

水分解光触媒の助触媒に関する理論的研究

¹東大院工

○水野花春¹, 津田昌俊¹, 山下晃一¹

Effects of Co-catalyst on Water-splitting Photocatalyst: A DFT Analysis

○Kaharu Mizuno¹, Masatoshi Tsuda¹, Kochi Yamashita¹

¹Department of Chemical System Engineering, The University of Tokyo, Japan

【Abstract】

Loading co-catalysts on water splitting photocatalysts is one of the promising way to boost the efficiency of photocatalysts. Co-catalysts such as noble metal nanoparticles are believed to separate photogenerated electrons and holes. Nevertheless, the details of reactive sites and reaction mechanism are still not clear because of the difficulty in detecting water splitting reaction. Here, in our research, we aimed to elucidate the relations between geometrical and electronic features of co-catalysts and to clarify the absorption structure of water on the photocatalyst surface by means of first-principles calculations. We especially focused on Pt/SrTiO₃, a combination of well-known co-catalyst and photocatalyst on which many experiments have been conducted, and found that, compared to single Pt atom, Pt clusters should be more active for H₂O reduction. They gather electrons to the top, make it easier for H₂O molecules to approach and react.

【序】

水素社会の実現のため、太陽光エネルギーを利用し水を水素と酸素に分解する、水分解光触媒が注目を集めている。水分解光触媒の代表のひとつは SrTiO₃ である。SrTiO₃ は紫外光照射下で水の全分解反応を起こす光触媒であり、特に Pt ナノ粒子を助触媒として加えると水素生成量が増加することが知られている [1,2]。Pt/SrTiO₃ をはじめとする水素生成用の光触媒系では、光励起によって生じた電子と正孔が、それぞれ助触媒と光触媒表面に移動し、両者の界面にて水分解反応が生じると考えられている [3,4]。このような実験的な報告に対し、理論的な側面からも詳細な研究が望まれている。本研究の目的は、第一原理計算をもちいて水分解反応における助触媒の役割を、その電子物性から明らかにすることである。具体的には、助触媒担持位置による安定性の違い、担持量と電子物性の相関、電荷移動前後の水との反応性の違いなどを調べることで、より高効率な助触媒の構造設計の指針を提示することを目指す。

【方法 (理論)】

SrTiO₃ 表面に、助触媒である Pt 単原子または Pt クラスターを担持させた構造モデルを作成し、電子状態計算を行った。特に、助触媒の有無や Pt クラスターの構造による状態密度や局所電荷密度の違いに着目し、それらと水分解活性との相関について考察した。

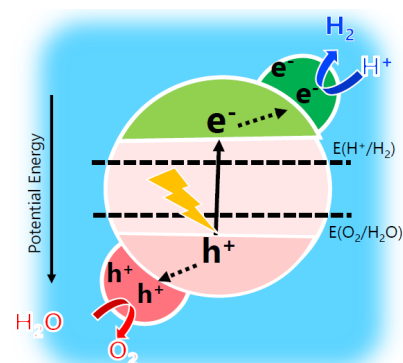


Fig. 1. Schematic illustration

● 構造モデル

SrTiO₃ の助触媒担持面には、実験的に安定であることが報告されている(001)TiO₂ 面を選んだ(Fig. 1)。Pt 単原子を担持させた構造モデルとしては、on Sr (Fig. 2a)、on Ti (Fig. 2b)、on O (Fig. 2c)の三種類を作成した。一方、Pt クラスタを担持させた構造モデルとしては、三原子からなるクラスターとして center3 (Fig. 2d)、side3 (Fig. 2e) の二種類と、四原子からなるクラスターとして、center4 (Fig. 2f)、side4 (Fig. 2g) の二種類を作成した。

