



TITLE:

Design of Bi-based layered oxyhalide photocatalysts for efficient solar-to-chemical conversion(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Ogawa, Kanta

CITATION:

Ogawa, Kanta. Design of Bi-based layered oxyhalide photocatalysts for efficient solar-to-chemical conversion. 京都大学, 2022, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2022-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k23911>

RIGHT:

許諾条件により本文は2023-03-23に公開; 許諾条件により要旨は2022-06-23に公開

京都大学	博士 (工学)	氏名	小川 幹 太
論文題目	Design of Bi-based layered oxyhalide photocatalysts for efficient solar-to-chemical conversion (高効率太陽光エネルギー変換に向けた Bi 系層状酸ハロゲン化物光触媒の設計)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、高効率可視光水分解を実現するための半導体光触媒の開発を目的とし、水分解用光触媒として近年有望視されているビスマス系層状酸ハロゲン化物群をプラットフォームとして、その電子構造およびバンドギャップの制御、新規合成法の開発、粒子内および粒子表面でのキャリア移動過程の高効率化、に取り組んだ研究の成果をまとめたものである。本論文は序論および6章で構成されている。</p> <p>序論では、半導体光触媒を用いた太陽光エネルギー変換、特に水分解による水素製造について、その基本原理、および現状と課題について概説し、本技術の実用化には、新たな可視光応答型光触媒の開発および性能向上に基づく変換効率の向上が必須であることを述べている。そのような要望を満たしうる半導体材料として Sn、Pb、Sb、Bi 等のポスト遷移金属化合物を紹介し、特にこれらカチオンの電子配置 (ns^2np^0) がもたらす特殊な電子構造に起因して、光触媒のみならず太陽電池等の光エネルギー変換材料としても有望視されていることを説明している。そのような Pb、Bi 等を含む材料群の一つである Sillé-Aurivillius 層状酸ハロゲン化合物群が、近年、水分解用光触媒として機能することが見出され、Pb、Bi がもたらす特殊な電子構造により、可視光水分解に適したバンド位置および構造を有し、高い潜在性を秘めていることを述べている。</p> <p>第1章では、当該物質群の中で、これまで光触媒としての報告例が無かった酸ヨウ化物が、従来の酸塩化物や酸臭化物に加えて、安定な可視光水分解用光触媒として機能することを初めて見出している。ヨウ素を含む半導体は、他のハロゲン化物に比べ、一般的により狭いバンドギャップを有するが、水分解用光触媒として用いる場合にはその安定性に問題があるとされてきた。具体的には、それらの価電子帯上端 (VBM) が I-5p で主に構成されるため、光励起により VBM に生じた正孔が、水分子ではなくヨウ化物イオンを優先的に酸化して活性が失われることが指摘されてきた。ゆえに、各種 Bi 系層状酸ハロゲン化物化合物では、O-2p が VBM 上端を占める酸塩化物および臭化物のみが安定な可視光水分解用光触媒として機能することが報告されてきた。しかし、本研究においてペロブスカイト層を有する Sillén-Aurivillius 型の酸ヨウ化物である $Ba_2Bi_3Nb_2O_{11}I$ が、可視光照射下で安定に水を酸化できることが初めて見出された。ペロブスカイト層中の酸素 (O) のエネルギーが、ハロゲン層にヨウ素を導入することで特異的に不安定化され、VBM が負側へシフトすることで、酸塩化物や酸臭化物に比べてより長波長の光を吸収可能となり、さらにはヨウ素の導入により光キャリアの寿命が延び、両者の相乗効果により顕著に高い活性を示すことが示された。特に従来の酸ヨウ化物とは異なり、その VBM が O-2p 軌道で構成されるため安定に水を酸化できることを明らかにしており、これまで水分解用光触媒としては不適と考えられていた酸ヨウ化物の可視光水分解用材料としての可能性を示したものである。</p> <p>第2章では、3種の層状ペロブスカイト酸ヨウ化物の新規合成に成功し、これらが前章の酸ヨウ化物に加え、可視光水分解用光触媒として機能することを見出している。第1章におけるペロブスカイト2層型の $Ba_2Bi_3Nb_2O_{11}I$ とは対照的に、これら3つの化合物では、塩素からヨウ素への置換によって、VBM だけでなく伝導帯下端 (CBM) も負側にシフトすることを明らかにしている。理論計算などからイオン半径の大きなヨウ素置換に伴い、この層を挟んで存在するビスマスイオン同士の相互作用が減少し、CBM の負側へのシフトをもたらすことが示されている。また、これらの酸ヨウ化物は対応する酸塩化物よりも顕著に高い活性を示すことを見出している。これまでも、層状酸ハロゲン化物において、CBM を負側へシフトさせる戦略は報告されているが、それは層内相互作用を利用した結合の解離を伴っており、ゆえに CBM の負側へのシフ</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	小川 幹 太
------	---------	----	--------

