可視光水分解用アンチモン系層状酸ハロゲン化物光触媒の開発

(京大工[1]・京大院工[2]・JST さきがけ[3]) ○諸井 由嵩[1]・鈴木 肇[2]・冨田 修[2]・中田 明伸[2,3]・阿部 竜[2]

Development of Antimony-based layered oxyhalide photocatalysts for visible-light-driven water splitting ([1]*Fac. of Eng., Kyoto Univ.*, [2]*Grad. Sch. of Eng., Kyoto Univ.*, [3]*PRESTO/JST*) ○Yoshitaka Moroi,[1] Hajime Suzuki,[2] Osamu Tomita,[2] Akinobu Nakada,[2,3] Ryu Abe[2]

In recent years, our research group has found various Sillén–Aurivillius-type layered oxyhalides function as photocatalysts for visible-light-driven water splitting. This material consists of three layers (fluorite, perovskite, and halogen layers) and its band structure and photocatalytic properties can be tuned by altering the layer combinations, stacking patterns, or through elemental substitution. In this study, we synthesized Bi_4SbO_8Cl and evaluated its carrier transport properties. Single phase Bi_4SbO_8Cl was synthesized by a flux method. The carrier transport properties were evaluated through time-resolved microwave conductivity (TRMC) measurements (Fig. 1). The TRMC signal of Bi_4SbO_8Cl was approximately 10 times greater than that of the Bi_4NbO_8Cl. Theoretical and experimental results suggested that the significantly improved TRMC signal of Bi_4SbO_8Cl is due to the contribution of Sb orbitals to the conduction band minimum, promoting the electron mobility in the out-of-plane direction.
Keywords : Photocatalyst; Water splitting; Layered oxyhalide; Antimony; Flux synthesis

近年当研究室では、Sillén–Aurivillius 構造を有する Bi 系層状酸ハロゲン化物が可視光水分解用光触媒として有望な物質群であることを見出した。本物質群は、フルオライト層、ペロブスカイト層、ハロゲン層が交互に積層した構造を有し、層の組み合わせや積層パターンの変更、元素置換によりバンド構造や光触媒特性が劇的に変化する[1]。代表的な Bi_4NbO_8Cl をはじめとして多くの物質では、その二次元的な軌道分布によって、電子・ホール共に、面内方向への移動が支配的である[2]。このようなキャリア移動は、電荷分離や反応場分離の観点からは不利と考えられ、本質的な改善が求められていた。そこで本研究では、Bi_4NbO_8Cl のバンド構造制御を目的とし、Nb^{5+}を Sb^{5+} に置換した Bi_4SbO_8Cl の合成とそのキャリア移動特性評価を行った。DFT 計算から、Nb 体では Bi 軌道のみが伝導帯下端に寄与するのに対し、Sb 体では Sb 軌道も寄与し、三次元的な軌道分布を有することが示された。適切な焼成雰囲気・温度でのフラックス合成により、Bi_4SbO_8Cl の単相合成に成功した。そのキャリア移動特性を時間分解マイクロ波伝導度(TRMC)測定により評価したところ、Nb 体に比べ約 10 倍のシグナルを示した(Fig. 1)。バンド計算や 還元的金属光析出の結果等から、Sb 置換によって面外方向（積層方向）への電子移動が促進され、三次元的なキャリア移動が実現し、高い TRMC シグナルを示したと考えられる。発表当日は、Bi_4SbO_8Cl の光触媒能や Nb 体との活性の比較なども議論する。

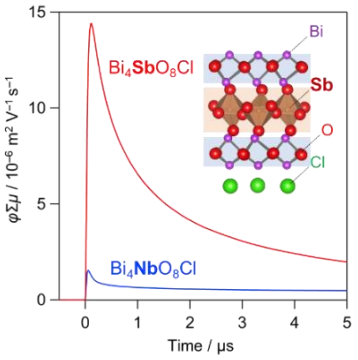

Fig. 1. TRMC kinetics of Bi_4NbO_8Cl and Bi_4SbO_8Cl.

1) D. Kato, H. Suzuki, R. Abe, H. Kageyama, *Chem. Sci.* **2024**, *15*, 11719.
2) K. Ogawa, R. Sakamoto, H. Kageyama, R. Abe *et al.*, *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 3118.

© The Chemical Society of Japan