ご参照下さい^[120]。

謝辞

ここで紹介した成果の一部は S. AKRAMI 及び P. EDALATI へのホソカワ粉体工学振興財団研究者育成のもと実施したものである。同じく本成果の一部は K. EDALATI 文部科学省科学研究費補助金 (JP19H05176 & JP21H00150, JP22K18737) の一部助成を受け実施した成果である。標準サンプルとしたチタニア粒子を日本アエロジル株式会社にご提供頂いた。ここに記して感謝申し上げます。

参考文献

- [1] Gaya U.I., Abdullah A.H., Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 9 (2008) 1-12. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2007.12.003
- [2] Ma Y., Wang X., Jia Y., Chen X., Han H., Li C., Titanium dioxide-based nanomaterials for photocatalytic fuel, *Chemical Reviews*, 114 (2014) 9987-10043. DOI: 10.1021/cr500008u.
- [3] Tong H., Ouyang S., Bi Y., Umezawa N., Oshikiri M., Ye J., Nano-photocatalytic materials: possibilities and challenges, *Advanced Materials*, 24 (2012) 229-251. DOI: 10.1002/adma.201102752
- [4] Akpan U.G., Hameed B.H., Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: a review, *Journal of Hazardous Materials*, 170 (2009) 520-529. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.05.039
- [5] Maeda K., Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: History and recent developments, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 12 (2011) 237-268. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2011.07.001
- [6] Tu W., Zhou Y., Zou Z., Photocatalytic conversion of CO₂ into renewable hydrocarbon fuels: state-of-the-art accomplishment, challenges, and prospects, *Advanced Materials*, 26 (2014) 4607-4626. DOI: 10.1002/adma.201400087
- [7] Ajmal A., Majeed I., Malik R.N., Idriss H., Nadeem M.A., Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO₂ based photocatalysts: a comparative overview, *RSC Advances*, 4 (2014) 37003-37026. DOI: 10.1039/C4RA06658H
- [8] Ni M., M.K.H. Leung M.K.H., D.Y.C. Leung D.Y.C., Sumathy K., A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11 (2007) 401-425. DOI: 10.1016/j.rser.2005.01.009
- [9] Ola O., Maroto-Valer M.M., Review of material design and reactor engineering on TiO₂ photocatalysis for CO₂ reduction, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 24 (2015) 16-42. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2015.06.001
- [10] Chakrabarti S., Dutta B.K., Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst, *Journal of Hazardous Materials*, 112 (2004) 269-278. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2004.05.013
- [11] Lin Y.G., Hsu Y.K., Chen Y.C., Chen L.C., Chen S.Y., Chen K.H., Visible-light-driven photocatalytic carbon-doped porous ZnO nanoarchitectures for solar water-splitting, *Nanoscale*, 4 (2012) 6515-6519. DOI: 10.1039/C2NR31800H
- [12] Zhao J., Liu B., Meng L., He S., Yuan R., Hou Y., Ding Z., Lin H., Zhang Z., Wang X., Long J., Plasmonic control of solar-driven CO₂ conversion at the metal/ZnO interfaces, *Applied Catalysis B: Environmental*, 256 (2019) 117823. DOI: 10.1016/j.apcatb.2019.117823
- [13] Wen J., Xie J., Chen X., Li X., A review on g-C₃N₄-based photocatalysts, *Applied Surface Science*, 391 (2017) 72-123. DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.07.030
- [14] Ye S., Wang R., Wu M.Z., Yuan Y.P., A review on g-C₃N₄ for photocatalytic water splitting and CO₂ reduction, *Applied Surface Science*, 358 (2015) 15-27. DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.08.173
- [15] Yuan X., Zhou C., Jin Y., Jing Q., Yang Y., Shen X., Tang Q., Mu Y., Du A.K., Facile synthesis of 3D porous thermally exfoliated g-C₃N₄ nanosheet with enhanced photocatalytic degradation of organic dye, *Journal of Colloid and Interface Science*, 468 (2016) 211-219. DOI: 10.1016/j.jcis.2016.01.048
- [16] Liu Y., Ohko Y., Zhang R., Yang Y., Zhang Z., Degradation of malachite green on Pd/WO₃ photocatalysts under simulated solar light, *Journal of Hazardous Materials*, 184 (2010) 386-391. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.08.047
- [17] Wang F., Valentin C.D., Pacchioni G., Doping of WO₃ for photocatalytic water splitting: hints from density functional theory, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012)

