

可視光応答型光触媒を用いる高効率水分解システムの開発
Development of Efficient Water Splitting System by Using Visible Light Responsive
Photocatalyst

京都大学大学院工学研究科物質エネルギー化学専攻 鈴木 肇

研究成果概要

本研究では、京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステムの CASTEP プログラムを利用し、水分解用可視光応答型光触媒である層状酸ハロゲン化物光触媒のバンド構造を明らかにした。我々は 10 種類の新規化合物を含む Sillén-Aurivillius 型二層系層状ペロブスカイト $A_4A'M_2O_{11}Cl$ ($A, A' = Bi, Pb, Ba, Sr; M = Ta, Nb, Ti$) を合成し、その物性評価、光触媒活性評価と共に、バンド構造計算を行った。 $Sr_2Bi_3Ta_2O_{11}Cl$ と $Ba_2Bi_3Ta_2O_{11}Cl$ の DOS、PDOS を比較すると、アルカリ土類金属の置換 ($Sr \rightarrow Ba$) はバンド端付近のバンド構造には大きく影響しないことが示された。 $Sr_2Bi_3Ta_2O_{11}Cl$ の Sr と Ta の半分を Bi と Ti に置換した $SrBi_4TiTaO_{11}Cl$ の PDOS から、 $SrBi_4TiTaO_{11}Cl$ の伝導帯下端には Ti が大きく寄与することが明らかとなり、これにより伝導帯下端位置が正側にシフトしたことが示唆された。光電子収量分光 (PYS) 測定から、 $Sr_2Bi_3Ta_2O_{11}Cl$ に Pb を導入した $SrPbBi_3Ta_2O_{11}Cl$ では、価電子帯上端が大きく引き上げられることが示された。この原因を明らかにするため、 $Sr_2Bi_3Ta_2O_{11}Cl$ と $SrPbBi_3Ta_2O_{11}Cl$ のバンド構造を比較したところ、 $SrPbBi_3Ta_2O_{11}Cl$ では、価電子帯よりも深い位置に $O-2p$ 軌道と $Pb-6s$ 軌道の強い混成が確認された。さらに、価電子帯上端付近にも $Pb-6s$ 軌道が寄与していることが明らかとなった。このようなバンド構造の特徴は、近年 Walsh らによって報告された Revised Lone Pair モデル^[1]によって説明でき、このような $O-2p$ 軌道と $Pb-6s$ 軌道との強い混成によって $SrPbBi_3Ta_2O_{11}Cl$ では価電子帯上端が引き上げられることが明らかとなった。

参考文献

[1] Walsh, A.; Payne, D. J.; Egdell, R. G.; Watson, G. W.: "Stereochemistry of Post-Transition Metal Oxides: Revision of the Classical Lone Pair Model" *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4455.

発表論文(謝辞あり)

該当なし。

発表論文(謝辞なし)

Nakada, A.; Higashi, M.; Kimura, T.; Suzuki, H.; Kato, D.; Okajima, H.; Yamamoto, T.; Saeki, A.; Kageyama, H.; Abe, R.: "Band Engineering of Double-Layered Sillén-Aurivillius Perovskite Oxychlorides for Visible-Light-Driven Water Splitting" *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 3419.