

酸化チタン光触媒反応機構の理論的解明

(九大院・理¹, 理研², JST-CREST³)○鈴木 聡¹, 常田 貴夫^{2,3}, 平尾 公彦^{2,3}, 中野 晴之¹

【序】 化石燃料にかわるエネルギー源としてもっとも有用であるのが太陽光である。光エネルギーを化学エネルギーに変換する方法として光触媒反応が注目されている。特に、酸化チタン(TiO_2)による光触媒反応による有機物・無機物の酸化分解反応が盛んに研究されている。しかし、その詳細な機構は未だに明らかになっていない。この反応については、有機物の水酸化物が生成する事実から、 H_2O に由来する OH ラジカルが活性種として酸化反応が進むと考えられてきた[2]。しかし、OH ラジカルの量子収率が酸化反応自体の収率より明らかに小さいことが確認され、現在では疑問視されている[3]。最近の研究では、 TiO_2 表面上の光触媒的酸化反応は高真空中でも進行し、反応速度が吸着物の被覆率に依存することが分かっている [4]。このことは、OH ラジカルや O_2 ラジカルが活性種ではないことを示唆している。光励起により生じた正孔が吸着分子を酸化する仮説も立てられているが、反応機構を充分には説明できない。表面上の励起状態反応であることが光触媒の反応機構の分光学的な解析を難しくしている。

本研究は、長距離補正時間依存密度汎関数法 (LC-TDDFT) を用いて、 TiO_2 光触媒反応の初期過程を理論的に解明することを目的とする。実験励起スペクトルを理論的に高精度再現することができれば、きわめて高い信頼性で光化学反応の機構を明らかにすることができる。本研究では、表面クラスタモデルを使って光触媒表面とその表面吸着の励起スペクトルを計算し、光触媒反応の機構を明らかにする。

【計算方法】 LC-TDDFT 計算により、 TiO_2 表面とその吸着構造の励起スペクトルを計算した。TDDFT は、少ない計算時間で高精度に励起状態計算を行える方法として、現在最も利用されている励起状態計算法である。しかし、電荷移動励起エネルギーや振動子強度を大きく過小評価する問題が指摘されてきた。これらの問題は、従来の交換汎関数に長距離交換相互作用が原因であり、我々の開発してきた**長距離補正(LC)法**により解決することが分かっている [5,6,7]。本研究においては、Becke 交換+OP 相関汎関数に LC 法を適用した LC-BOP 汎関数を使い、 TiO_2 表面およびその表面吸着構造の電子励起スペクトル計算を行った。比較のため、B3LYP 汎関数による計算も行った。基底関数には 6-31G(d)を用いた。

【計算モデル】 固体は無限系であるため、量子計算で取り扱うためには適度なサイズのクラスタを切り出す必要がある。本研究では、点電荷でバルクを近似した表面クラスタモデルで TiO_2 表面を近似した。クラスタモデルにおいては、Anatase 型 TiO_2 の(001)表面付近を図1のように切り出し、Madelung ポテンシャルを考慮するために点電荷を用いる方法を試みた。TDDFT で扱う部分は Ti_6O_{12} とし、周辺に点電荷を Ti 原子位置に+3.2、O 位置に-1.6 と配置した。計算は、Gaussian03 および Gaussian09 の開発版で行なった。

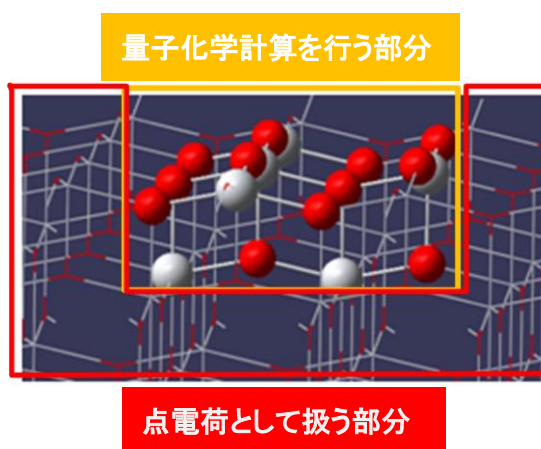


図1.計算に用いたモデル

【結果と考察】 まず、TiO₂表面自体の電子励起スペクトルを計算した。図2にその結果を示す。現在でも実験研究者に支配的に利用されている B3LYP 汎関数を使った場合、TiO₂表面が吸収しないはずの可視光領域にも強い吸収ピークを与えていることが分かる。対照的に、LC-BOP を使った場合、紫外領域のみに吸収ピークを与えており、また 3eV 以上から吸収しはじめる TiO₂表面