- 8901-8909. DOI: 10.1021/jp300867j
- [18] Wang H., Zhang L., Wang K., Sun X., Wang W., Enhanced photocatalytic CO₂ reduction to methane over WO₃·0.33H₂O via Mo doping, *Applied Catalysis B: Environmental*, 243 (2019a) 771-779. DOI: 10.1016/j.apcatb.2018.11.021
- [19] Huang S.T., Lee W.W., Chang J.L., Huang W.S., Cho S.Y., Chen C.C., Hydrothermal synthesis of SrTiO₃ nanocubes: characterization, photocatalytic activities, and degradation pathway, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45 (2014a) 1927-1936. DOI: 10.1016/j.jtice.2014.02.003
- [20] Iwashina K., Kudo A., Rh-Doped SrTiO₃ photocatalyst electrode showing cathodic photocurrent for water splitting under visible-light irradiation, *Journal of the American Chemical Society*, 133 (2011) 13272-13275. DOI: 10.1021/ja2050315
- [21] Shan J., Raziq F., Humayun M., Zhou W., Qu Y., Wang G., Li Y., Improved charge separation and surface activation via boron-doped layered polyhedron SrTiO₃ for co-catalyst free photocatalytic CO₂ conversion, *Applied Catalysis B: Environmental*, 219 (2017) 10-17. DOI: 10.1016/j.apcatb.2017.07.024
- [22] Hagiwara H., Kakigi R., Takechi S., Watanabe M., Hinokuma S., Ida S., Ishihara T., Effects of preparation condition on the photocatalytic activity of porphyrin-modified GaN:ZnO for water splitting, *Surface and Coatings Technology*, 324 (2017) 601-606. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2016.10.054
- [23] Maeda K., Takata T., Hara M., Saito N., Inoue Y., Kobayashi H., Domen K., GaN:ZnO Solid solution as a photocatalyst for visible-light-driven overall water splitting, *Journal of the American Chemical Society*, 127 (2005) 8286-8287. DOI: 10.1021/ja0518777
- [24] Ohno T., Bai L., Hisatomi T., Maeda K., Domen K., Photocatalytic water splitting using modified GaN:ZnO solid solution under visible light: long-time operation and regeneration of activity, *Journal of the American Chemical Society*, 134 (2012) 8254-8259. DOI: 10.1021/ja302479f
- [25] Gao S., Gu B., Jiao X., Sun Y., Zu X., Yang F., Zhu W., Wang C., Feng Z., Ye B., Xie Y., Highly efficient and exceptionally durable CO₂ photoreduction to methanol over freestanding defective single-unit-cell bismuth vanadate layers, *Journal of the American Chemical Society*, 139 (2017) 3438-3445. DOI: 10.1021/jacs.6b11263
- [26] Sun S., Wang W., Li D., Zhang L., Jiang D., Solar light driven pure water splitting on quantum sized BiVO₄ without any cocatalyst, *ACS Catalysis*, 4 (2014) 3498-3503. DOI: 10.1021/cs501076a
- [27] Zhou B., Zhao X., Liu H., Qu J., Huang C.P., Visible-light sensitive cobalt-doped BiVO₄ (Co-BiVO₄) photocatalytic composites for the degradation of methylene blue dye in dilute aqueous solutions, *Applied Catalysis B: Environmental*, 99 (2010) 214-221. DOI: 10.1016/j.apcatb.2010.06.022
- [28] Huang Y., Li H., Balogun M.S., Liu W., Tong Y., Lu X., Ji H., Oxygen vacancy induced bismuth oxyiodide with remarkably increased visible-light absorption and superior photocatalytic performance, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6 (2014b) 22920-22927. DOI: 10.1021/am507641k
- [29] Lei F., Sun Y., Liu K., Gao S., Liang L., Pan B., Xie Y., Oxygen vacancies confined in ultrathin indium oxide porous sheets for promoted visible-light water splitting, *Journal of the American Chemical Society*, 136 (2014) 6826-6829. DOI: 10.1021/ja501866r
- [30] Yu H., Li J., Zhang Y., Yang S., Han K., Dong F., Ma T., Huang H., Three-in-one oxygen vacancies: whole visible-spectrum absorption, efficient charge separation, and surface site activation for robust CO₂ photoreduction, *Angewandte Chemie International Edition*, 58 (2019) 3880-3884. DOI: 10.1002/anie.201813967
- [31] Di J., Song P., Zhu C., Chen C., Xiong J., Duan M., Long R., Zhou W., Xu M., Kang L., Lin Bo, Liu D., Chen S., Liu C., Li H., Zhao Y., Li S., Yan Q., Song L., Liu Z., Strain-engineering of Bi₁₂O₁₇Br₂ nanotubes for boosting photocatalytic CO₂ reduction, *ACS Materials Letter*, 2 (2020) 1025-1032. DOI: 10.1021/acsmaterialslett.0c00306
