

可視光応答型光触媒を用いる高効率水分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、種々の層状酸ハロゲン化物光触媒のバンド構造解析に取り組んだ。一例として、シングルハロゲン層とダブルハロゲン層の二種類が交互に積層する構造を有する Sillén 型酸ハロゲン化物 $\text{SrBi}_3\text{O}_4\text{Cl}_3$ (Fig. 1a) についての研究を紹介する。

$\text{SrBi}_3\text{O}_4\text{Cl}_3$ は類似物質である BiOCl や SrBiO_2Cl と比べて顕著にバンドギャップが狭窄化され、可視光吸収能を有することが見出されたが、その起源は明らかとなっていなかった。そこで、DFT 計算により $\text{SrBi}_3\text{O}_4\text{Cl}_3$ のバンド構造解析を行った。伝導帯下端 (CBM) 付近の状態密度に注目すると、主にシングルハロゲン層側の Bi1 が寄与していることが明らかとなった (Fig. 1b)。さらに、CBM 付近の軌道分布の可視化から (Fig. 1c)、シングルハロゲン層を介した Bi1 同士が相互作用する様子が確認され、これにより CBM 位置が押し下げられたと考えられる。一方で、価電子帯上端 (VBM) 付近の状態密度に注目すると、O アニオンの軌道に加えて、ダブルハロゲン層の Cl アニオン (Cl2) の軌道が VBM に大きく寄与していることが明らかとなった (Fig. 1d)。これら両 Cl アニオンにおいて、マーデルングサイトポテンシャルを算出すると、ダブルハロゲン層の Cl2 は近接 Cl アニオン同士の静電的反発により、シングルハロゲン層の Cl1 に比べて静電的に不安定化されていることが明らかとなった (Fig. 1e)。

以上のことから、 $\text{SrBi}_3\text{O}_4\text{Cl}_3$ の特異的な可視光吸収は、シングルハロゲン層を介した Bi-Bi 間の軌道相互作用による CBM の低下、さらにはダブルハロゲン層の Cl アニオンの静電的不安定化による VBM の上昇、の両者が要因となっていることが強く示唆された。

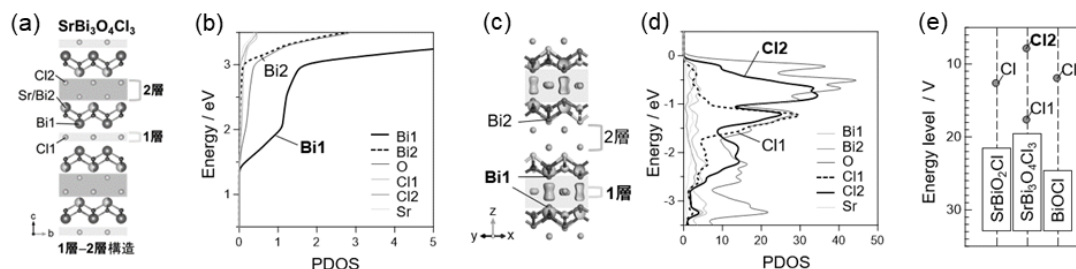


Fig. 1 (a) Structural model of $\text{SrBi}_3\text{O}_4\text{Cl}_3$. (b) PDOS and (c) orbital distributions around CBM of $\text{SrBi}_3\text{O}_4\text{Cl}_3$. (d) PDOS around VBM of $\text{SrBi}_3\text{O}_4\text{Cl}_3$. (e) Ionic energy levels of chloride anions.

発表論文 (謝辞あり)

Suzuki, H.; Ozaki, D.; Ishii, Y.; Tomita, O.; Kato, D.; Nozawa, S.; Nakashima, K.; Saeki, A.; Kageyama, H.; Abe, R. *J. Mater. Chem. A*, submitted.