

研究成果報告書

所属機関	職名	氏名
京都大学 大学院工学研究科	助教	鈴木 肇

研究テーマ

水分解用新規オキシハライド光触媒の開発とキャリアダイナミクス測定

研究報告

1. 研究の背景と目的

経済産業省の「水素・燃料電池戦略ロードマップ」において、2030年頃に再生可能エネルギー由来の水素製造技術の確立が目標として挙げられるなど、水素の重要性・注目度は近年飛躍的に増大している。その水素を水と太陽光からクリーンに製造する技術として、「半導体光触媒を用いた水分解」(図1 a) が国内外で盛んに研究されており、現在では特に、太陽光の大部分を占める可視光を有効に利用した高効率水分解系の開発に注目が集まっている。これまでの研究から、(1) 可視光吸収能と(2) 水分解可能なバンドレベル、(3) 光反応中での高い安定性、の3条件をすべて満たす光触媒材料の開発は困難であると認識されてきたが、近年申請者らは、Sillén構造やSillén-Aurivillius構造を有する層状酸ハロゲン化物(図1 b) がその3条件をすべて満たす稀有な材料群であることを見出した。この層状酸ハロゲン化物はフルオライト層、ハロゲン層、ペロブスカイト層(Sillén-Aurivillius構造のみ) が交互に積み重なった層状構造を有し、その層の組み合わせ方や元素置換によって、無数の新規化合物の合成が期待できる。しかし、現状では各層が電子物性や光触媒活性に与える影響は不明な点が多く、光触媒材料としての設計指針は確立されていない。

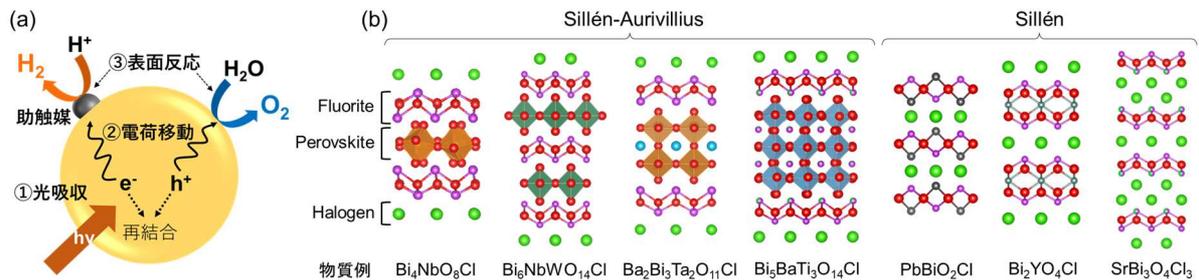


図1 (a) 光触媒水分解のメカニズム (b) Sillén(-Aurivillius)型酸ハロゲン化物の多彩な結晶構造

そこで本研究では、層状酸ハロゲン化物光触媒の設計指針と活性最適化手法の確立を目的とし、以下の2項目に取り組むことで各構成層が光触媒特性に与える影響を考察した。

- (A) 新規Sillén型酸ハロゲン化物の開発とそのバンド構造解析・キャリアダイナミクス測定
- (B) Sillén-Aurivillius構造を有する新規多層ペロブスカイト酸ヨウ化物の合成

2. 研究成果および考察

(A) 新規Sillén型酸ハロゲン化物の開発とそのバンド構造解析・キャリアダイナミクス測定

まずはペロブスカイト層を含まない(フルオライト層とハロゲン層のみからなる)単純な結晶構造を有するSillén型酸ハロゲン化物に着目し、新規材料開発とバンド構造解析・キャリアダイナミクス測定に取り組んだ。これまで、可視光応答性のSillén型酸ハロゲン化物としては、Pbを含むPbBiO₂ClやPbBi₃O₄Cl₃を報告してきた。バンド構造解析の結果から、本系ではPbとOの強い軌道相互作用によって価電子帯上端が押し上げられ、可視光吸収能が発現していることが明らかとなった。一方で、Pbは人体に有害であることから、非鉛系Sillén型酸ハロゲン化物の開発、ならびに設計指針の確立が求められていた。

本研究では、非鉛系Sillén型酸ハロゲン化物としてPbBi₃O₄Cl₃の類縁体であるSrBi₃O₄Cl₃が約460 nmまでの可視光を吸収するとともに、Zスキーム水分解系の酸素生成光触媒として機能することを見出した。このSrBi₃O₄Cl₃の特異的な可視光吸収の起源を解明するために、類似の結晶構造を有する紫外光応答性

