

令和 5 年 6 月 26 日現在

機関番号：14301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2021～2022

課題番号：21K20556

研究課題名（和文）拡張蛍石層を新規ビルディングブロックとする酸ハロゲン化物光触媒ファミリーの開発

研究課題名（英文）Development of layered oxyhalide photocatalysts with "thick" fluorite layer

研究代表者

加藤 大地 (Kato, Daichi)

京都大学・工学研究科・助教

研究者番号：40906921

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,400,000 円

研究成果の概要（和文）：近年層状酸ハロゲン化物のファミリーが、高効率かつ安定な水分解光触媒の候補として注目を集めている。これらの電子状態がBi2O2のような2層（ダブル）蛍石層に支配されてしまっていることから、本研究では蛍石層の拡張（分厚い蛍石層の開発）に着目することで物質開発を行った。研究成果として、3層蛍石層を有するBi<sub>2</sub>MO<sub>4</sub>Cl（M = Y, La, Bi）に対する、様々なカチオンドーピング・固溶体形成による光触媒特性の制御や6層蛍石類似ブロックを有する新構造の発見などを達成した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水分解光触媒は、クリーンでサステナブルな水素生成方法として注目を集めている。今回我々は、近年高効率な光触媒として注目されている酸塩化物光触媒において、蛍石ブロックの拡張に着目した新しい物質設計の方針によって、複数の新規酸塩化物型光触媒の設計に成功した。この成果は、今後の高効率な光触媒開発につながる事が期待できる。

研究成果の概要（英文）：The layered oxyhalide family has recently attracted much attention as candidates for highly efficient and stable water-splitting photocatalysts. Since their electronic states are dominated by double-fluorite layers such as Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, this study focused on the expansion of the fluorite layers (development of thicker fluorite layers) to design more efficient layered oxychloride photocatalyst. Representative research achievements include designing photocatalytic properties of Bi<sub>2</sub>MO<sub>4</sub>Cl (M = Y, La, Bi) with three-layer fluorite layers by various cation doping and solid solution formation, and discovery of a new structure with sextuple fluorite-like blocks.

研究分野：固体化学

キーワード：光触媒 酸塩化物 複合アニオン

様式 C-19、F-19-1、Z-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

太陽光のエネルギーを利用したクリーンでサステナブル水素製造技術として半導体光触媒を用いた水分解が盛んに研究されている。近年、申請者およびそのグループが発見した酸ハロゲン化物  $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$  が、安定かつ高効率な光触媒であるとして、大きな注目を集めている。 $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$  は、ダブル蛍石層 ( $\text{Bi}_2\text{O}_2$  層)、ペロブスカイト層 ( $\text{NbO}_4$  層)、塩素層からなる層状構造を有しており、ここ五年間の間に、これら3つの層の組み合わせや数を変えることによって、 $\text{PbBiO}_2\text{Cl}$  や  $\text{Bi}_3\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}\text{Cl}$  を始めとする様々な層状酸ハロゲン化物光触媒のファミリーが開発された。しかし、これらのファミリーではダブル蛍石層 ( $\text{Bi}_2\text{O}_2$  層) が励起電子の移動に重要な伝導帯の電子状態を支配していたため、層のスタッキング制御によって光触媒活性の大幅な向上は得られなかった。

2. 研究の目的

上記のような背景から申請者は、既存のビルディングブロックの組み合わせを変えるだけでは、抜本的な光触媒特性の向上は得られないと考えた。しかし、「どのようにすれば、ダブル蛍石層に代わる新たなビルディングブロックの開発が可能なのか?」、「もし新規ビルディングブロックができれば、実際の電子状態や光触媒特性はどのように変化するか?」ということは現状では不明であり、系統的にこれらの問いに取り組む必要がある。そこで、本研究では、蛍石層を一般式  $\text{M}_s\text{O}_{2s-2}$  ( $s=2, 3, 4, \dots$ ,  $\text{M}$  は  $\text{Bi}^{3+}$  等のカチオン) で捉え直すことで、蛍石層の厚み  $s$  というパラメータで蛍石層を拡張し、このより「分厚い」拡張蛍石層をビルディングブロックとする酸ハロゲン化物の新たなファミリーを開拓することを目的とした。

