

ペロブスカイト型酸窒化物光触媒 ATaO_2N ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Mg}$) における 電子状態の構造依存性

Structural dependence of the electronic structures

of perovskite oxynitride photocatalysts ATaO_2N ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Mg}$)

久保 綾子、Giacomo Giorgi、山下 晃一 (東大院工、JST-CREST)

°Ayako Kubo, Giacomo Giorgi, Koichi Yamashita (The Univ. of Tokyo, JST-CREST)

E-mail: kubo@tcl.t.u-tokyo.ac.jp

【背景】 ペロブスカイト型タンタル系酸窒化物 ATaO_2N ($\text{A} = \text{divalent metal cation}$) は可視光応答型の水分解光触媒として有望視されており、例として CaTaO_2N において可視光照射下での水素生成反応 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ が報告されている [1]。しかし、酸素生成反応 $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4\text{e}^-$ は未だ報告されておらず、全分解反応を達成するためには、そのバンド構造を制御することが求められている。

【目的と手法】 ペロブスカイト型化合物 ABX_6 のバンド構造は、正八面体ユニット BX_6 の傾き (octahedral-tilt、図 1) に依存することが知られている [2]。また酸窒化物においては、X サイトにおける O と N の配置 (anion order) も影響を与えることが知られている [3]。本研究では、octahedral-tilt と anion order が ATaO_2N のバンド構造にもたらす影響について、第一原理計算を用いて明らかにすることを目的とする。

A サイトカチオンとしてイオン半径の異なる Ca と Mg を考え、octahedral-tilt の変化がもたらす影響について議論した。密度汎関数法を用いて CaTaO_2N と MgTaO_2N のバンド構造を計算し、光触媒特性に関わる基礎的物性であるバンドギャップ・バンド端位置・キャリアの有効質量の変化を調べた。また anion order については、中性子線回折実験の結果 [4] に基づいて 13 種類のモデル (A~M) を作成し、検討を行った。

【結果】 構造最適化の結果、 CaTaO_2N と MgTaO_2N で結合長 Ta-X にほとんど違いは見られなかった。しかし、 MgTaO_2N はより小さな結合角 Ta-X-Ta を示し、octahedral-tilt の増大が確認された。バンドギャップは MgTaO_2N が CaTaO_2N よりも大きくなる傾向がみられ、また anion order によっても変化することが分かった (図 2)。Octahedral-tilt や anion order の違いがバンドギャップの変化を引き起こす機構については、当日発表する。バンド端位置やキャリアの有効質量に関する計算結果も紹介する。

【参考文献】 [1] D. Yamasita, T. Takata, M. Hara, J. N. Kondo, K. Domen, *Sol. St. Ion.* **172**, 591 (2004). [2] H. W. Eng, P. W. Barnes, B. M. Auer, P. M. Woodward, *J. Sol. St. Ch.* **175**, 94 (2003). [3] A. Fuertes, *J. Mater. Chem.* **22**, 3293 (2012). [4] E. Gunther, R. Hagenmayer, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **626**, 1519 (2000).

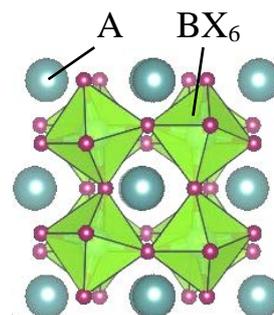


図 1 Octahedral-tilt

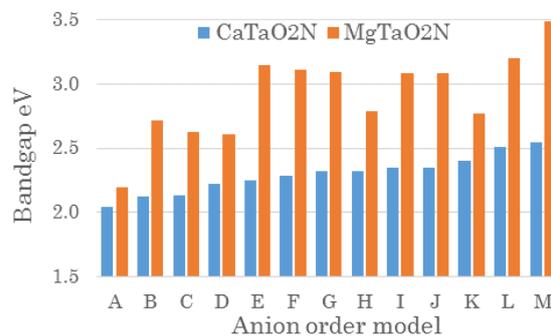


図 2 ATaO_2N ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Mg}$) のバンドギャップ