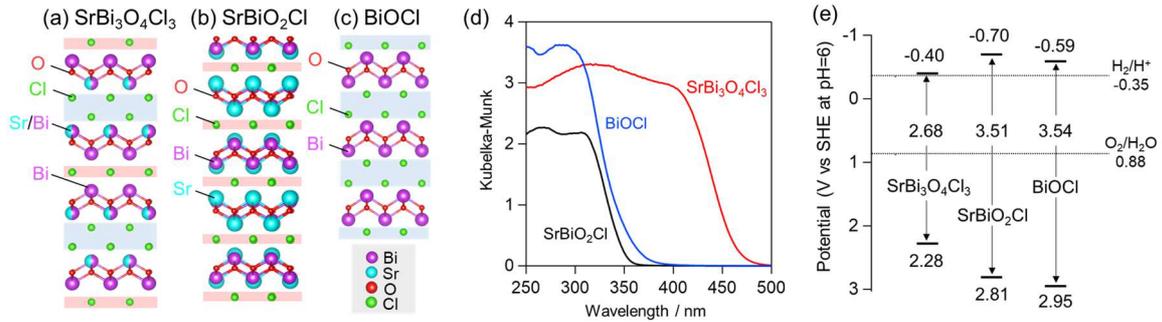


図2 (a-c) SrBi₃O₄Cl₃, SrBiO₂Cl, BiOCl の結晶構造、(d) 光吸収、(e) 推定バンド位置

Sillén型酸ハロゲン化物 (SrBiO₂Cl, BiOCl) との比較を行った (図2)。SrBi₃O₄Cl₃は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。一方で、SrBiO₂ClおよびBiOClは、それぞれシングルハロゲン層とダブルハロゲン層のみを構成層として含む (図2 a-c)。電気化学測定によりバンド位置を推定したところ (図2 e)、SrBi₃O₄Cl₃の伝導帯下端 (CBM) と価電子帯上端 (VBM) は、他のSillén化合物に比べて正側および負側にそれぞれ位置しており、CBMとVBMの両方がシフトすることでバンドギャップが狭窄化されていることが示された。DFT計算とマーデルングポテンシャル計算の結果から、SrBi₃O₄Cl₃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間相互作用によるCBMの低下と、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の上昇に由来することが強く示唆され、2種のハロゲン層の存在が可視光吸収能の発現に重要であることが明らかとなった。

さらに、2種のハロゲン層の導入がキャリアダイナミクスに及ぼす影響について、時間分解マイクロ波伝導度 (TRMC) 測定により評価した。TRMCシグナルはキャリアの生成効率 ϕ と移動度の和 $\Sigma\mu$ の積 $\phi\Sigma\mu$ で表され、このTRMCシグナルの最大値と寿命の積が種々の酸ハロゲン化物の光触媒活性とよく関係することを報告している。図3に示すように、SrBi₃O₄Cl₃のTRMCシグナル最大値は、SrBiO₂Cl、BiOClよりも高く、シグナルの最大値と寿命の積は一桁以上高い結果となった。DFT計算により、SrBi₃O₄Cl₃では酸化物層を異なるハロゲン層が挟むことで非対称性が生まれ、CBMとVBMが空間的に分離されることが明らかとなった。これにより、SrBi₃O₄Cl₃では電荷分離が促進され、高いキャリア移動特性を示すことが強く示唆された。このように、2種類のハロゲン層の導入や非対称性の導入が、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。

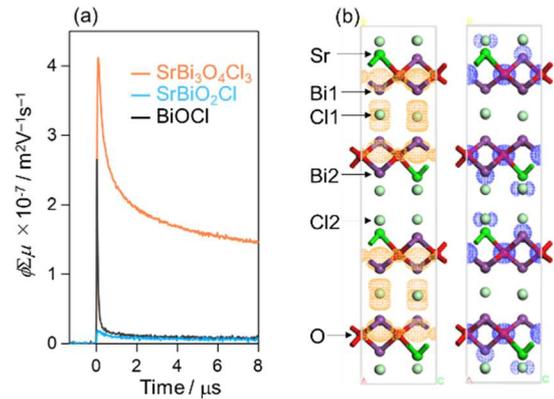


図3 (a) 各物質の TRMC シグナルと (b) SrBi₃O₄Cl₃ の軌道分布 (黄色: CBM、青色: VBM)

