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

阪田 薫穂^{a*}, 久富 隆史^a, 後藤 陽介^a, Blanka MAGYARI-KÖPE^b, Peter DEÁK^c,
山田 太郎^a, 堂免 一成^a

^a 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

^b Department of Electrical Engineering, Stanford University, Stanford, CA 94305, USA

^c Bremen Center for Computational Materials Science, Universität Bremen, Bremen, Germany

Email: k_sakata@arpchem.t.u-tokyo.ac.jp

(Received: August 2, 2016; Accepted for publication: September 16, 2016; Online publication: November 5, 2016)

$\text{La}_5\text{Ti}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{S}_5\text{O}_7$, the solid solution of $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{CuS}_5\text{O}_7$ and $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{AgS}_5\text{O}_7$, is a candidate of photocatalysts for sunlight-driven water splitting. It is known that $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{Cu}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{S}_5\text{O}_7$ has a narrower band gap than $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{CuS}_5\text{O}_7$ and $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{AgS}_5\text{O}_7$. In this study, density functional theory (DFT) calculation was performed to analyze the band structure and effective mass of $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{S}_5\text{O}_7$ solid solutions. The band gap of $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{Cu}_{0.75}\text{Ag}_{0.25}\text{S}_5\text{O}_7$ was calculated to be narrower than those of $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{CuS}_5\text{O}_7$ and $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{AgS}_5\text{O}_7$, which was qualitatively consistent with the experimental observation. The effective mass for electron was also estimated from the band structure to be smaller in the b-axis direction than in the other directions.

キーワード: DFT calculation, Band structure, Effective mass, Solid solution, Photocatalyst

太陽光を用いて水を水素と酸素に分解する光触媒電極は、エネルギー・環境問題の解決に大きく寄与できる可能性があり、より高性能な電極材料を目指して研究が進められている。光触媒カソード材料としては、オキシカルコゲナイド系の材料である $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{CuS}_5\text{O}_7$ や、Cu を Ag に元素置換した材料である $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{S}_5\text{O}_7$ が注目されている。 $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{CuS}_5\text{O}_7$ は、カソード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は明らかになっていない。本研究では密度汎関数法による第一原理計算によりバンド構造を評価し、電子状態の結晶方位依存性について、特に有効質量に着目して検討した。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 $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{S}_5\text{O}_7$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$) の電子状態を求め、組成との相関について解析した。

Figure 1. Unit cell of $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{CuS}_5\text{O}_7$ ($[\text{La}_5\text{Ti}_2\text{CuS}_5\text{O}_7]_4$)

本研究では、VASP プログラムに組み込まれた PW-DFT (GGA, PBE 汎関数), PAW 法 (projector augmented wave) 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た。計算には、Figure 1 に示す模式図のユニットセルを b 軸方

Figure 2. Band structure of $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{CuS}_5\text{O}_7$

向に2層にした $[\text{La}_5\text{Ti}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{S}_5\text{O}_7]_8$ を用いた。k点はMonkhorst-Pack set $4 \times 12 \times 4$ を、kinetic-energy cutoffは300 eVとした。

$\text{La}_5\text{Ti}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{S}_5\text{O}_7$ 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Figure 2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、 $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{S}_5\text{O}_7$ ($x = 0.25, 0.5$)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、 $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{CuS}_5\text{O}_7$ や $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{AgS}_5\text{O}_7$ と比較して狭くなった(Figure 3)。これまでに、紫外可視拡散反射スペクトル(DRS)から、 $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{Cu}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{S}_5\text{O}_7$ 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が示されており [1], 実験の結果と対応した計算結果が得られた(Figure 3)。

Figure 2より、a軸方向は価電子帯の上端、伝導帯の下端共に、バンドの傾きが平らになるのに対して、b軸方向はバンド分散が大きくなることがわかった。バンド図を元に、 $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{CuS}_5\text{O}_7$ の電子の有効質量を計算した結果、価電子帯のb軸方向の有効質量は0.57となり、a軸方向の値2.45やc軸方向の値2.02と比較して小さくなった。 $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{AgS}_5\text{O}_7$ の場合も、価電子帯のb軸方向の有効質量は0.48となり、a軸1方向の値1.53やc軸方向の値1.21と比較して小さい値となった。これまでにb軸方向に一次元導電性をもつ材料であることが示唆されている [1] が、密度汎関数法を用いた第一原理計算からも支持されることがわかった。

Figure 3. Band gap of $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{S}_5\text{O}_7$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)

References

- [1] T. Hisatomi, S. Okamura, J. Liu, Y. Shinohara, K. Ueda, T. Higashi, M. Katayama, T. Minegishi and K. Domen, *Energy Environ. Sci.*, **8**, 3354 (2015). [[CrossRef](#)]
- [2] T. Suzuki, T. Hisatomi, K. Teramura, Y. Shimodaira, H. Kobayashi, K. Domen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 15475 (2012). [[Medline](#)] [[CrossRef](#)]
- [3] V. Meignen, L. Cario, A. Lafond, Y. Moelo, C. Guillot-Deudon and A. Meerschaut, *J. Solid State Chem.*, **177**, 2810 (2004). [[CrossRef](#)]