

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、新規可視光水分解用光触媒である層状酸ハロゲン化物 $\text{PbBi}_3\text{O}_4\text{X}_3$ (Fig. 1a) のバンド構造を明らかにした。 $\text{PbBi}_3\text{O}_4\text{X}_3$ (X = Cl, Br) の価電子帯付近の PDOS を Fig. 2a に示す。 $\text{PbBi}_3\text{O}_4\text{Cl}_3$ の価電子帯上端 (VBM) には O-2p と Cl-3p 軌道が同程度寄与しているのに対して、 $\text{PbBi}_3\text{O}_4\text{Br}_3$ では Br-4p 軌道の寄与が支配的であった。サイトの異なる二種類のハロゲンの内、X2 は VBM に寄与する一方、X1 は価電子帯内部に寄与していた。各アニオンの静電的安定性をマデルングエネルギー計算によって求めたところ (Fig. 2b)、X1 は近接の Bi カチオンによって安定化される一方、X2 は近接の X アニオンによって不安定化されており、この傾向は PDOS とよく一致した。O-2p 軌道の寄与が大きな $\text{PbBi}_3\text{O}_4\text{Cl}_3$ は、可視光下で安定な酸素生成活性を示したが、Br-4p 軌道の寄与が支配的である $\text{PbBi}_3\text{O}_4\text{Br}_3$ は、自己酸化が起こり、ほとんど活性を示さなかったことから、X アニオンの静電的安定性がバンド構造や光触媒特性のチューニングに重要な因子であることが示された。

発表論文 (謝辞なし)

Suzuki, H.; Higashi, M.; Tomita, O.; Ishii, Y.; Yamamoto, T.; Kato, D.; Kotani, T.; Ozaki, D.; Nozawa, S.; Nakashima, K.; Fujita, K.; Saeki, A.; Kageyama, H.; Abe, R.: "PbBi₃O₄X₃ (X=Cl, Br) with Single/Double Halogen Layers as a Photocatalyst for Visible-light-driven Water Splitting: Impact of Halogen Layer on Band Structure and Stability" *Chem. Mater.*, **2021**, *33*, 9580-9587.

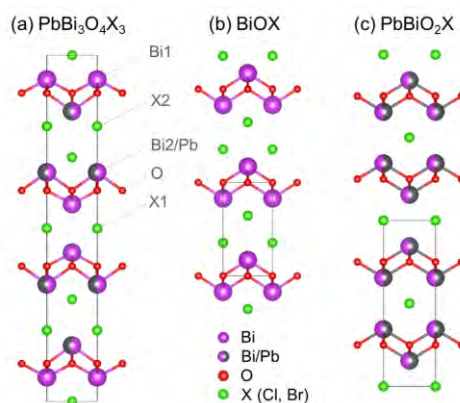


Fig. 1 Crystal structures of (a) $\text{PbBi}_3\text{O}_4\text{X}_3$ (X = Cl, Br), (b) BiOX , and (c) PbBiO_2X .

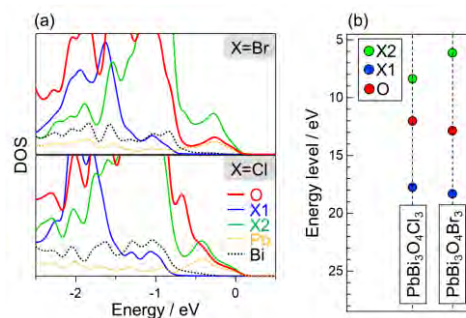


Fig. 2 (a) Partial density of states (PDOS) of $\text{PbBi}_3\text{O}_4\text{X}_3$ (X = Cl, Br) near VBM. (b) Ionic energy levels of each anionic site in $\text{PbBi}_3\text{O}_4\text{X}_3$ calculated by the sum of Madelung potential and electron affinity.