さらに、2種のハロゲン層の導入がキャリアダイナミクスに及ぼす影響について、時間分解マイクロ波伝導度 (TRMC) 測定により評価した。TRMCシグナルはキャリアの生成効率 ϕ と移動度の和 $\Sigma\mu$ の積 $\phi\Sigma\mu$ で表され、このTRMCシグナルの最大値と寿命の積が種々の酸ハロゲン化物の光触媒活性とよく関係することを報告している。図3に示すように、SrBi₃O₄Cl₃のTRMCシグナル最大値は、SrBiO₂Cl、BiOClよりも高く、シグナルの最大値と寿命の積は一桁以上高い結果となった。DFT計算により、SrBi₃O₄Cl₃では酸化物層を異なるハロゲン層が挟むことで非対称性が生まれ、CBMとVBMが空間的に分離されることが明らかとなった。これにより、SrBi₃O₄Cl₃では電荷分離が促進され、高いキャリア移動特性を示すことが強く示唆された。このように、2種類のハロゲン層の導入や非対称性の導入が、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。

(B) Sillén-Aurivillius構造を有する新規多層ペロブスカイト酸ヨウ化物の合成

ペロブスカイト層の厚み・ハロゲン層の種類とバンド構造・光触媒特性との相関を解明するため、新規ペロブスカイト 3, 4, 5 層系酸ヨウ化物 BaBi₅Ti₃O₁₄I (3 層系)、Ba₂Bi₅Ti₄O₁₇I (4 層系)、Ba₃Bi₅Ti₅O₂₀I (5 層系) の合成を試みた。単相合成を目的として、図4に示す3つのルートを検討した。1つ目は Sillén 化合物とその他の原料から合成する 2step-S 法、2つ目は Aurivillius 化合物とその他の原料から合成する 2step-A 法、3つ目は Aurivillius 化合物と Sillén 化合物から合成する 2step-SA 法である。ここで、2step-SA 法は、当研究室で多層酸塩化物を合成する際に適用した手法である。まずは、BaBi₅Ti₃O₁₄I (3 層系) に対して、3つの合成ルートを検討したところ、2step-S 法でのみ単相で目的物が得られた。一方で、Aurivillius 化合物を用いた合成法である 2step-SA, 2step-A では焼成後も Aurivillius 化合物由来のピークが見られており、反応性の低い Aurivillius 化合物を用いないことが単相合成に重要であることが示唆された。2step-S 法を用

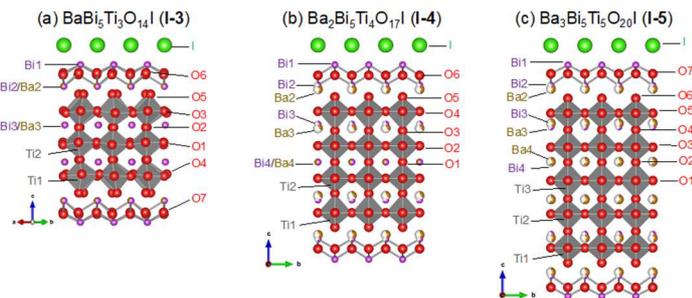


図4 Sillén-Aurivillius 型酸ヨウ化物の結晶構造

いることで $\text{Ba}_2\text{Bi}_5\text{Ti}_4\text{O}_{17}\text{I}$ (4 層系) の合成にも成功した。一方で、 $\text{Ba}_3\text{Bi}_5\text{Ti}_5\text{O}_{20}\text{I}$ (5 層系) は、単純な 2step-S 法では目的物が単相で得られなかった。そこで合成条件を工夫したところ、ヨウ素の揮発を考慮して Sillén 化合物を 20 mol% 過剰に添加することに加え、焼成温度を上昇させて反応を促進することで、ほぼ単相の $\text{Ba}_3\text{Bi}_5\text{Ti}_5\text{O}_{20}\text{I}$ (5 層系) を得ることに成功した。2step-S 法を用いることで 3~5 層系酸塩化物、酸臭化物の合成にも成功し、本手法の高い汎用性が示された。ここで、酸臭化物、酸ヨウ化物はいずれの物質も新規化合物である。

得られた酸ハロゲン化物の拡散反射スペクトルを測定したところ、ペロブスカイト層数に関わらず、ヨウ素の導入により顕著にバンドギャップが狭窄化した (図 5)。さらに、いずれのペロブスカイト 3, 4, 5 層系新規 S-A 型酸ヨウ化物も、犠牲酸化剤として Ag^+ を用いた可視光 O_2 生成に活性を示し、3 層系のヨウ素体が最も高い活性を示した。現在、このような活性の傾向を示す要因について検証するとともに、光触媒として最適な構造を有する酸ヨウ化物光触媒の設計とそれを用いた高効率水分解の実証を目指している。

