

層状酸ハロゲン化物 $\text{SrBi}_3\text{O}_4\text{Cl}_3$ 光触媒の塩化物混合フラックスを用いる単相合成と可視光酸素生成活性

(京大院工) ○石井 佑典・鈴木 肇・富田 修・阿部 竜

Single-phase synthesis of a layered oxyhalide $\text{SrBi}_3\text{O}_4\text{Cl}_3$ photocatalyst via flux method using a mixed chloride molten salt and its O_2 evolution activity (*Sch. Eng., Kyoto Univ.*) ○Yusuke Ishii, Hajime Suzuki, Osamu Tomita, Ryu Abe

We have recently revealed that a layered oxyhalide $\text{SrBi}_3\text{O}_4\text{Cl}_3$ with van der Waals gap can absorb visible light and functions as a stable and efficient O_2 -evolving photocatalyst in Z-scheme water splitting¹⁾. Here, we attempted to synthesize single phase $\text{SrBi}_3\text{O}_4\text{Cl}_3$ particles via flux method in order to improve the photocatalytic O_2 evolution activity. The use of simple alkali chlorides as flux resulted in the incorporation of alkali metal cations into the fluorite layer or the van der Waals gaps. In contrast, the use of a mixed chloride molten salt KCl-SrCl_2 , which shows a unique phase diagram, provided single phase $\text{SrBi}_3\text{O}_4\text{Cl}_3$. The obtained $\text{SrBi}_3\text{O}_4\text{Cl}_3$ particles exhibited higher crystallinity and lower the amount of Cl-defects, providing superior carrier dynamics and thereby a higher photocatalytic O_2 evolution activity compared to the samples prepared by conventional solid state reaction.

Keywords : flux synthesis, layered oxyhalide photocatalyst, water splitting, visible light

当研究室では、 $\text{Bi}_4\text{Nb}_8\text{O}_{12}\text{Cl}_2$ 等の Sillén(-Aurivillius)型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材料群であることを見出し¹⁾、その材料系の拡張を図ってきた。ごく最近になって、ファンデルワールスギャップを有する Sillén 型酸ハロゲン化物 $\text{SrBi}_3\text{O}_4\text{Cl}_3$ (Fig. 1(a)) が、二段階励起型水分解系の O_2 生成用光触媒として高い活性を示すことを見出した。そこで本研究では、更なる活性の向上を目的として、フラックス法による $\text{SrBi}_3\text{O}_4\text{Cl}_3$ の合成に取り組んだ。一般的に用いられる単純なアルカリ金属塩を使用した場合には、アルカリ金属がフルオライト層の Sr、Bi と置換した化合物、あるいはファンデルワールスギャップ部分に挿入した化合物が生成した (Fig. 1(b))。一方、 SrCl_2 を用いた際には不純物相と共に $\text{SrBi}_3\text{O}_4\text{Cl}_3$ 相の生成が見られたことから、 SrCl_2 と各種アルカリ金属塩の混合塩を試したところ、特異的な相図を有する KCl-SrCl_2 混合フラックスを用いた場合にのみ $\text{SrBi}_3\text{O}_4\text{Cl}_3$ が単相で得られた。この試料は従来の固相法により合成した試料と比べて、高結晶性でかつ塩素欠陥量が低く、ゆえに優れた光キャリア生成と移動特性を示し、結果として可視光酸素生成活性が向上した。

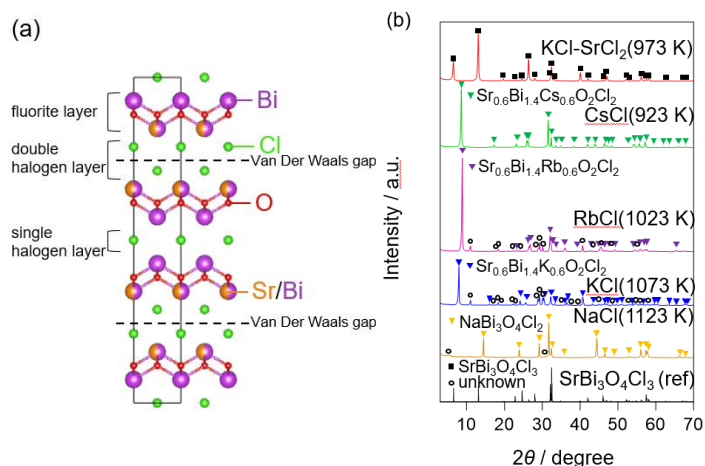


Figure 1. (a) Structural models of $\text{SrBi}_3\text{O}_4\text{Cl}_3$ (b) XRD patterns of the $\text{SrBi}_3\text{O}_4\text{Cl}_3$ samples prepared via flux method with NaCl, KCl, RbCl, CsCl, KCl-SrCl_2 at different temperatures.

1) Fujito, H.; Kageyama, H.; Abe, R. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 8-11.