

層間水和・イオン交換能を有する新規酸硫化物光触媒 $\text{NaNdTiO}_{4-x}\text{S}_x$ の可視光水素および酸素生成活性

(京大工¹・京大院工²・JST さきがけ³) ○土田 紘生¹・石井 佑典²・鈴木 肇²・富田 修²・中田 明伸^{2,3}・阿部 竜²

Photocatalytic activity for H_2 or O_2 evolution from water under visible light on new layered oxysulfide $\text{NaNdTiO}_{4-x}\text{S}_x$ with interlayer hydration and ion exchange capability (¹*Fac. of Eng., Kyoto Univ.*, ²*Grad. Sch. of Eng., Kyoto Univ.*, ³*PRESTO/JST*) ○Hiroki Tsuchida,¹ Yusuke Ishii,² Hajime Suzuki,² Osamu Tomita,² Akinobu Nakada,^{2,3} Ryu Abe²

Visible-light-driven water splitting using semiconductor photocatalysts has been actively studied for clean hydrogen production. Very recently, we have successfully synthesized new layered oxysulfides $\text{NaMTiO}_{4-x}\text{S}_x$ ¹⁾ ($\text{M}=\text{Nd}, \text{Sm}$) via H_2S sulfurization of layered oxides NaMTiO_4 ²⁾. These oxysulfides possess ion exchange and interlayer hydration capabilities, and show visible-light-driven H_2 and O_2 evolution activity. In this study, we attempted to synthesize the layered oxysulfide via solid state reaction (SSR) to improve the activity and avoid using toxic H_2S . $\text{NaNdTiO}_{4-x}\text{S}_x$ was successfully prepared via SSR by employing appropriate starting materials and optimizing the calcination conditions. The SSR sample showed a higher H_2 evolution activity than that prepared via H_2S sulfurization. Furthermore, another new layered oxysulfide was obtained during the search for calcination conditions, showing a wider visible light absorption than $\text{NaNdTiO}_{4-x}\text{S}_x$ and visible-light-driven H_2 evolution activity.

Keywords : Photocatalyst; Water splitting; Layered oxysulfide; Cocatalyst; Visible light

近年、可視光水分解用光触媒として複合アニオン化合物光触媒（例えば、酸窒化物や酸硫化物、酸ハロゲン化物）の開発が盛んに行われている。ごく最近当研究室では、Ruddlesden-Popper 型の層状酸化物 NaMTiO_4 ($\text{M}=\text{Nd}, \text{Sm}$)¹⁾ の H_2S 硫化処理によって新規層状酸硫化物 $\text{NaNdTiO}_{4-x}\text{S}_x$ (Fig. 1a) の合成に成功した²⁾。本物質は、母体の層状酸化物が有する層間水和能とイオン交換能を同様に有し、犠牲還元・酸化剤存在下で可視光水素・酸素生成活性を示すことを見出した。

本研究では、本物質の更なる高活性化と有毒な H_2S を使用しない新たな合成法の開発を目的として $\text{NaNdTiO}_{4-x}\text{S}_x$ の固相合成に取り組んだ。適切な原料を用い、焼成条件を精査したところ、 $\text{NaNdTiO}_{4-x}\text{S}_x$ が単相で得られた。得られた固相合成試料 (SSR) は、従来の H_2S 硫化処理試料を上回る可視光水素生成活性を示した (Fig. 1b)。また、固相合成の条件精査時に、異なる層構造を有する新規層状酸硫化物がほぼ単相で得られ、本物質は $\text{NaNdTiO}_{4-x}\text{S}_x$ よりも長波長の可視光域に吸収端 (約 620 nm) を有し、犠牲還元剤存在下で可視光水素生成活性を示すことを見出した。

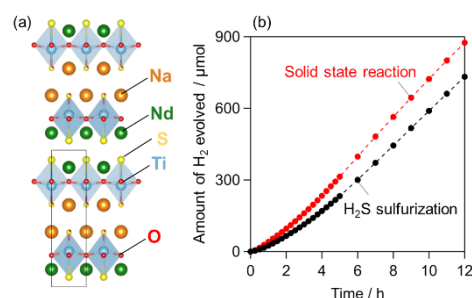


Fig. 1 (a) Crystal structure of $\text{NaNdTiO}_{4-x}\text{S}_x$. (b) H_2 evolution using $\text{NaNdTiO}_{4-x}\text{S}_x$ prepared via SSR or H_2S sulfurization from $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$ aq. under visible light ($\lambda > 400$ nm). Rh was in situ photodeposited.

1) G. Blasse, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1968**, *30*, 656.

2) Japanese patent 2024-178391