- [32] Feng H., Xu Z., Wang L., Yu Y., Mitchell D., Cui D., Xu X., Shi J., Sannomiya T., Du Y., Hao W., Dou S.X., Modulation of photocatalytic properties by strain in 2D BiOBr nanosheets, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7 (2015) 27592-27596. DOI: 10.1021/acsmami.5b08904
- [33] Sa B., Li Y.L., Qi J., Ahuja R., Sun Z., Strain engineering for phosphorene: the potential application as a photocatalyst, *The Journal of Physical Chemistry C*, 118 (2014) 26560-26568. DOI: 10.1021/jp508618t. Sa B., Li Y.-L., Qi J., Ahuja R., Sun Z., Strain engineering for phosphorene: the potential application as a photocatalyst, *The Journal of Physical Chemistry C*, 118 (2014) 26560-26568. DOI: 10.1021/jp508618t
- [34] Li Y., Wang W.N., Zhan Z., Woo M.H., Wu C.Y., Biswas P., Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on mesoporous silica supported Cu/TiO₂ catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 100 (2010) 386-392. DOI: 10.1016/j.apcatb.2010.08.015

- [35] Pauporté T., Rathouský J., Electrodeposited mesoporous ZnO thin films as efficient photocatalysts for the degradation of dye pollutants, *Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 7639-7644. DOI: 10.1021/jp071465f
- [36] Puangpetch T., Sreethawong T., Yoshikawa S., Chavadej S., Hydrogen production from photocatalytic water splitting over mesoporous-assembled SrTiO₃ nanocrystal-based photocatalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 312 (2009) 97-106. DOI: 10.1016/j.molcata.2009.07.012
- [37] Cao S., Shen B., Tong T., Fu J., Yu J., 2D/2D heterojunction of ultrathin MXene/Bi₂WO₆ nanosheets for improved photocatalytic CO₂ reduction, *Advanced Functional Materials*, 28 (2018) 1800136. DOI: 10.1002/adfm.201800136
- [38] Moniz S.J.A., Shevlin S.A., Martin D.J., Guo Z.X., Tang J., Visible-light driven heterojunction photocatalysts for water splitting - a critical review, *Energy & Environmental Science*, 8 (2015) 731-759. DOI: 10.1039/C4EE03271C
- [39] Uddin M.T., Nicolas Y., Olivier C., Toupance T., Servant L., Müller M.M., Kleebe H.J., Ziegler J., Jaegermann W., Nanostructured SnO₂-ZnO heterojunction photocatalysts showing enhanced photocatalytic activity for the degradation of organic dyes, *Inorganic Chemistry*, 51 (2012) 7764-7773. DOI: 10.1021/ic300794j
- [40] Etman A.S., Abdelhamid H.N., Yuan Y., Wang L., Zou X., Sun J., Facile water-based strategy for synthesizing MoO_{3-x} nanosheets: efficient visible light photocatalysts for dye degradation, *ACS Omega*, 3 (2018) 2193-2201. DOI: 10.1021/acsomega.8b00012
- [41] Tu W., Zhou Y., Liu Q., Tian Z., Gao J., Chen X., Zhang H., Liu J., Zou Z., Robust hollow spheres consisting of alternating titania nanosheets and graphene nanosheets with high photocatalytic activity for CO₂ conversion into renewable fuels, *Advanced Functional Materials*, 22 (2012) 1215-1221. DOI: 10.1002/adfm.201102566
- [42] Yu J., Q L., Jaroniec M., Hydrogen production by photocatalytic water splitting over Pt/TiO₂ nanosheets with exposed (001) facets, *The Journal of Physical Chemistry C*, 114 (2010) 13118-13125. DOI: 10.1021/jp104488b
- [43] Kuvarega A.T., Krause R.W.M., Mamba B.B., Nitrogen/palladium-codoped TiO₂ for efficient visible light photocatalytic dye degradation, *The Journal of Physical Chemistry C*, 115 (2011) 22110-22120. DOI: 10.1021/jp203754j
- [44] Lee G.J., Anandan S., Masten S.J., Wu J.J., Photocatalytic hydrogen evolution from water splitting using Cu doped ZnS microspheres under visible light irradiation, *Renewable Energy*, 89 (2016) 18-26. DOI: 10.1016/j.renene.2015.11.083
- [45] Liu B., Ye L., Wang R., Yang J., Zhang Y., Guan R., Tian L., Chen X., Phosphorus-doped graphitic carbon nitride nanotubes with amino-rich surface for efficient CO₂ capture, enhanced photocatalytic activity, and product selectivity, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10 (2018) 4001-4009. DOI: 10.1021/acscami.7b17503
