

希土類含有 Sillén 型層状酸ハロゲン化物光触媒 $\text{Bi}_2\text{REO}_4\text{Cl}$ の可視光水素生成活性

(京大工) ○古田雄大・鈴木肇・富田修・阿部竜

Visible-light-driven photocatalytic hydrogen evolution activity of Sillén type layered oxyhalide $\text{Bi}_2\text{REO}_4\text{Cl}$ containing rare earth element (*Sch. Eng., Kyoto Univ.*) ○Yudai Furuta, Hajime Suzuki, Osamu Tomita, Ryu Abe

We have recently revealed that a Sillén type oxyhalide $\text{Bi}_2\text{ErO}_4\text{Cl}$, as previously-reported $\text{Bi}_2\text{YO}_4\text{Cl}$, is a promising photocatalyst for visible-light-driven water splitting, showing not only high O_2 evolution but also obvious H_2 evolution activity. Herein we attempted to further improve the H_2 evolution activity via optimization of synthesis conditions in the flux synthesis of $\text{Bi}_2\text{ErO}_4\text{Cl}$ samples using Bi_2O_3 , Er_2O_3 , and BiOCl as raw materials and CsCl as a flux. We found that the samples prepared with excess amounts of Er_2O_3 showed much higher photocatalytic H_2 evolution activities than that prepared with less amounts of Er_2O_3 or stoichiometric raw materials. The improved activities would be attributed to the partial substitution of Er with Bi and morphological changes.

Keywords : water splitting; visible light; photocatalyst; Sillén type layered oxyhalide; Rare earth element

当研究室では最近、Sillén 構造を持つ $\text{Bi}_2\text{YO}_4\text{Cl}$ が可視光照射下において高い O_2 生成活性のみならず、 H_2 生成に対しても明確な活性を示すことを報告した¹⁾。さらに、本材料の希土類置換体のうち、Er 体である $\text{Bi}_2\text{ErO}_4\text{Cl}$ が優れたキャリア移動特性と可視光 H_2 生成活性を示すことを見出したことから、本研究ではこの高活性化を目的として、合成条件などの検討を進めた。特に Y 体の合成時の Y/Bi 比によって、 H_2 生成活性が大きく変化することが最近報告された²⁾ことから、 $\text{Bi}_2\text{ErO}_4\text{Cl}$ の合成時における Er_2O_3 の過不足などが活性や物性に及ぼす効果について詳細に検討した。 $\text{Bi}_2\text{ErO}_4\text{Cl}$ は、原料に Bi_2O_3 , Er_2O_3 , BiOCl 、フラックス剤に CsCl を用い、 Er_2O_3 の仕込み量を種々変化させて合成した。 Er_2O_3 量を不足させて合成した試料はほとんど H_2 生成活性を示さなかったが、 Er_2O_3 量を増加させることで活性が大幅に向上し、10%過剰に加えた際に活性が最大となった (Fig. 1)。活性向上の要因として、粒子形状の変化や、Er が Bi サイトに一部置換した可能性などが示唆された。

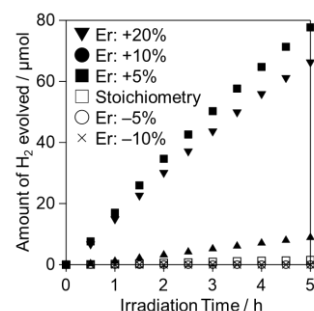


Fig. 1. H_2 evolution from MeOH aq. over the Pt-loaded $\text{Bi}_2\text{ErO}_4\text{Cl}$ samples prepared with stoichiometric raw materials, with less (-5% or -10%), and excess amounts of Er_2O_3 (5, 10, or 20%) under visible light (300 W Xe lamp, $\lambda > 400$ nm).

1) A. Nakada, D. Kato, H. Kageyama, R. Abe, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 2491.

2) Y. Jiang, F. Wenjian, et al., *J. Alloys Compd.* **2021**, 884, 161036.