

## 光触媒・光電極による高効率水分解システムの開発

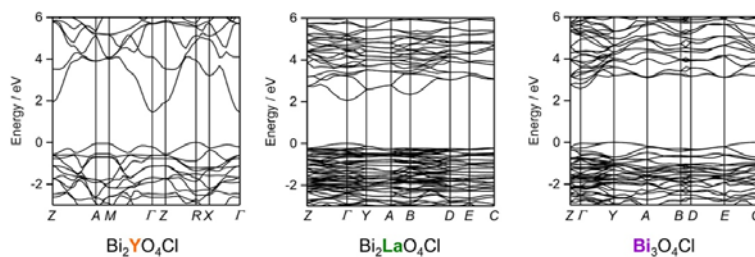
Fabrication of photocatalysts and photoanodes for water splitting under visible light irradiation

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

我々はこれまでに、Sillén 系層状酸ハロゲン化物  $\text{ABiO}_2\text{X}$  (A: Pb, Sr, Ba, X: Cl, Br, I) において、Pb の導入がバンドギャップを大幅に狭小化し、優れた可視光応答性を発現できることを報告してきた。Pb 導入による可視光応答化は、 $\text{Pb}^{2+}$  の 6s 軌道と  $\text{O}^{2-}$  の 2p 軌道との相互作用によって、価電子帯上端を構成する O-2p 軌道が不安定化されることが主たる要因である。しかし、このバンドギャップ狭小化に不可欠な Pb は生体毒性があるため、Pb に頼らない層状酸ハロゲン化物の可視光応答化は重要な課題である。今回我々は、 $[\text{Bi}_2\text{MO}_4]$  層を有する Sillén 系化合物  $\text{Bi}_2\text{MO}_4\text{Cl}$  において、M サイトカチオンの種類によって結晶構造の歪みが増加する性質に着目し、Pb に依存しないバンド制御の可能性を検証するとともに、それらの可視光照射下における水分解活性を検討した。 $\text{Bi}_2\text{MO}_4\text{Cl}$  (M: Y, La, Bi) の XRD 測定の結果、 $\text{Bi}_2\text{YO}_4\text{Cl}$  は正方晶である一方で、 $\text{Bi}_2\text{LaO}_4\text{Cl}$  と  $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$  は単斜晶であり、前者と比べ後者では  $[\text{Bi}_2\text{MO}_4]$  層が歪んだ構造をとっていることが明らかとなった。光吸収端は、対称性の高い Y 置換体は、La, Bi 置換体と比べて約 80 nm 長波長側に位置した。解析した結晶構造を基に DFT 計算により推定した  $\text{Bi}_2\text{MO}_4\text{Cl}$  (M: Y, La, Bi) のバンド構造を見ると、Y 置換体は他の 2 つと比べバンドのエネルギー分散がかなり大きいことがわかる(図 1)。時間分解マイクロ波電導度測定において、 $\text{Bi}_2\text{YO}_4\text{Cl}$  は  $\text{Bi}_2\text{LaO}_4\text{Cl}$  および  $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$  と比べて 20 倍以上高い励起キャリアの電導度を示したことから、計算で示された広いバンド分散を実験的にも証明されたと考えている。すなわち、対称性の高い層構造では軌道の重なりが大きくなることで広いバンド分散が発現し、バンドギャップが狭小化したと結論付けられる。各置換体を用いて可視光照射下、 $\text{Fe}^{3+}$  を電子受容体とした水の酸化反応を行うと、 $\text{Bi}_2\text{YO}_4\text{Cl}$  のみ定常的に酸素を生成することが明らかとなった。

$\text{Bi}_2\text{YO}_4\text{Cl}$  は他の  $\text{Bi}_2\text{MO}_4\text{Cl}$  (M: La, Bi) と比較して、可視光吸収および励起キャリア特性の二つの側面で有利であり、結果として優れた光触媒特性が発現したと考えられる。

図 1.  $\text{Bi}_2\text{MO}_4\text{Cl}$  (M: Y, La, Bi) のバンド構造

発表論文(謝辞なし)

Suzuki, H.; Kunioku, H.; Higashi, M.; Tomita, O.; Kato, D.; Kageyama, H.; Abe, R., *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 5862-5869.