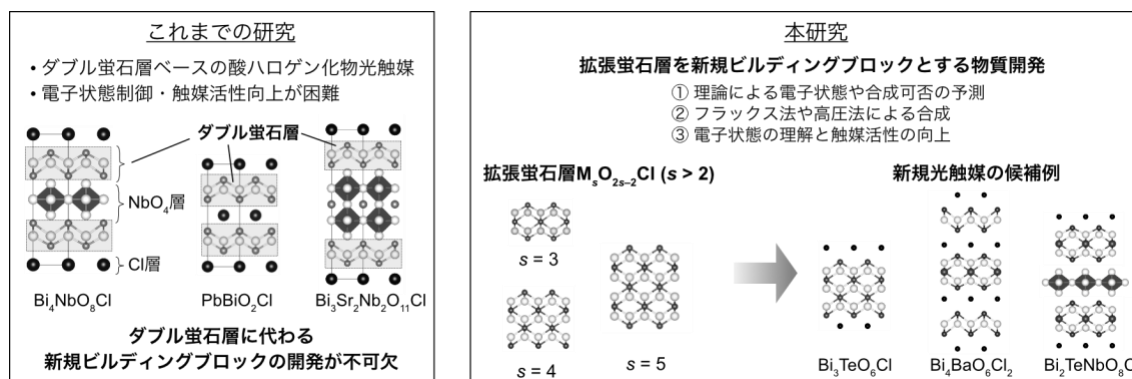


図 1. 拡張蛍石層を新規ビルディングブロックとする酸ハロゲン化物光触媒の開発

3. 研究の方法

本研究では、下記(1)・(2)に示した方法で、拡張蛍石層をベースとする新規光触媒を効率的に開発し、蛍石層の拡張が電子状態に与える影響を明らかにすることで、触媒活性向上のための新たな指針の確立を目指した。

(1) 合成戦略

合成を対象とする物質は、 $\text{M}_s\text{O}_{2s-2}$  ( $s=2, 3, 4, \dots$ ,  $\text{M}$  は  $\text{Bi}^{3+}$  等のカチオン) と、ハロゲン層、ペロブスカイト層等のビルディングブロックを組み合わせる構造を想定し、電荷バランスを併せて考慮することで、目的組成を決定する。また、酸ハロゲン化物の合成ではハロゲンの揮発が問題となるために、通常の高温固相反応では合成困難な場合が多い。そこで、これまでの申請者の知見をもとに、真空封入や高圧合成など密閉環境での合成や、 $\text{CsCl}$  などの塩化物フラックス中での合成を必要に応じて用いることでこの合成上の困難を打破する。必要に応じてトポケミカル反応など新たな合成方法も検討する。

(2) 電子状態の理解と触媒活性の向上

上記で得られた物質に関しては、紫外可視吸収スペクトルによるバンドギャップの測定や、第一原理計算によりバンド構造を求めることで、蛍石層の拡張やその周囲のブロックが電子状態(特に伝導帯)に及ぼす影響を解明する。また、光伝導度および光触媒活性の測定により、電子状態の変化が光触媒活性に与える影響を理解し、触媒活性の向上を目指す。

4. 研究成果

(1) 3層蛍石構造を有する酸塩化物の合成

3層蛍石構造を有する酸塩化物  $\text{Bi}_2\text{MO}_4\text{Cl}$  ( $\text{M} = \text{Y}, \text{La}, \text{Bi}$ ) を元に、カチオン置換や固溶体形成を行うことで、光触媒特性の制御を試みた。 $\text{Bi}_2\text{LaO}_4\text{Cl}$  と  $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$  の固溶体においては、構造歪み