- [46] Razavi-Khosroshahi H., Edalati K., Hirayama M., Emami H., Arita M., Yamauchi M., Hagiwara H., Ida S., Ishihara T., Akiba E., Horita Z., Fuji M., Visible- light-driven photocatalytic hydrogen generation on nanosized TiO₂II stabilized by high-pressure torsion, *ACS Catalysis*, 6 (2016b) 5103-5107. DOI: 10.1021/acscatal.6b01482
- [47] Razavi-Khosroshahi H., Edalati K., Wu J., Nakashima Y., Arita M., Ikoma Y., Sadakiyo M., Inagaki Y., Staykov A., Yamauchi M., Horita Z., Fuji M., High-pressure zinc oxide phase as visible-light-active photocatalyst with narrow band gap, *Journal of Materials Chemistry A*, 5 (2017b) 20298-20303. DOI: 10.1039/C7TA05262F
- [48] Edalati K., Review on recent advancements in severe plastic deformation of oxides by high-pressure torsion (HPT), *Advanced Engineering Materials*, 21 (2019b) 1800272. DOI: 10.1002/adem.201800272
- [49] Fujita I., Edalati K., Wang Q., Arita M., Watanabe M., Munetoh S., Ishihara T., Horita Z., High-pressure torsion to induce oxygen vacancies in nanocrystals of magnesium oxide: Enhanced light absorbance, photocatalysis and significance in geology, *Materialia*, 11 (2020a) 100670. DOI: 10.1016/j.mtla.2020.100670
- [50] Wang Q., Edalati K., Koganemaru Y., Nakamura S., Watanabe M., Ishihara T., Horita Z., Photocatalytic hydrogen generation on low-bandgap black zirconia (ZrO₂) produced by high-pressure torsion, *Journal of Materials Chemistry A*, 8 (2020b) 3643-3650. DOI: 10.1039/C9TA11839J
- [51] Wang Q., Edalati K., Fujita I., Watanabe M., Ishihara T., Horita Z., High-pressure torsion of SiO₂ quartz sand: Phase transformation, optical properties, and significance in geology, *Journal of the American Ceramic Society*, 103 (2020a) 6594-6602. DOI: 10.1111/jace.17362
- [52] Edalati K., Fujiwara K., Takechi S., Wang Q., Arita M., Watanabe M., Sauvage X., Ishihara T., Horita Z., Improved photocatalytic hydrogen evolution on tantalate perovskites CsTaO₃ and LiTaO₃ by strain-induced vacancies, *ACS Applied Energy Materials*, 3 (2020a) 1710-1718. DOI: 10.1021/acsaem.9b02197
- [53] Akrami S., Murakami Y., Watanabe M., Ishihara T., Arita M., Guo Q., Fuji M., Edalati K., Enhanced CO₂ conversion on highly-strained and oxygen-deficient BiVO₄

- photocatalyst, *Chemical Engineering Journal*, 442 (2022c) 136209. DOI: 10.1016/j.cej.2022.136209
- [54] Edalati K., Uehiro R., Takechi S., Wang Q., Arita M., Watanabe M., Ishihara T., Horita Z., Enhanced photocatalytic hydrogen production on GaN-ZnO oxynitride by introduction of strain-induced nitrogen vacancy complexes, *Acta Materialia*, 185 (2020b) 149-156. DOI: 10.1016/j.actamat.2019.12.007
- [55] Edalati P., Wang Q., Razavi-Khosroshahi H., Fuji M., Ishihara T., Edalati K., Photocatalytic hydrogen evolution on a high entropy oxide, *Journal of Materials Chemistry A*, 8 (2020c) 3814-3821. DOI: 10.1039/C9TA12846H
- [56] Akrami S., Edalati P., Shundo Y., Watanabe M., Ishihara T., Fuji M., Edalati K., Significant CO₂ photoreduction on a high-entropy oxynitride, *Chemical Engineering Journal*. 449 (2022a) 137800. DOI: doi.org/10.1016/j.cej.2022.137800
- [57] Hidalgo-Jimenez J., Wang Q., Edalati K., Cubero-Sesin J.M., Razavi-Khosroshahi H., Ikoma Y., Gutiérrez-Fallas D., Dittel-Meza F.A., Rodríguez-Rufino J.C., Fuji M., Horita Z., Phase transformations, vacancy formation and variations of optical and photocatalytic properties in TiO₂-ZnO composites by high-pressure torsion, *International Journal of Plasticity*, 124 (2020) 170-185. DOI: 10.1016/j.ijplas.2019.08.010
- [58] Edalati P., Itagoe Y., Ishihara H., Ishihara T., Emami H., Arita M., Fuji M., Edalati K., Visible-light photocatalytic oxygen production on a high-entropy oxide by multiple-heterojunction introduction, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 433 (2022b) 114167. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2022.114167
