ヨウ素とペロブスカイト層の協奏効果による特異的バンドギャップ縮小を利用した新規可視光水分解用層状酸ヨウ化物光触媒の開発

（京大院工）○小川 幹太・鈴木 肇・冨田 修・阿部 竜

Layered Oxyiodide Photocatalysts for Visible-light Water Splitting Having Band Gaps Narrowed by Specific Interaction between Iodide and Perovskite Layers (*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Kanta Ogawa・Hajime Suzuki・Osamu Tomita・Ryu Abe

Semiconductors containing iodide are usually unstable as water splitting photocatalysts. Although high energy I-5p provides narrower band gaps and more negative valence band maxima (VBMs) compared to chloride or bromide counterparts, the dominant occupation of I-5p at VBM causes facile oxidation of iodide rather than water by photogenerated holes. Herein, we demonstrate that some Sillén–Aurivillius (S–A) oxyiodides function as stable photocatalysts for oxidizing water under visible-light. These oxyiodides exhibit narrower band gaps and higher O_2 generation activities than the chloride counterparts. The highly polarizable iodide causes the electrostatic destabilization of O-2p orbital in perovskite layer, shifting negatively the VBM composed of O-2p. This specific band structure narrows the band gap without sacrifice of the stability under light irradiation.[1] In addition, the negative shift of CBMs compared to the chloride counterparts was also observed in some cases, which will be discussed based on the intra- and inter-layer interaction.

Keywords : Photocatalyst; Water splitting; Layered materials; mixed anion, Iodide

ヨウ素を含む半導体は、ペロブストカイト型太陽電池で代表されるように、高い光電変換効率を示す鍵物質であるが、水分解用光触媒として利用した場合には安定性の欠如が課題となっていた。ヨウ素の I-5p 軌道が価電子帯上端（VBM）を形成することで他のハロゲン化物よりバンドギャップが縮小するが、一方で光励起で生成した正孔が水ではなく化合物中のヨウ化物イオン（I^-）を酸化して不活性化を引き起こすためである。本研究では各種の Sillén–Aurivillius（S–A）層状酸ヨウ化物（Fig. 1）が、可視光照射下で安定に水を酸化できることを見出した。いずれの I 体も Cl 体に比べて小さなバンドギャップを有し、かつ高い O_2 生成活性を示した。サイトポテンシャル解析から、分極率の高いヨウ化物イオンがペロブスカイト中の酸素アニオンを特異的に不安定化し、これにより O-2p が I-5p 軌道に代わって VBM を構成してそのレベルをさらに上昇させていることが示された。ゆえに、高い安定性を維持しながらバンドギャップの狭窄化が可能になったと言える[1]。さらに、伝導帯下端（CBM）に着目すると、$Bi_3Ba_2Nb_2O_{11}X$（n＝2）以外では、ヨウ素導入に伴う負側へのシフトが見られた。発表では、層内および層間の軌道相互作用から考察した CBM の負側へのシフトの起源についても報告する。

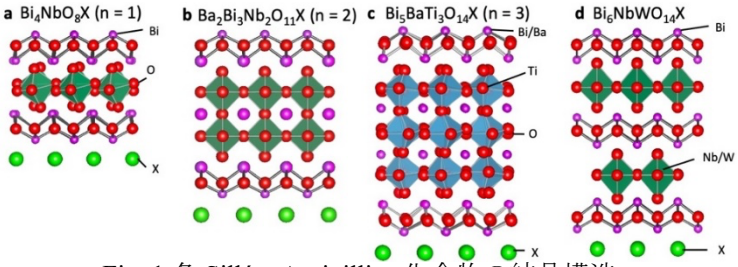

Fig. 1 各 Sillén–Aurivillius 化合物の結晶構造

1) K. Ogawa, H. Suzuki, C. Zhong, R. Sakamoto, O. Tomita, A. Saeki, H. Kageyama, R. Abe, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 8446–8453.

© The Chemical Society of Japan