

2P085 N-Ta₂O₅に Ru 錯体を連結した CO₂還元光触媒の電子構造に関する理論的研究

(豊田中研,ACT-C)○白井 聡一・佐藤 俊介・森川 健志・旭 良司

Theoretical study on the electronic structure of the CO₂ reduction photocatalyst utilizing a ruthenium complex linked to N-Ta₂O₅.

(TCRDL, ACT-C) ○Soichi Shirai, Sato Shunsuke, Takeshi Morikawa and Ryoji Asahi

shirai[at]mosk.tytlabs.co.jp (送信時は[at]を@に変更)

【緒言】 太陽光を利用し、二酸化炭素 CO₂ と水から有機物を合成する人工光合成は、エネルギー問題と地球温暖化を同時に解決する技術として注目されている。最近、電圧印加等の外部バイアスを一切必要としない人工光合成系が初めて構築された[1] (Figure 1)。この系では、半導体表面に金属錯体を連結した新しい型の CO₂還元光触媒が用いられている。その代表的な例が、窒素 N ドープ酸化タンタル N-Ta₂O₅に Ru 錯体を連結した光触媒である[2]。この光触媒では、N-Ta₂O₅の光吸収により伝導帯(conduction band, CB)に励起した電子が、表面に連結された Ru 錯体に移動し、錯体上で CO₂還元反応が起こるとされている[2][3]。この電子移動が起こるためには、半導体の CB 下端(CB Minimum, CBM)が錯体の LUMO より高い準位をとる必要があると考えられる。一方、Ta₂O₅の CBMは、連結される Ru 錯体の LUMO より低い。このことから、Ta₂O₅の CBM が Nドープにより Ru 錯体の LUMO より上に押し上げられていると考えることができ、それを示唆する実験結果も得られている[2]。しかしながら、Ta₂O₅ への N ドープを進めた系と捉えることのできる TaON や Ta₃N₅の CBM は Ta₂O₅とほぼ変わらないことが知られている[4]。これらの一見矛盾する実験結果が得られる原因として、NドープによるCBM上昇が、バルク(固体内部)ではなく、表面構造の変化によって局所的に生じている可能性が挙げられる。そこで本研究では、CBM 上昇の機構解明の一環として、Ta₂O₅ およびその表面構造を変化させたクラスター (Figure 2)の計算を行い、電子状態への影響を解析する。

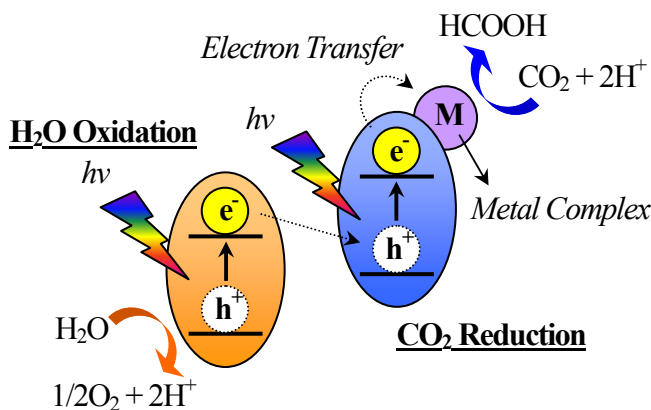


Figure 1. Z-scheme system for CO₂ conversion to formic acid.

【計算の詳細】 まず、Ta:O=2:5 の量論を満たし、かつ未結合手(ダングリングボンド)の無い Ta₁₆O₄₀ (Figure 2(a))を構築し、計算を行った。N ドープはアンモニア NH₃を含む気流中で Ta₂O₅を高温処理することにより行なわれる。そこで、Figure 3の反応が Ta₂O₅の表面で起こると仮定し、その影響を、Ta₁₆O₄₀の2箇所のOを

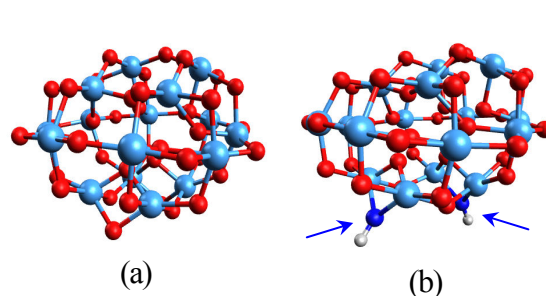


Figure 2. Optimized structures of (a) Ta₁₆O₄₀ and (b) Ta₁₆O₃₈(NH)₂. NH groups are indicated by arrows.

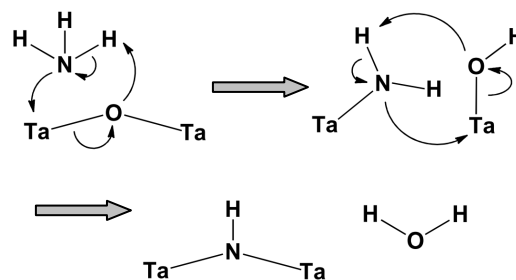


Figure 3. Assumed mechanism of N-doping.