- [59] Estrin Y., Vinogradov A., Extreme grain refinement by severe plastic deformation: A wealth of challenging science, *Acta Materialia*, 61 (2013) 782-817. DOI: 10.1016/j.actamat.2012.10.038
- [60] Valiev R., Nanostructuring of metals by severe plastic deformation for advanced properties, *Nature Materials*, 3 (2004) 511-516. DOI: 10.1038/nmat1180
- [61] Bridgman P.W., Effects of high shearing stress combined with high hydrostatic pressure. *Physical Review*, 48 (1935) 825-847. DOI: 10.1103/PhysRev.48.825
- [62] Edalati K., Horita Z., Scaling-up of high-pressure torsion using ring shape, *Materials Transactions*, 50 (2009) 92-95. DOI: 10.2320/matertrans.MD200822
- [63] Edalati K., Horita Z., A review on high-pressure torsion (HPT) from 1935 to 1988, *Materials Science and Engineering: A*, 652 (2016) 325-352. DOI: 10.1016/j.msea.2015.11.074
- [64] Edalati K., Horita Z., High-pressure torsion of pure metals: Influence of atomic bond parameters and stacking fault energy on grain size and correlation with hardness, *Acta Materialia*, 59 (2011) 6831-6836. DOI: 10.1016/j.actamat.2011.07.046
- [65] Starink M.J., Cheng X., Yang S., Hardening of pure metals by high-pressure torsion: A physically based model employing volume-averaged defect evolutions, *Acta Materialia*, 61 (2013) 183-192. DOI: 10.1016/j.actamat.2012.09.048
- [66] Edalati K., Emami H., Staykov A., Smith D.J., Akiba E., Horita Z., Formation of metastable phases in magnesium-titanium system by high-pressure torsion and their hydrogen storage performance, *Acta Materialia*, 99 (2015b) 150-156. DOI: 10.1016/j.actamat.2015.07.060
- [67] Edalati K., Fujita I., Sauvage X., Arita M., Horita Z., Microstructure and phase transformations of silica glass and vanadium oxide by severe plastic deformation via high-pressure torsion straining, *Journal of Alloys and Compounds*, 779 (2019a) 394-398. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.11.086
- [68] Edalati K., Horita Z., Mine Y., High-pressure torsion of hafnium, *Materials Science and Engineering: A*, 527 (2010a) 2136-2141. DOI: 10.1016/j.msea.2009.11.060
- [69] Edalati K., Horita Z., Application of high-pressure torsion for consolidation of ceramic Powders, *Scripta Materialia*, 63 (2010) 174-177. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2010.03.048
- [70] Ikoma Y., Hayano K., Edalati K., Saito K., Guo Q., Horita Z., Phase transformation and nanograin refinement of silicon by processing through high-pressure torsion, *Applied Physics Letters*, 101 (2012) 121908. DOI: 10.1063/1.4754574
- [71] Edalati K., Bachmaier A., Beloshenko V.A., Beygelzimer Y., Blank V.D., Botta W.J., Bryła K., Čížek J., Divinski S., Enikeev N.A., Estrin Y., Faraji G., Figueiredo R.B., Fuji M., Furuta T., et al., Nanomaterials by severe plastic deformation: review of historical developments and recent advances, *Materials Research Letters*, 10 (2022a) 163-256. DOI: 10.1080/21663831.2022.2029779
- [72] Akrami S., Murakami Y., Watanabe M., Ishihara T., Arita M., Fuji M., Edalati K., Defective high-entropy oxide photocatalyst with high activity for CO₂ conversion, *Applied Catalysis B: Environmental*, 303 (2022b) 120896. DOI: 10.1016/j.apcatb.2021.120896
- [73] Akrami S., Watanabe M., Ling T.H., Ishihara T., Arita M., Fuji M., Edalati K., High pressure TiO₂-II polymorph as an active photocatalyst for CO₂ to CO conversion, *Applied Catalysis B: Environmental*, 298 (2021b) 120566. DOI: 10.1016/j.apcatb.2021.120566
- [74] Edalati P., Shen X.F., Watanabe M., Ishihara T., Arita M.,

- Fuji M., Edalati K., High-entropy oxynitride as a low-bandgap and stable photocatalyst for hydrogen production, *Journal of Materials Chemistry A*, 9 (2021) 15076-15086. DOI: 10.1039/D1TA03861C
- [75] Edalati K., Metallurgical alchemy by ultra-severe plastic deformation via high-pressure torsion process, *Materials Transactions*, 60 (2019a) 1221-1229. DOI: 10.2320/matertrans.MF201914
