

第一原理計算による水分解用光触媒カソード材料 $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{CuS}_5\text{O}_7$ の解析

○阪田 薫穂¹、久富 隆史¹、後藤 陽介¹、Blanka Magyari-Köpe²、
Peter Deák³、山田 太郎¹、堂免 一成¹

¹ 東京大学工学系研究科化学システム工学専攻

人工光合成プロジェクト ARPChem (〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1)

² Department of Electrical Engineering, Stanford University (Stanford, CA 94305, USA)

³ Bremen Center for Computational Materials Science, Universität Bremen, (Bremen, Germany)

【緒言】

太陽光を用いて水を水素と酸素に分解する光触媒の材料として期待されている $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{CuS}_5\text{O}_7$ や、Cu を Ag に元素置換した材料である $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{S}_5\text{O}_7$ に着目し、第一原理計算により基礎物性の解析を行った。 $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{CuS}_5\text{O}_7$ は、カソード電極として用いた際にオンセットポテンシャルが他素材に比べて優れていることや一次元的導電性を持つ等、実験により種々の特性が示唆されている^[1]が、電子状態などの物性の詳細明らかになっていない。本検討ではバンド構造の評価を行い、結晶方位依存性について検討を行った。また、当研究グループでは、以前に $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{CuS}_5\text{O}_7$ や $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{AgS}_5\text{O}_7$ の状態密度計算^[2]を行っており、今回、さらに $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{S}_5\text{O}_7$ ($x = 0.08, 0.25, 0.5, 0.75$) の電子状態を求め、組成との相関について解析を行った。

【方法】

本検討では、VASP プログラムに組み込まれた PW-DFT (GGA, PBE 汎関数) を用いて計算を行った。構造は、Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)^[3] を参考にし、格子定数は文献値で固定し、セル内の原子の構造最適化を行っている。ユニットセルは $[\text{La}_5\text{Ti}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{S}_5\text{O}_7]_8$ または $[\text{La}_5\text{Ti}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{S}_5\text{O}_7]_{12}$ を用いた。k 点は Monkhorst-Pack set $4 \times 12 \times 4$ を、kinetic-energy cutoff は 300 eV を用いた。

【結果】

$\text{La}_5\text{Ti}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{S}_5\text{O}_7$ の結晶構造の a, b, c 軸それぞれに対応した逆格子空間は k 点 (100), (010), (001) となる。 $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{CuS}_5\text{O}_7$ の、それぞれの方位における価電子帯の上端、伝導帯の下端を含む軌道を Fig.1 に示す。ユニットセル $[\text{La}_5\text{Ti}_2\text{CuS}_5\text{O}_7]_8$ を使用した場合、 Γ 点でのバンドギャップは 1.28 eV となった。また、a 軸方向はバンドの傾きが平らになるのに対して、b 軸方向はバンドギャップがより広くなる可能性が示された。実験からも b 軸方向に一次元導電性をもつ素材であることが示唆されており、電子状態の方位依存性と相関がある可能性がある。また、 $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{S}_5\text{O}_7$ については、状態密度からバンドギャップを見積もったところ、 $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{Cu}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}\text{S}_5\text{O}_7$ が $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{CuS}_5\text{O}_7$ や $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{AgS}_5\text{O}_7$ と比較して狭くなること示された。これまでに、紫外可視拡散反射スペクトル (DRS) から、 $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{S}_5\text{O}_7$ のバンドギャップが $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{CuS}_5\text{O}_7$ や $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{AgS}_5\text{O}_7$ と比較して狭くなること示されており^[1]、実験の結果と対応した計算結果が得られた。

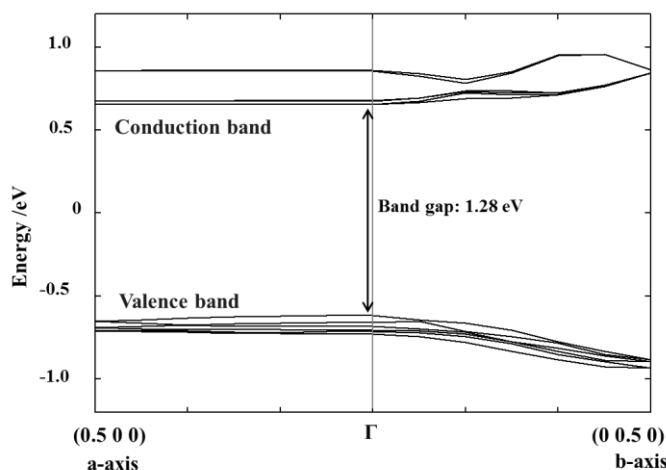


Fig.1 $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{CuS}_5\text{O}_7$ のバンド構造

参考文献

- [1] T. Hisatomi, *et al.*, *Energy Environ. Sci.*, **8**, 3354-3362 (2015).
 [2] T. Suzuki, *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 15475-15481 (2012).
 [3] V. Meignen, *et al.*, *J. Solid State Chem.*, **177**, 2810 (2004).