

半導体光触媒を用いた高効率水分解システムの開発  
Development of efficient photocatalysts for water splitting

京都大学大学院 工学研究科 物質エネルギー化学専攻 阿部研究室 東 正信

研究成果概要

これまでに、 $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$  が可視光照射下にて水を安定して酸化し、適切な水素生成系光触媒と組み合わせることで、可視光での水の全分解を実証してきた。この光触媒の価電子帯上端 (VBM) は、従来の酸化物やオキシハライド  $\text{BiOX}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) と比べて大きく負側に位置していた。DFT 計算の結果から、本物質の VBM は幅広く分散した O-2p 軌道によって占められており、VBM が非酸素アニオン種で構成される従来の混合アニオン化合物とは異なっていた。VBM が酸素の軌道で形成されていることが水の酸化に対する高い安定性に寄与した可能性が考えられる。しかし、その特異的なバンド構造を有する起源は分かっておらず、この起源の解明は安定な可視光応答型光触媒の設計指針につながることを期待される。

そこで本研究では、 $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$  と同型の Sillen-Aurivillius 型構造を有する  $\text{Bi}_4\text{MO}_8\text{X}$  ( $M = \text{Nb}, \text{Ta}; X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) について、カチオン種やアニオン種がバンド構造や光触媒活性に与える影響および安定性について検討した。可視光下における酸素生成活性評価の結果、全ての試料が水の酸化に対して高い安定性を示した。電気化学測定及び DFT 計算の結果、カチオン種やアニオン種を変えてもバンド構造にほとんど影響を与えず、 $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$  と同様に、いずれの  $\text{Bi}_4\text{MO}_8\text{X}$  も価電子帯上端 (VBM) は主に O-2p 軌道によって占められており、これらの VBM は従来の酸化物やオキシハライドと比べて大きく負側に位置していることが明らかになった。さらに  $\text{Bi}_4\text{MO}_8\text{X}$  は共通して、ペロブスカイト側に位置する Bi-6s が O-2p 軌道と強く相互作用する傾向が見られていた。この VBM が押し上げられる現象は、Bi-6s 軌道が O-2p 軌道と相互作用する Revised Lone Pair (RLP) モデルによって解釈することができ、本系においても、RLP モデルに基づく相互作用により、結果として VBM が従来の酸化物と比べ負側に形成された考えられる。こうした Bi-6s と O-2p 軌道の強い相互作用は、従来のオキシハライド ( $\text{BiOX}$ ) では見られておらず、 $\text{Bi}_4\text{MO}_8\text{X}$  の基本骨格である Sillen-Aurivillius 型構造がこうした Bi-6s と O-2p 軌道の相互作用に重要な役割を果たしていると考えられる。この結果は、適切なバンドレベルと安定性を有する光触媒の開発に対して、有用な設計指針となることが期待される。

発表論文(謝辞あり)

- 1) H. Kunioku, M. Higashi, C. Tassel, D. Kato, O. Tomita, H. Kageyama,\* and R.Abe\*, *Chem. Lett.* 2017, **46**, 583–586.
- 2) H. Kunioku, M. Higashi, O. Tomita, M. Yabuuchi, D. Kato, H. Fujito, H. Kageyama,\* and R.Abe\*, *J. Mater. Chem. A*, 2018, **6**, 3100-3107.