- [76] Edalati K., Wang Q., Eguchi H., Razavi-Khosroshahi H., Emami H., Yamauchi M., Fuji M., Horita Z., Impact of TiO₂-II phase stabilized in anatase matrix by high-pressure torsion on electrocatalytic hydrogen production, *Materials Research Letters*, 7 (2019c) 334-339. DOI: 10.1080/21663831.2019.1609111
- [77] Delogu F., Are processing conditions similar in ball milling and high-pressure torsion? The case of the tetragonal-to-monoclinic phase transition in ZrO₂ powders, *Scripta Materialia*, 67 (2012) 340-343. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2012.05.031
- [78] Razavi-Khosroshahi H., Edalati K., Arita M., Horita Z., Fuji M., Plastic strain and grain size effect on high-pressure phase transformations in nanostructured TiO₂ ceramics, *Scripta Materialia*, 124 (2016a) 59-62. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2016.06.022
- [79] Feng B., Levitas V.I., Li W., FEM modeling of plastic flow and strain-induced phase transformation in BN under high pressure and large shear in a rotational diamond anvil cell, *International Journal of Plasticity*, 113 (2019) 236-254. DOI: 10.1016/j.ijplas.2018.10.004
- [80] Feng B., Levitas V.I., Coupled elastoplasticity and plastic strain-induced phase transformation under high pressure and large strains: Formulation and application to BN sample compressed in a diamond anvil cell, *International Journal of Plasticity*, 96 (2017) 156-181. DOI: 10.1016/j.ijplas.2017.05.002
- [81] Fujita I., Edalati P., Wang Q., Watanabe M., Arita M., Munetoh S., Ishihara T., Edalati K., Novel black bismuth oxide (Bi₂O₃) with enhanced photocurrent generation, produced by high-pressure torsion straining, *Scripta Materialia*, 187 (2020b) 366-370. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2020.06.052
- [82] Wang Q., Watanabe M., Edalati K., Visible-light photocurrent in nanostructured high-pressure TiO₂-II (Columbite) Phase, *The Journal of Physical Chemistry C*, 124 (2020c) 13930-13935. DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c03923
- [83] Edalati K., Arimura M., Ikoma Y., Daio T., Miyata T., Smith D.J., Horita Z., Plastic deformation of BaTiO₃ ceramics by high-pressure torsion and changes in phase transformations, optical and dielectric properties, *Materials Research Letters*, 3 (2015a) 216-221. DOI: 10.1080/21663831.2015.1065454
- [84] Makhnev A.A., Nomerovannaya L.V., Gizhevskii B.A., Naumov S.V., Kostromitin N.V., Effect of redistribution of the optical spectral weight in CuO nanostructured ceramics, *Solid State Phenomenon*, 168-169 (2011) 285-288. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.168-169.285
- [85] Qi Y., Kauffmann Y., Kosinova A., Kilmametov A.R., Straumal B.B., Rabkin E., Gradient bandgap narrowing in severely deformed ZnO nanoparticles, *Materials Research Letters*, 9 (2021) 58-64. DOI: 10.1080/21663831.2020.1821111
- [86] Razavi-Khosroshahi H., Edalati K., Emami H., Akiba E., Horita Z., Fuji M., Optical properties of nanocrystalline monoclinic Y₂O₃ stabilized by grain size and plastic strain effects via high-pressure torsion, *Inorganic Chemistry*, 56 (2017a) 2576-2580. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b02725
- [87] Gizhevskii B.A., Sukhorukov Y.P., Nomerovannaya L.V., Makhnev A.A., Ponosov Y.S., Telegin A.V., Mostovshchikov E.V., Features of optical properties and the electronic structure of nanostructured oxides of 3d-Metals, *Solid State Phenomenon*, 168-169 (2011) 317-320. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.168-169.317
- [88] Mostovshchikova E.V., Gizhevskii B.A., Loshkareva N.N., Galakhov V.R., Naumov S.V., Ponosov Y.S., Ovechkina N.A., Kostromitina N.V., Buling A., Neumann M., Infrared and X-ray absorption spectra of Cu₂O and CuO nanoceramics, *Solid State Phenomenon*, 190 (2012) 683-686. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.190.683
- [89] Telegin A.V., Gizhevskii B.A., Nomerovannaya L.V., Makhnev A.A., The optical and magneto-optical properties of nanostructured oxides of 3d-metals, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 25 (2012) 2683-2686. DOI: 10.1007/s10948-011-1242-1