が消失し、対称性の高い正方晶相が現れることでバンドギャップが大きく減少することを見出した。また、 $\text{Bi}_2\text{YO}_4\text{Cl}$  に対する Te や Sb 等の置換によってもバンドギャップが制御可能であることを明らかにした。

#### (2) 4層蛍石構造の合成試行

$\text{M}_s\text{O}_{2s-2}$  ( $s=2, 3, 4, \dots$ , M は  $\text{Bi}^{3+}$  等のカチオン) とハロゲン層を組み合わせることで想定される種だねの組成 ( $\text{Bi}_3\text{TeO}_6\text{Cl}$ ,  $\text{BiTeO}_3\text{Cl}$ ,  $\text{Bi}_3\text{CeO}_6\text{Cl}$  等々) について、真空封入・フラックス法・高圧合成などの合成方法を用いて合成を試みた。しかし、多くの場合で3層蛍石層を有する酸ハロゲン化物が安定化されて、目的の物質を得ることはできなかった。合成には4価のカチオンが必要だが、これらのカチオンが酸ハロゲン化物の蛍石層を構成するには小さすぎるのが原因としては考えられる。

#### (3) 6層蛍石に類似のブロックを有する $\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Cl}_2$ の構造解明とトポケミカルフッ素化 (*Adv. Funct. Mater.* **2022**, 32, 2204112)

$\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Cl}_2$  は1980年代に報告されて以降、可視光応答型の光触媒として多数の研究がされてきたものの、格子定数が報告されているのみで、その結晶構造(原子配列)は未解明であった。我々は、その格子定数が3層蛍石層を有する酸ハロゲン化物のおおよそ二倍であることから、6層蛍石層を有する酸塩化物であると予想し、その構造解明を目指した。電子顕微鏡や粉末回折等から本物質の構造を調査したところ、予想通り本物質が6層蛍石層と類似のBi-Oブロックを有する新構造を有することが明らかになった。また、Bi-Oブロック内には、一部蛍石構造というよりも岩塩構造と類似の部分が存在し、それにより波のような変調構造を示すことが明らかになった。さらに明らかになった構造の知見をもとに、トポケミカルフッ素化反応を試みたところ、フッ素化に成功するとともに波のような変調歪みが消失し、層が平坦になることで光触媒活性が向上することを見出した。

#### (4) $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Br}$ の結晶構造の解明 (*Inorg. Chem.* **2022**, 61, 9816-9822)

$\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Br}$  は層状構造の面内方向に極性構造を有している結晶構造として報告されている。この物質は、鉛フリーの強誘電体として着目されているとともに、近年では高活性な光触媒として注目されており、その極性構造と光触媒活性の関係も興味深い。我々は、本物質の極性ドメイン構造を明らかにするために電子顕微鏡観察を行っていたところ、元々報告されていた構造(空間群  $P2_1cn$ ) では、理解できない消滅則を示すことを見出した。詳細な電子顕微鏡観察および粉末回折データを用いた構造解析を行ったところ、面直方向にも極性を有する構造である(空間群  $I2$ ) であることを見出した。本成果は今後、極性による光触媒のキャリア分離を考える上で重要な成果となる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Daichi Kato
2. 発表標題 Conduction Band Control of Oxyhalides with a Triple-Fluorite Layer for Visible Light Photocatalysis
3. 学会等名 International Core-to-Core Conference on Mixed Anion Research for Energy Conversion (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Daichi Kato
2. 発表標題 Conduction Band Control of Oxyhalides with a Triple-Fluorite Layer for Visible Light Photocatalysis
3. 学会等名 International Conference on Mixed-Anion Compounds (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 加藤 大地
2. 発表標題 蛍石層を有する酸塩化物の構造とトポケミカルフッ化反応
3. 学会等名 複合アニオン化合物の創成と新機能-最終発表会-
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------