

1P110

酸窒化物光触媒 CaTaO_2N の anion order とバンド構造に関する理論的研究

(東大院工¹、JST-CREST²) ○久保綾子^{1,2}、Giorgi Giacomo^{1,2}、山下晃一^{1,2}

Ab-initio investigations on the anion ordering and band structure of oxynitride photocatalyst CaTaO_2N

(The Univ. of Tokyo¹, JST-CREST²) ○Ayako Kubo^{1,2}, Giorgi Giacomo^{1,2}, Koichi Yamashita^{1,2}

【研究背景】

水素社会の実現に向けて、可視光応答型光触媒を用いた水の全分解が切望されている。 CaTaO_2N をはじめとする酸窒化物光触媒は、可視光エネルギーに相当する小さなバンドギャップを持つことで注目される[1]。一方で、価電子帯上端が酸素発生電位を十分に下回りにくいというトレードオフをもちており(図1)、価電子帯位置の制御が課題となっている。

近年、ペロブスカイト型酸窒化物の価電子帯に影響を与える因子として、結晶中のOとNの配置(anion order)が注目されている。酸窒化物の価電子帯はOとNの2p軌道から構成されることから、anion orderは価電子帯のバンド構造に対して有意に影響を与えると示唆される[2]。しかし、anion orderの制御方法が確立されていないため、anion orderとバンド構造との関係について実験からは明らかになっていない。そこで、バンド構造に対するanion orderの影響を、計算化学に基づき評価することが求められている。

【本研究の目的】

本研究の目的は、第一原理計算を用いてanion orderとバンド構造との相関を明らかにすることである。特に、光触媒特性に関わる物性である1) バンドギャップ、2) キャリア有効質量、3) バンド端位置の三点に着目し、これらの物性のanion orderに対する依存性を多面的に考察する。

【研究方法】

CaTaO_2N について、異なるanion orderを持つ複数の計算モデルを作成し、密度汎関数法を用いてバンド構造の計算を行った。Anion orderモデルの作成においては既報の中性子線回折データ[3]を参照し、想定される全ての配置をモデル化した。

上記1)~3)の物性は、いずれも第一原理計算を用いて求めた。計算パッケージとしてVASPを使用し、GGA-PBE交換相関汎関数、平面波基底500 eV、PAW法を用いた。また、 CaTaO_2N の最安定モデルがバンドギャップの実験値を再現するよう、Taのd電子に対し $U = 5.0$ eVのオンサイトクーロン相互作用を与えた。

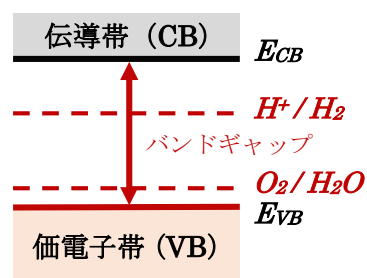


図1 酸窒化物光触媒の
バンド構造

【結果と考察】

1) バンドギャップと安定性

各モデルのバンドギャップと生成エネルギーを図2に示す。バンドギャップは anion order に依存して異なる値を示し、最大で約 0.6 eV の差を生じた。また、大きなバンドギャップをもつモデルほどエネルギー的に安定となる傾向を示した。最小のバンドギャップ (図3上) と最大のバンドギャップ (図3下) を持つ二つのモデルの Projected Density of States (PDOS) を比較すると、前者は価電子帯が O 2p と N 2p のみで構成されており、non-bonding な p バンドの寄与が大きいことがわかる。一方で、後者の価電子帯には O 2p と N 2p 以外に Ta 5d の寄与もみられており、Ta 5d - (N 2p, O 2p) 間の bonding なバンドの形成と、それによる価電子帯の安定化が示唆される。

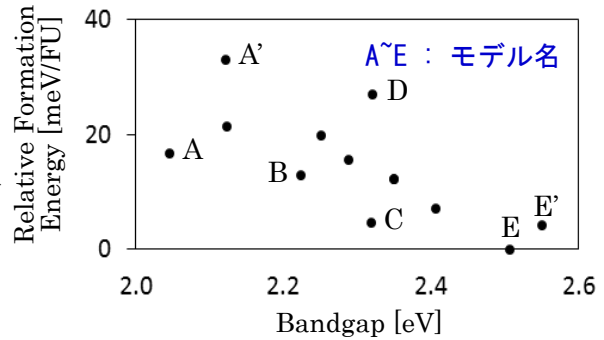


図2 各モデルのバンドギャップと相対的な生成エネルギー

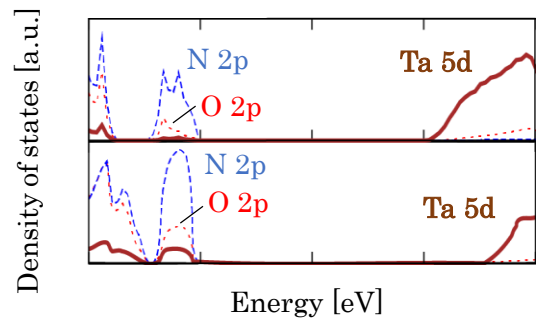


図3 PDOS の比較

2) キャリア有効質量

各モデルの有効質量を表1に示す。電子の有効質量 m_e^* はほぼ一定であるのに対し、正孔の有効質量 m_h^* には大きな差異がみられる。このことは、1) の結果と同様に、anion order によるバンド構造の違いが価電子帯で生じることを表している。

表1 各モデルの有効質量

Model	m_e^*	m_h^*
A	0.62	1.48
B	0.55	1.99
C	0.60	0.69
D	0.81	4.93
E	0.71	1.20

3) バンド端位置

バンド端位置の計算結果を図4に示す。価電子帯位置は anion order に依存し、バンドギャップの大きなモデルほど低い価電子帯位置をもつ。価電子帯位置は -0.7 V から +1.5 V まで変化し、特にモデル E' は酸素発生電位である +1.23 V をまたいでいる。このことから、適切な anion order の選択によって、水分解に適切なバンド構造を達成することが可能であることが示された。

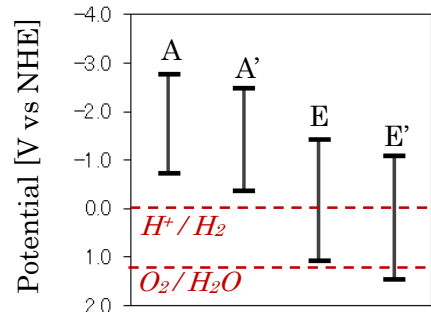


図4 各モデルのバンド端位置

[1] J. Xu, C. Pan, T. Takata, K. Domen, *Chem.*

Commun. 2015, **51**, 7191 [2] A. Fuertes, *J. Mater.*

Chem. 2012, **22**, 3293 [3] E. Gunther, R. Hagenmayer,

M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2000, **626**, 1519