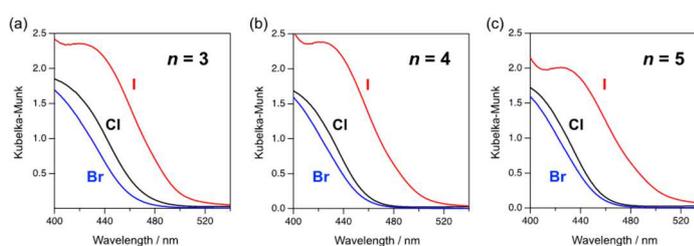


図 5 各酸ハロゲン化物の拡散反射スペクトル

3. 将来展望

現在、本材料系に特化した合成法や表面修飾法の開発も並行して行っており、酸ハロゲン化物光触媒の劇的な活性の向上にも成功している。酸ハロゲン化物の結晶構造と各種物性、光触媒特性との関係について更に追究し、本材料群のポテンシャルを最大限に引き出した暁には、「高効率な水分解を実証できる」と信じて日々研究に勤しんでいる。

4. 研究発表

【論文発表】

- [1] **Suzuki, H.**; Ozaki D.; Ishii Y.; Tomita O.; Kato D.; Nozawa S.; Nakashima K.; Saeki A.; Kageyama H.; Abe, R.: “A Sillén Oxyhalide $\text{SrBi}_3\text{O}_4\text{Cl}_3$ as a Promising Photocatalyst for Water Splitting: Impact of the Asymmetric Structure on Light Absorption and Charge Carrier Dynamics” *J. Mater. Chem. A*, **2023**, DOI:10.1039/D3TA00906H.
- [2] Ogawa, M.; **Suzuki, H.**; Ogawa, K.; Tomita, O.; Abe, R.: “Synthesis of multi-layered perovskite oxyiodides: Impact of number of perovskite layers and type of halide layer for band levels and photocatalytic properties” *Solid State Sci.*, **2023**, *141*, 107221.
- [3] **Suzuki, H.**; Takashima, T.; Tomita, O.; Kanazawa, T.; Nozawa, S.; Kato, K.; Yamakata, A.; Nakashima, K.; Saeki, Akinori.; Abe, R.: “Improved Photocatalytic O_2 Evolution on a Sillén-Aurivillius Perovskite Oxochloride $\text{Bi}_6\text{NbWO}_{14}\text{Cl}$ by Rh_2O_3 Additives and Surface Modifications” *J. Phys. Chem. C*, **2023**, *127*, 7965.

【学会発表】

- [1] **鈴木 肇**, 石井 佑典, 阿部 竜
「二種類のハロゲン層を有する層状酸ハロゲン化物光触媒が示す可視光吸収の起源追究」、日本化学会第 103 春季年会、2023 年 3 月 23 日
- [2] 小川 誠人, 小川 幹太, **鈴木 肇**, 富田 修, 中田 明伸, 阿部 竜
「可視光水分解用酸ハロゲン化物半導体のペロブスカイト層およびハロゲン層制御」、第 130 回触媒討論会、2022 年 9 月 20 日
- [3] **Suzuki, H.**; Takashima, T.; Tomita, O.; Abe, R.: “Improved Photocatalytic O_2 Evolution on a Sillén-Aurivillius Perovskite Oxochloride $\text{Bi}_6\text{NbWO}_{14}\text{Cl}$ by Rh_2O_3 Additives and Surface Modifications” International Conference on Photochemistry 2023 (発表予定)
- [4] **鈴木 肇**, 尾崎 大智, 石井 佑典, 富田 修, 阿部 竜
「2 種類のハロゲン層を含む可視光水分解用層状酸塩化物光触媒 $\text{SrBi}_3\text{O}_4\text{Cl}_3$ 」、2023 年光化学討論会 (発表予定)
- [5] **鈴木 肇**, 尾崎 大智, 石井 佑典, 富田 修, 阿部 竜
「可視光酸素生成活性を示す非鉛系シレン型酸ハロゲン化物光触媒 $\text{SrBi}_3\text{O}_4\text{Cl}_3$ 」、第 132 回触媒討論会 (発表予定)