トとともに光触媒活性が顕著に低下するという本質的な課題があった。本研究では、層間相互作用を利用することで、光吸収能および光触媒活性を犠牲にせずに Sillén-Aurivillius 化合物の CBM の負側へのシフトを実証し、新たな制御戦略を示している。

第 3 章では、既存の層状酸塩化物光触媒の性能向上を目的として、高結晶粒子を得るための低温合成法を開発している。これまで Sillén-Aurivillius 系光触媒粒子の合成はこれまで固相法に限られており、高温焼成時にハロゲン欠陥が生じ、これらが再結合中心となることで活性低下を引き起こしていることが示唆されてきた。液相合成法は、固相合成法と比較すると適用範囲が限定されるが、一方で欠陥密度の低い粒子を低温でも合成できるという特徴を有する。本章では、液相合成の 1 つであるフラックス法を用いた $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ 粒子の合成を検討し、低融点の塩化物塩共晶混合物を用いることで、低温で高結晶な $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ ナノプレート状粒子を得ることに成功している。本フラックス合成で得られた $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ は固相合成で得られた粒子と比較して、バルク中の励起キャリアの再結合が抑制され、高い光触媒活性を示すことを実証している。

第 4 章では、前章で得られたナノプレート状粒子中のキャリアダイナミクスを、各種先端分光を用いて明らかにするとともに、さらに金属ナノ粒子による表面修飾を介して制御することで、粒子内部における電荷分離を促進し、光触媒活性の顕著な向上を達成している。ナノプレート粒子内では、 $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ の層状構造に起因して、照射によって生じた電子と正孔がいずれも層内方向に動く結果、粒子の端で再結合するが、ナノプレート粒子の端に Rh 金属粒子を選択的に担持するとキャリアフローが劇的に変化し、電子は層内方向に移動し Rh に捕捉され、一方で正孔は層間方向に移動して広い面で反応することが示されている。この電荷の異方的な移動によって電子と正孔の空間的分離が促進され、可視光水素生成効率が大幅に向上している。本研究は、半導体光触媒の粒子内における電荷分離促進に、新たな戦略を加えるものと言える。

第 5 章では、層状酸塩化物の表面修飾に着目し、クロム酸化物種が層状酸塩化物光触媒と貴金属助触媒間の電荷移動効率を向上させることを見出している。第 4 章で報告した $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ 半導体と Rh 金属粒子の間にクロム酸化物を介入させると、クロム酸化物が太陽電池における電子輸送層と類似の機構を通じて $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ の励起電子を効率的に Rh へ伝達することが明らかとなり、この機構によって水素生成活性がさらに向上することを見出している。本研究は、電子輸送層という概念を光触媒/助触媒界面に導入するものであり、新たな助触媒の設計指針を与えるものである。