- [90] Permyakova I., Glezer A., Amorphous-nanocrystalline composites prepared by high-pressure torsion, *Metals*, 10 (2020) 511. DOI: 10.3390/met10040511
- [91] Qian C., He Z., Liang C., Ji W., New in situ synthesis method for Fe₃O₄/flake graphite nanosheet composite structure and its application in anode materials of lithium-ion batteries, *Journal of Nanomaterials*, 2018 (2018) 2417949. DOI: 10.1155/2018/2417949
- [92] Qi Y., Kosinova A., Kilmametov A.R., Straumal B.B., Rabkin E., Plastic flow and microstructural instabilities during high-pressure torsion of Cu/ZnO composites, *Materials Characterization*, 145 (2018) 389-401. DOI: 10.1016/j.matchar.2018.09.001
- [93] Kuznetsova E.I., Degtyarev M.V., Zyuzeva, I.B. Bobylev N.A., Pilyugin V.P., Microstructure of YBa₂Cu₃O_y

- subjected to severe plastic deformation by high pressure torsion, *Physics of Metals and Metallography*, 118 (2017) 815-823. DOI: 10.1134/S0031918X17080099
- [94] Shabashov V.A., Makarov A.V., Kozlov K.A., Sagaradze V.V., Zamatovskii A.E., Volkova E.G., Luchko S.N., Deformation-induced dissolution and precipitation of nitrides in austenite and ferrite of a high-nitrogen stainless steel, *Physics of Metals and Metallography*, 119 (2018) 193-204. DOI: 10.1134/S0031918X18020096
- [95] Li X., Xie J., Jiang C., Yu J., Zhang P., Review on design and evaluation of environmental Photocatalysts, *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 12 (2018) 14. DOI: 10.1007/s11783-018-1076-1
- [96] Lu H., Tournet J., Dastafkan K., Liu Y., Ng Y.H., Karuturi S.K., Zhao C., Yin Z., Noble-metal-free multicomponent nanointegration for sustainable energy conversion, *Chemical Reviews*, 121 (2021) 10271-10366. DOI: 10.1021/acs.chemrev.0c01328
- [97] Habisreutinger A.S.N., Schmidt-Mende L., Stolarczyk J.K., Photocatalytic reduction of CO₂ on TiO₂ and other semiconductors, *Angewandte Chemie International Edition*, 52 (2013) 7372-7408. DOI: 10.1002/anie.201207199
- [98] Maeda K., Domen K., New non-oxide photocatalysts designed for overall water splitting under visible light, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 7851-7861. DOI: 10.1021/jp070911w
- [99] Wang K., Lu J., Lu Y., Lau C.H., Zheng Y., Fan X., Unravelling the C-C coupling in CO₂ photocatalytic reduction with H₂O on Au/TiO_{2-x}: combination of plasmonic excitation and oxygen vacancy, *Applied Catalysis B: Environmental*, 292 (2021) 120147. DOI: 10.1016/j.apcatb.2021.120147
- [100] Fu J., Jiang K., Qiu X., Yu J., Liu M., Product selectivity of photocatalytic CO₂ reduction reactions, *Materials Today*, 32 (2020) 222-243. DOI: 10.1016/j.mattod.2019.06.009
- [101] Edalati K., Fujita I., Takechi S., Nakashima Y., Kumano K., Razavi-Khosroshahi H., Arita M., Watanabe M., Sauvage X., Akbay T., Ishihara T., Fuji M., Horita Z., Photocatalytic activity of aluminum oxide by oxygen vacancy generation using high-pressure torsion straining, *Scripta Materialia*, 173 (2019b) 120-124. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2019.08.011
- [102] Oses C., Toher C., Curtarolo S., High-entropy ceramics, *Nature Reviews Materials*, 5 (2020) 295-309. DOI: 10.1038/s41578-019-0170-8
- [103] Zhang R.Z., Reece M.J., Review of high entropy ceramics: design, synthesis, structure and properties, *Journal of Materials Chemistry A*, 7 (2019) 22148-22162. DOI: 10.1039/C9TA05698J
- [104] Xiang H., Xing Y., Dai F., Wang H., Su L., Miao L., Zhang G., Wang Y., Qi X., Yao L., Wang H., Zhao B., Li J., Zhou Y., High-entropy ceramics: Present status, challenges, and a look forward, *Journal of Advanced Ceramics*, 10 (2021) 385-441. DOI: 10.1007/s40145-021-0477-y
- [105] Lun Z., Ouyang B., Kwon D.H., Ha Y., Foley E.E., Huang T.Y., Cai Z., Kim H., Balasubramanian M., Sun Y., Huang J., Tian Y., Kim H., McCloskey B.D., Yang W., Clément R.J., Ji H., Ceder G., Cation-disordered rocksalt-type high-entropy cathodes for Li-ion batteries, *Nature Materials*, 20 (2021) 214-221. DOI: 10.1038/s41563-020-00816-0