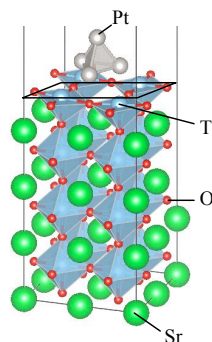


Fig. 1. Structure Model

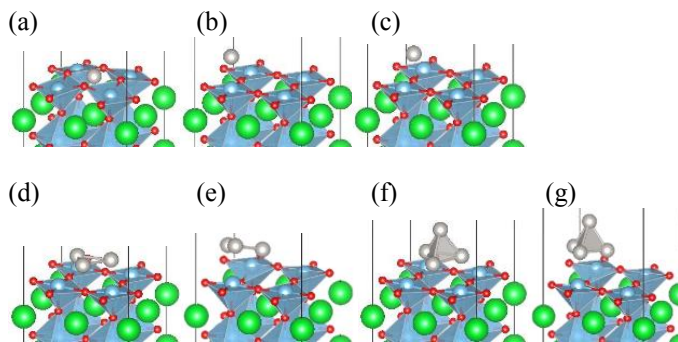


Fig. 2. Pt atoms and clusters on SrTiO₃ slab

● 計算条件

計算プログラムは VASP を使用し、周期境界条件のもとで密度汎関数法(DFT)を用いて計算を行った。汎関数としては GGA(PBE)を使用した。K 点サンプリングとして、 Γ 点中心で $4 \times 4 \times 1$ を用いた。エネルギーカットオフは 500 eV を使用した。

【結果・考察】

● 水素生成における Pt 助触媒の役割

はじめに、上記の構造モデルをもちいて局所電荷密度を求め、各バンドの形状を調べた。その結果、水素生成電位よりも高いエネルギーをもつバンドが Pt の d 軌道を含んでおり、これが Pt クラスタの面外に張り出すような形状をもつことが分かった(Fig. 3)。さらに、Pt/SrTiO₃ に与えられた過剰電子が、Pt クラスタの頂点に集まることを明らかにした。これらのことから、Pt/SrTiO₃ 系における Pt 助触媒の役割は、光励起によって生じた電子を Pt クラスタの頂点に捕捉し、これを水分子に移動させることであると考えられる。

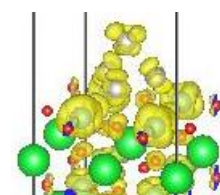


Fig. 3. An orbital distributed on Pt (ϵ BAND = -4.00 eV)

● Pt 助触媒の設計指針

つづいて各構造モデルの状態密度を求めた。その結果、助触媒中の Pt 原子の増加にともなって、mid-gap 準位も増加することを明らかにした。一般的に、mid-gap 準位は電子・正孔の再結合中心となることから、Pt の過剰な担持は水素生成効率の低下につながることを示唆される。したがって、Pt 助触媒の原子数は少ないほうがよいと考えられる。さらに、Pt 助触媒の頂点が助触媒としての役割にかかわっていることから、Pt 助触媒は数原子からなるクラスター状のものを用いるのが望ましいと考えられる。先行研究では、助触媒の粒子サイズや担持量には最適値があることが実験的に明らかにされているが[5,6]、本研究の結果は、これを支持するものである。

当日は、上記の結果に加え Pt/SrTiO₃ 系に水分子を分子吸着、解離吸着させたモデルについて吸着位置による反応性の違いについて詳細に報告する予定である。

【参考文献】

- [1] K. Sayama et al. *J. Photochem. Photobiol. A*, 2002, **148**, 71. [2] H. Kato et al. *Chemistry Lett.*, 2004, **33**, 10, 1348. [3] H. Kato et al. *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 12327. [4] P. Kalisman, Y. Nakibli, L. Amirav, *Nano Lett.*, 2016, **16**, 1776. [5] H. Wang, J. Lub, C. L. Marshall, J. W. Elam, J. T. Miller, H. Liu, J. A. Enterkin, R. M. Kennedy, P. C. Stair, *Catalysis Today*, 2014, **237**, 71–79. [6] A. K. Wahab, T. Odedairo, J. Labis, M. Hedhili, A. Delavar, H. Idriss, *Appl Petrochem Res*, 2013, **3**, 83–89.