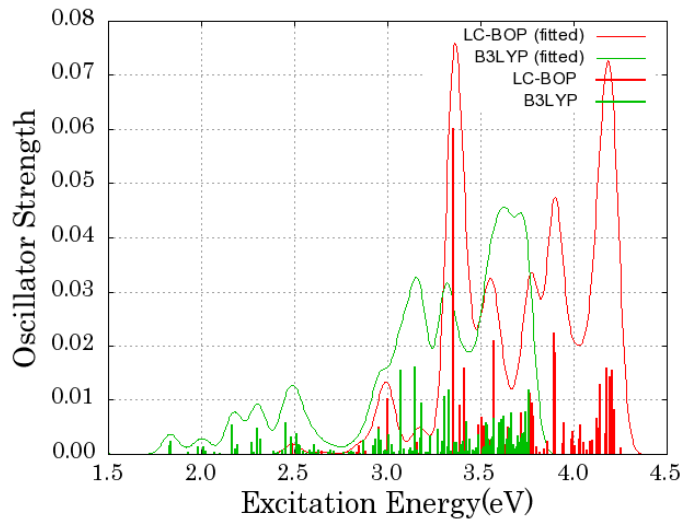


図 2. TDDFT 計算による TiO₂ の電子励起スペクトル。

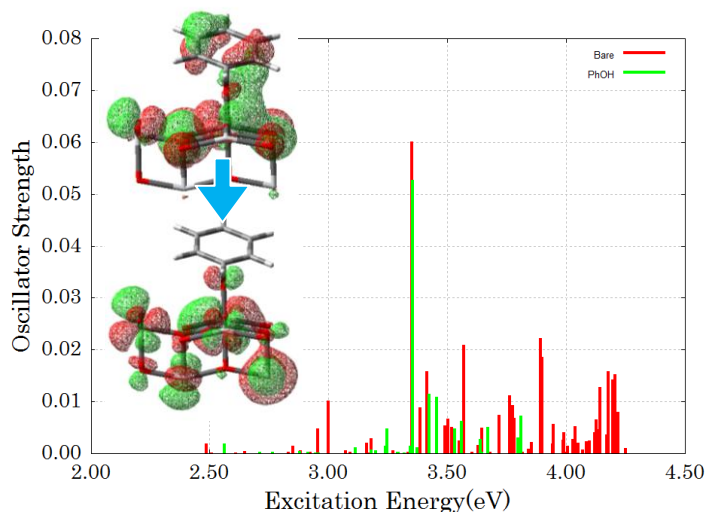


図 3. フェノール吸着 TiO₂ の電子スペクトル。

の電子励起スペクトルの特徴を正しく再現している。したがって、**LC-TDDFT** による計算結果は TiO₂ 表面の電子スペクトルをきわめてよく再現したと言える。電子スペクトルの最大ピークは O の 2p 軌道から Ti の 3d 軌道への励起に対応する。

続いて、フェノール分子が TiO₂ 表面に吸着したモデルについて LC-TDDFT 計算を行なった。その結果、TiO₂ 表面の最大吸収ピークと同じ励起エネルギーで電子移動が起こることを確認した。

この最大ピークは、図3に示したフェノール π 軌道から TiO₂ 表面 d 軌道への1電子移動に相当する。この1電子移動により、フェノールは TiO₂ 表面に直接酸化され、フェノールはラジカル化されと考えられる。その後、ラジカルカチオン化したフェノールは、例えば空気中の酸素と容易に反応し分解すると考えられる。また、吸着後の電子移動の吸収ピークが吸着前のものと重なることにより、これまでの UV-Vis スペクトル解析において直接酸化が見落と

されてきた可能性も示唆している。当日の講演では、TiO₂ 光触媒反応の反応機構について詳細に議論し、他の分子が吸着した場合についても紹介する。

【参考文献】 [1] A. Fujishima and K. Honda, *Nature* **238**, 37 (1972).

[2] D. F. Ollis, C.-Y. Hsiao, L. Budiman, C.-L. Lee, *J. Catal.* **88**, 89 (1984).

[3] K. Ishibashi et al., *J. Photochem. Photobiol. A* **134**, 139 (2000).

[4] M. A. Henderson et al., *J. Catal.* **238**, 153 (2006).

[5] M. Chiba, T. Tsuneda, and K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **124**, 144106 (2006).

[6] Y. Tawada, T. Tsuneda, T. Yanai, S. Yanagisawa, and K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **120**, 8425 (2004)

[7] J.-W. Song, T. Hirose, T. Tsuneda, K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **126**, 154105 (2007)