- [106] Nguyen T.X., Patra J., Chang J.K., Ting J.M., High entropy spinel oxide nanoparticles for superior lithiation-delithiation performance, *Journal of Materials Chemistry A*, 8 (2020) 18963-18973. DOI: 10.1039/D0TA04844E
- [107] Wang Q., Sarkar A., Wang D., Velasco L., Azmi R., Bhattacharya S.S., Bergfeldt T., Düvel A., Heitjans P., Brezesinski T., Hahn H., Breitung B., Multi-anionic and -cationic compounds: new high entropy materials for advanced Li-ion batteries, *Energy & Environmental Science*, 12 (2019b) 2433-2442. DOI: 10.1039/C9EE00368A
- [108] Albedwawi S.H., AlJaberi A., Haidemenopoulos G.N., Polychronopoulou K., High entropy oxides-exploring a paradigm of promising catalysts: A review, *Materials & Design*, 202 (2021) 109534. DOI: 10.1016/j.matdes.2021.109534
- [109] Qiao H., Wang X., Dong Q., Zheng H., Chen G., Hong M., Yang C.P., Wu M., He K., Hu L., A high-entropy phosphate catalyst for oxygen evolution reaction, *Nano Energy*, 86 (2021) 106029. DOI: 10.1016/j.nanoen.2021.106029
- [110] Xu H., Zhang Z., Liu J., Do-Thanh C.L., Chen H., Xu S., Lin Q., Jiao Y., Wang J., Wang Y., Chen Y., Dai S., Entropy-stabilized single-atom Pd catalysts via high-entropy fluorite oxide supports, *Nature Communications*, 11 (2020) 3908. DOI: 10.1038/s41467-020-17738-9
- [111] Jin T., Sang X., Unocic R.R., Kinch R.T., Liu X., Hu J., Liu H., Dai S., Mechanochemical assisted synthesis of high-entropy metal nitride via a soft urea strategy, *Advanced Materials*, 30 (2018) 1707512. DOI: 10.1002/adma.201707512
- [112] Liang B., Ai Y., Wang Y., Liu C., Ouyang S., Liu M., Spinel-type (FeCoCrMnZn)₃O₄ high-entropy oxide: facile preparation and supercapacitor performance, *Materials*, 13 (2020) 5798. DOI: 10.3390/ma13245798
- [113] Talluri B., Aparna M.L., Sreenivasulu N., Bhattacharya S.S., Thomas T., High entropy spinel metal oxide (CoCrFeMnNi)₃O₄ nanoparticles as a high-performance

- supercapacitor electrode material, *Journal of Energy Storage*, 42 (2021) 103004. DOI: 10.1016/j.est.2021.103004
- [114] Bérardan D., Franger S., Dragoe D., Meena A.K., Dragoe N., Colossal dielectric constant in high entropy oxides, *Physica Status Solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, 10 (2016) 328-333. DOI: 10.1002/pssr.201600043
- [115] Zhou S., Pu Y., Zhang Q., Shi R., Guo X., Wang W., Ji J., Wei T., Ouyang T., Microstructure and dielectric properties of high entropy Ba (Zr_{0.2}Ti_{0.2}Sn_{0.2}Hf_{0.2}Me_{0.2})O₃ perovskite oxides, *Ceramics International*, 46 (2020) 7430-7437. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.11.239
- [116] Zhou S., Pu Y., Zhao X., Ouyang T., Ji J., Zhang Q., Zhang C., Sun S., Sun R., Li J., Wang D., Dielectric temperature stability and energy storage performance of NBT-based ceramics by introducing high-entropy oxide, *Journal of the American Ceramic Society*, 105 (2022) 4796-4804. DOI: 10.1111/jace.18455
- [117] Li F., Zhou L., Liu J.X., Liang Y., Zhang G.J., High-entropy pyrochlores with low thermal conductivity for thermal barrier coating materials, *Journal of Advanced Ceramics*, 8 (2019) 576-582. DOI: 10.1007/s40145-019-0342-4
- [118] Ren K., Wang Q., Shao G., Zhao X., Wang Y., Multicomponent high-entropy zirconates with comprehensive properties for advanced thermal barrier coating, *Scripta Materialia*, 178 (2020) 382-386. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2019.12.006
- [119] Zhang D., Yu Y., Feng X., Tian Z., Song R., Thermal barrier coatings with high-entropy oxide as a top coat, *Ceramics International*, 48 (2022) 1349-1359. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.09.219
- [120] Akrami S., Edalati P., Edalati K., Fuji M., High-entropy ceramics: review of principles, production and applications, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 146 (2021a) 100644. DOI: 10.1016/j.mser.2021.100644