

第一原理計算に基づくペロブスカイト型光触媒の新規材料探索

理研AICS

○澤田啓介, 中嶋隆人

New material search for perovskite photocatalyst based on first-principles calculations

○Keisuke Sawada, Takahito Nakajima

RIKEN Advanced Institute for Computational Science, Japan

【Abstract】 We have performed a large-scale computational screening on perovskite oxides and oxynitrides with the general formula $AB_xB'_{1-x}O_{1+3x}N_{2-3x}$ ($x = 0, 1/3, \text{ and } 2/3$). To perform a high-throughput and high-efficient simulation, our computational screening was conducted on K Computer, which is a massively parallel many-core supercomputer in Japan. A formation energy, band gap, and location of the band edges were mainly adopted as the criteria of our computational screening. To extensively search the most stable structure, the geometry optimization for several structures that include the lattice distortion was carried out. Moreover, we have developed an approximate extrapolating equation to estimate an accurate band gap. This equation permitted us to do a fast and efficient evaluation of the band gap. After all screening procedures, we obtained 129 potential candidates of the perovskite photocatalyst with the ability of the water splitting under visible light and classified them into several categories on the basis of groups at the periodic table.

【序】 日光のみを利用した水分解は、水素と酸素を生み出す人工光合成反応の一つであり、環境に優しい再生可能水素エネルギー生成への応用として大きな注目を集めている。光触媒半導体は可視光による水分解に必要な不可欠の材料であり、1972年の本多・藤嶋効果の発見以来、様々な光触媒材料が開発されているが、大部分は紫外光領域などで働き、最大でも500nm程度の可視光領域しか利用できない状況であった。可視光を利用した水分解の効率を改善するためには、長波長領域(約600-700 nm)の光吸収が可能な、比較的狭いバンドギャップを持つ半導体が要求される。また水素と酸素を発生させる条件として、半導体の伝導体下端が水素発生電位よりも低く、価電子帯上端が酸素発生電位よりも高い必要がある。

上述の狭いバンドギャップとよいバンド端の位置をもつ物質として、ペロブスカイト酸化物や酸窒化物が主に研究対象とされてきたが、近年東大の堂免研究室において、ペロブスカイト物質の固溶体 $LaMg_xTa_{1-x}O_{1+3x}N_{2-3x}$ ($x \geq 1/3$)と $LaSc_xTa_{1-x}O_{1+2x}N_{2-2x}$ ($x \geq 1/2$)において、最大600 nmまでの波長を持つ可視光を利用した水分解が達成された[1, 2]。二種類のペロブスカイト物質を混合し、その組成を調節する事によって、詳細なバンドギャップとバンド端の位置を制御できるようになるため、ペロブスカイト固溶体は有力な水分解光触媒材料として期待されている。

他方では、理論的な側面からも水分解光触媒の探索は行われており、過去にCastelli達によって、ペロブスカイト物質について計算スクリーニングが行われ、有望な水分解機能をもつ酸化物、酸窒化物、酸フッ化物が発見されている[3-5]。しかしながら、このスクリーニングに用いられたモデルの構造は、歪みのない正方晶であった。格子歪みはペロブスカイト物質の電子特性、磁気特性に大きな影響を与えるので、より精密な光触媒半導体の探索を行うためには、格子歪みの考慮は必要である。

【計算方法とモデル】 一般的な化学式 $AB_xB'_{1-x}O_{1+3x}N_{2-3x}$ ($x = 0, 1/3, 2/3$) をもつペロブスカイト物質について、京コンピュータ上で大規模な計算スクリーニングによる光触媒材料探索を行なった。計算には、密度汎関数法に基づく第一原理計算コードである VASP を用いた。Kohn-Sham 軌道は PAW 法によって記述され、平面波のカットオフエネルギーは 400 eV とした。計算モデルは、Figure 1(a)-(c) に示されるように、歪みのない正方晶、歪みを含む斜方晶、歪みを含む単斜晶の 3 つの格子構造を採用し、B, B' サイトの 1/3 の組成を表現できるように原子数 60 個のユニットセルを用いた。またペロブスカイト酸窒化物では、Figure 1(d) のように trans 構造と cis 構造の二種類の陰イオンサイトの配置が存在するため、この両者も考慮して構造最適化計算を行なった。構造最適化計算は GGA-PBE 汎関数を用いて行われ、ブリルアンゾーン積分における k 点サンプリングは $2 \times 4 \times 4$ とした。バンドギャップの見積もりに関しては、スピン軌道相互作用を考慮したハイブリッド HSE06 汎関数を近似した下記の外挿式

$$E_g^{\text{SOHSE06}}(k) \cong E_g^{\text{SOPBE}}(k) + [E_g^{\text{HSE06}}(k_s)]_{\Gamma} - [E_g^{\text{PBE}}(k_s)]_{\Gamma} \quad (1)$$