NHで置換したTa₁₆O₃₈(NH)₂ (Figure 2(b))の計算により解析した。密度汎関数法(DFT)を用い、基底状態の構造最適化を行い、時間依存DFT(TDDFT)を用いて励起エネルギーを計算した。汎関数としてDFTではB3LYP, TDDFTではCAM-B3LYPをそれぞれ用いた。また、基底関数系としてLanL2DZを用いた。表面に連結される錯体の一種であるRu(dpbpy)(CO)₂Cl₂ (Figure 4, dpbpy=4,4'-diphosphonate-2,2'-bipyridine)を同様の条件で計算し、軌道の準位を比較した。全ての計算はGaussian09を用いて行った。

【結果および考察】 Ta₁₆O₄₀およびTa₁₆O₃₈(NH)₂の主な分子軌道をFigure 5に示す。Ta₁₆O₄₀のHOMO, LUMOはそれぞれO 2p, Ta 5dより成っており、Ta₂O₅の価電子帯上端(valence band maximum, VBM)およびCBMと同様である(Figure 5(a))。それに対し、Ta₁₆O₃₈(NH)₂のHOMO, HOMO-1にはN 2pが支配的に寄与しており、O 2pに対応する軌道はHOMO-2以下に現れた(Figure 5(b))。DFTによる分子軌道の準位およびTDDFTによる励起エネルギーの計算結果をTable 1に示す。Ta₁₆O₄₀に対し、Ta₁₆O₃₈(NH)₂ではHOMOの上昇によりHOMO-LUMOギャップが縮小するとともに励起エネルギーの低下が見られる。これらはN-Ta₂O₅の励起波長がTa₂O₅より長波長となる実験的傾向[2][5]に似ている。しかしながら、LUMOの準位にはほぼ変化が無く、いずれも錯体のLUMO(計算値: -3.42 eV)より低い。すなわち、この表面構造の変化では、実験的に観察されたNドーピングによるCBM上昇に対応するLUMO準位の上昇は予測されなかった。軌道準位はNH置換の位置および数によっても変化すると考えられるため、現在その依存性を解析している。また、O→NH置換以外の表面構造についても解析しており、それらの結果を併せて当日発表する。

参考文献

- [1] Sato, S.; Arai, T.; Morikawa, T.; Uemura, K.; Suzuki, T. M.; Tanaka, H.; Kajino, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 15240.
 [2] Sato, S.; Morikawa, T.; Saeki, S.; Kajino, T.; Motohiro, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 5101.
 [3] Yamanaka, K.; Sato, S.; Iwaki, M.; Kajino, T.; Morikawa, T. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 18348.
 [4] Chun, W.-J.; Ishikawa, A.; Fujisawa, H.; Takata, T.; Kondo, J. N.; Hara, M.; Kawai, M.; Matsumoto, Y.; Domen, K. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 1798.
 [5] Morikawa, T.; Saeki, S.; Suzuki, T.; Kajino, T.; Motohiro, T. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, 96, 142111.

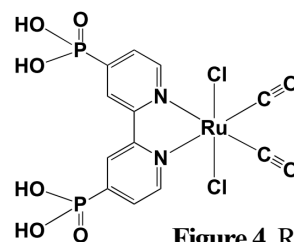


Figure 4. Ru(dpbpy)(CO)₂Cl₂.

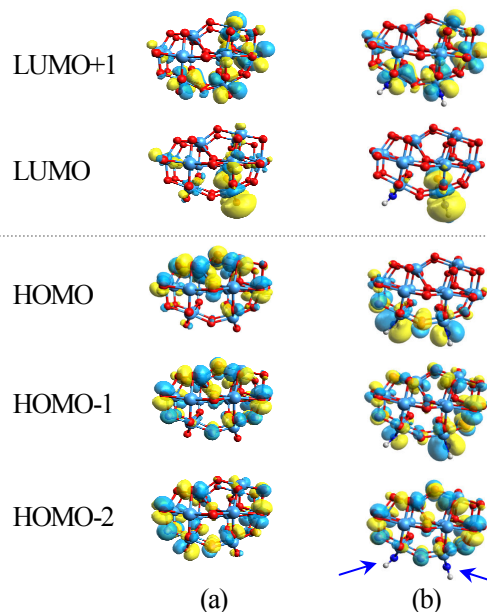


Figure 5. Molecular orbitals of (a) Ta₁₆O₄₀ and (b) Ta₁₆O₃₈(NH)₂. NH groups are indicated by arrows in HOMO-2 of Ta₁₆O₃₈(NH)₂.

Table 1: Molecular orbital energies and excitation energies of Ta₁₆O₄₀ and Ta₁₆O₃₈(NH)₂ in eV.

	Ta ₁₆ O ₄₀	Ta ₁₆ O ₃₈ (NH) ₂	Ru(dpbpy)(CO) ₂ Cl ₂
orbital energy			
LUMO+1	-3.93	-3.84	
LUMO	-4.02	-3.97	-3.42
HOMO	-8.16	-7.59	-6.18
HOMO-1	-8.20	-7.92	
HOMO-2	-8.29	-8.18	
HOMO-LUMO gap	4.13	3.22	
S ₀ -S ₁ excitation energy (calc.)	4.02	2.72	
S ₀ -S ₁ excitation energy (exptl.) ^a	3.87	2.48	

^a reference [4].