第 6 章では従来は主に貴金属種が用いられてきた助触媒の機能を、卑金属からなる鉄酸化物種が同様に示すことを初めて示している。層状酸ハロゲン化物光触媒の表面に担持された鉄酸化物種は、励起電子を選択的に捕捉し、さらに様々なレドックス酸化体（例えば IO_3^- ）の触媒的還元も促進することが明らかとなり、これらの機能により鉄酸化物種を担持した層状酸塩化物は、可視光照射下で様々なレドックス酸化体を速やかに還元することが可能となり、酸素生成活性が顕著に向上することを実証している。本研究は、層状酸塩化物光触媒の適用範囲を広げるのみならず、卑金属種を用いた助触媒材料の開発に新たな可能性を示したものと言える。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、高効率可視光水分解を実現するための半導体光触媒の開発を目的とし、水分解用光触媒として近年有望視されているビスマス系層状酸ハロゲン化物群をプラットフォームとして、その電子構造およびバンドギャップの制御、新規合成法の開発、粒子内および粒子表面でのキャリア移動過程の高効率化、に取り組んだ研究の成果をまとめたものである。本論文は序論および6章で構成されており、得られた研究成果の概要は以下の通りである。

第1章では、当該物質群の中で、これまで光触媒としての報告例が無かったペロブスカイト層を含む酸ヨウ化物が、従来の酸塩化物、酸臭化物に加えて、安定な可視光水分解用光触媒として機能することを初めて見出している。ヨウ素を含む半導体は光励起に対して不安定であり水分解には適さなかったが、本物質ではペロブスカイト層とヨウ素の特異的相互作用により、安定性を失うことなくバンドギャップが縮小し、かつ光励起キャリアが長寿命化することで従来の酸塩化物および酸臭化物に比べて顕著に高い光触媒活性を示すことを明らかにしている。第2章では、3種の新規層状ペロブスカイト酸ヨウ化物の合成に成功し、これらが前章の酸ヨウ化物光触媒に加え、可視光水分解用光触媒として機能することを見出している。特に、ハロゲン層の元素置換により、この層を挟んで存在するビスマスイオン同士の相互作用を変化させ、バンドレベルを制御できる可能性を新たに提案している。第3章では、既存材料の高性能化に着目し、高結晶かつ高比表面積な層状酸塩化物粒子を得るための低温合成法を開発している。新規合成法で合成した粒子は、従来の高温固相反応法で合成した粒子に比べ、粒子内での励起キャリアの再結合が効果的に抑制され、光触媒活性が大幅に向上することを実証している。第4章では、前章で得られたナノプレート状粒子中のキャリアダイナミクスを、各種の先端分光を用いて明らかにするとともに、それを位置選択的な助触媒担持により制御することで、粒子内部における電子と正孔の空間的な分離を促進し、光触媒活性の顕著な向上を達成している。第5章では、クロム酸化物種が、層状酸ハロゲン化物と反応点である貴金属助触媒間で、電子輸送層として機能することを見出している。これにより、層状酸ハロゲン化物から助触媒への励起電子の移動効率が向上し、光触媒活性がさらに向上することを見出している。第6章では鉄酸化物種が層状酸ハロゲン中の励起電子を効率よく捕捉し、かつ光触媒上で様々なレドックス酸化体（例えば IO_3^- ）の触媒反応も促進することを見出している。これにより、層状酸ハロゲン化物光触媒と溶液界面でのキャリア移動過程が改善し、光触媒活性が向上するだけでなく、層状酸ハロゲン化物が様々なレドックス酸化体を還元できるようになり、その適用範囲を拡大できることを実証している。

以上のように本論文は、可視光水分解用光触媒として有望なビスマス系層状酸ハロゲン化合物群において、光吸収波長の拡大やキャリアの有効利用といった観点から、革新的な材料開発につながる有用な設計指針を報告するものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値のあるものと認める。また、令和4年2月18日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行なって、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

要旨公開可能日： [令和4年 6月 23日以降](#)