を用いた。ここで、 $E_g^{\text{SOPBE}}(k)$ はスピン軌道相互作用を考慮した GGA-PBE(SOPBE) 汎関数を用いて、 k 点サンプリング $2 \times 4 \times 4$ にて見積もられたバンドギャップであり、 $[E_g^{\text{HSE06}}(k_s)]_{\Gamma}$ と $[E_g^{\text{PBE}}(k_s)]_{\Gamma}$ はそれぞれ、HSE06、GGA-PBE 汎関数を用いて、 k 点サンプリング $1 \times 2 \times 2$ にて見積もられた Γ 点上での直接バンドギャップである。

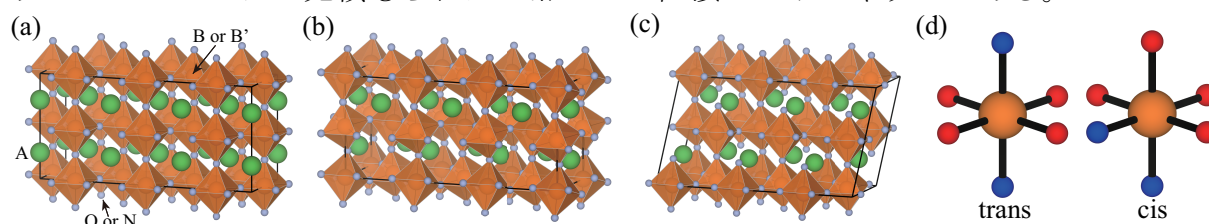


Figure 1: Non-distorted cubic (a), distorted orthorhombic (b), and distorted monoclinic (c) lattices of $AB_xB'_{1-x}O_{1+3x}N_{2-3x}$ ($x = 0, 1/3, \text{ and } 2/3$). Trans- and cis-type configurations are illustrated in (d). Red and blue balls indicate the majority and minority anions, respectively.

【結果・考察】

最初に 29,160 個の $AB_xB'_{1-x}O_{1+3x}N_{2-3x}$ の初期候補物質が、周期表から特定の元素を選んで構築された。それらのうち、電荷中性を保っている系のみを選び出したところ、3,284 個に絞られた。その後 3,284 個の系について、構造最適化計算を実行し最安定構造を選び出した。 $AB_xB'_{1-x}O_{1+3x}N_{2-3x}$ の全エネルギーと、各サイト元素の金属、金属酸化物、金属窒化物、金属酸窒化物、酸素、窒素のエネルギーの組み合わせで最もエネルギーの低いものとのエネルギー差を形成エネルギーと定義し、この形成エネルギーに対するスクリーニングを行ったところ、951 個の候補物質が残った。また光触媒には半導体がいられるので、金属の系を除外することによって 558 個になった。次に式(1)を用いて見積もられるバンドギャップに対して、可視光を考慮して $1.55 \leq E_{\text{gap}} \leq 3.10$ eV を基準としたスクリーニングを行った。これによって、204 個に候補材料が絞られた。最後にバンド端の位置についてのスクリーニングによって、129 個になった。発表当日は、上述のスクリーニング過程の詳細を述べ、最終的に残った 129 個の有力候補物質の分類と解析を行う予定である。

【参考文献】 [1] C. Pan, *et al.*, *Angew. Chem., Int. Ed.* **54**, 2955 (2015). [2] C. Pan, *et al.*, *J. Mater. Chem. A* **4**, 4544 (2016). [3] I. E. Castelli, *et al.*, *Energy Environ. Sci.* **5**, 5814 (2012). [4] I. E. Castelli, *et al.*, *Energy Environ. Sci.* **5**, 9034 (2012). [5] I. E. Castelli, *et al.*, *New J. Phys.* **15**, 105026 (2013).