

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

(京大院工) ○鈴木 肇・石井 佑典・阿部 竜

Study on origin of visible light absorption of layered oxyhalide photocatalysts with two different halogen layers (*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Hajime Suzuki, Yusuke Ishii, Ryu Abe

Layered oxyhalides have attracted much attention as photocatalysts for water splitting under visible light. Recent studies have unveiled a part of the structure-property relationship of the materials; however, it has not fully been understood. In this study, we studied a Sillén-type oxyhalide $\text{SrBi}_3\text{O}_4\text{Cl}_3$ with single and double halide layers, in comparison with SrBiO_2Cl and BiOCl only with single and double halide layer, respectively. Interestingly, $\text{SrBi}_3\text{O}_4\text{Cl}_3$ showed visible-light-response (bandgap: 2.68 eV), while SrBiO_2Cl and BiOCl did not. DFT calculation and Madelung potential calculation showed that the Bi-Bi interaction across the single halogen layer and the electrostatic destabilization of Cl in double halogen layer probably lead to the narrow bandgap of $\text{SrBi}_3\text{O}_4\text{Cl}_3$.

Keywords : photocatalyst, water splitting, oxyhalide, visible light, band structure

近年、可視光水分解光触媒として層状酸ハロゲン化物が注目されている。最近、詳細なバンド構造解析等によって、この物質群の有する特異な価電子帯バンド構造が可視光吸収能と高い安定性の両立を可能としていることが明らかにされたものの^{1,2)}、依然として構造-物性相関は不明な点が多く存在する。本研究では、可視光応答型 Sillén 系酸ハロゲン化物 $\text{SrBi}_3\text{O}_4\text{Cl}_3$ と類似構造を有する紫外光応答型 SrBiO_2Cl 、 BiOCl との結晶構造、バンド構造を詳細に比較することで、 $\text{SrBi}_3\text{O}_4\text{Cl}_3$ が特異的に示す可視光吸収の起源解明を行った。 $\text{SrBi}_3\text{O}_4\text{Cl}_3$ 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 (Fig. 1a)。一方で、 SrBiO_2Cl 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 (Fig. 1b, c)。電気化学測定によりバンド位置を推定したところ (Fig. 1d)、 $\text{SrBi}_3\text{O}_4\text{Cl}_3$ 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 計算とマードルングポテンシャル計算の結果から、 $\text{SrBi}_3\text{O}_4\text{Cl}_3$ 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。

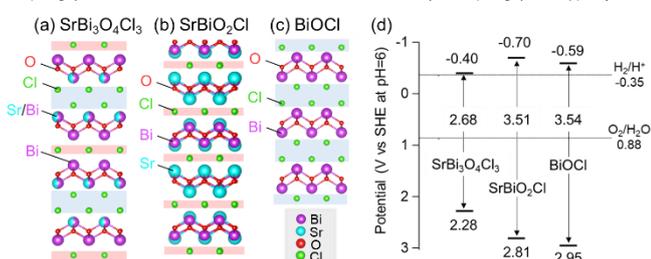


Fig. 1 (a-c) Crystal structures and (d) band levels of $\text{SrBi}_3\text{O}_4\text{Cl}_3$, SrBiO_2Cl , and BiOCl .

- 1) H. Kunioku, H. Kageyama, R. Abe *et al.*, *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 3100.
- 2) D. Kato, R. Abe, H. Kageyama *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 18725.