

## 光励起による TiO<sub>2</sub> 表面の水素ガス生成率 - アナターゼとルチルの比較

### Comparison of Rutile and Anatase in photo-assisted H<sub>2</sub> generation rate on TiO<sub>2</sub> surfaces

○加藤 弘一、 福谷克之 (東京大学、生産研)

○K. Kato, K. Fukutani (Univ. Tokyo, Institute of Industrial Science)

E-mail: k-kato@iis.u-tokyo.co.jp

前回春の講演では、光励起による TiO<sub>2</sub> 表面での水素発生過程を、ルチルとアナターゼで比較しながら報告した。光励起によって生成されるポーラロンの大きさの違いで、水素ガス生成過程における脱離の断熱ポテンシャルが大きく変化してしまうことを示した。[1]今回、水素の断熱ポテンシャルから、水素ガス生成確率をルチルとアナターゼで計算したので、報告したい。

前回の講演では、水素原子が相異なる酸素原子に吸着している状態から水素分子として脱離するには、水素の移動距離が大きく、断熱ポテンシャルも高くなり、その可能性が低いことを示した。一方で、2 配位の酸素原子には 2 つの水素原子が容易に吸着し易く、これらが水素ガスとなる場合移動距離が小さく、断熱ポテンシャル変化も小さく、最も可能性が高いことが分かってきた。

そこで、これらの構造からの水素ガス生成確率を求めることにした。図 1、2 は、アナターゼ、ルチルそれぞれでの水素ガス発生前後の構造と、その間に断熱ポテンシャルの変化と水素の TiO<sub>2</sub> 表面からの距離を示す。水素原子は元々同じ酸素原子上にあるが、水素原子間の距離が短くなると原子同士が重合して表面から分子として解離することを表している。アナターゼ、ルチル共に水素脱離に伴い、断熱ポテンシャルが変化するが、大きいポーラロンを有するアナターゼの方が、小さいポーラロンを有するルチルに比べて、クーロン相互作用の影響が小さく断熱ポテンシャルの変化が小さい。水素の移動距離に差は少ないが、大きいポーラロンを有するアナターゼの方は断熱ポテンシャル障壁が 1.6 eV 程度と、これが 3 eV 程度のルチルに比べてかなり低い。

このような系での分子脱離反応は、遷移状態理論から古典的には原子振動  $f$ 、障壁高さ  $E_b$  をとって  $R=f \cdot \exp(-E_b/kT)$  で表される。障壁が薄いので量子的トンネルの可能性も高く、波動関数の透過率を  $T$  とし、 $R=f \cdot T$  で表される。この時の透過率  $T$  は WKB 法により、

$$T = \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \int_a^b dx \sqrt{2mH(V-E)}\right)$$

で表される。この計算から、アナターゼでは水素のトンネルにより  $3.5 \text{sec}^{-1}$  の頻度で、即座に水素ガス発生するが、ルチルではトンネルで  $9 \times 10^{-7} \text{sec}^{-1}$  となった。熱活性も考慮して 0.5 eV の熱励起をトンネルに加えても  $6 \times 10^{-8} \text{sec}^{-1}$  となり、脱離が難しい結果となっている。[1]加藤他応物 2021 春 17a-Z06-5, 2020 秋 9p-Z05-7 2020 春 14p-D519-6, 2019 秋 20a-E319-2

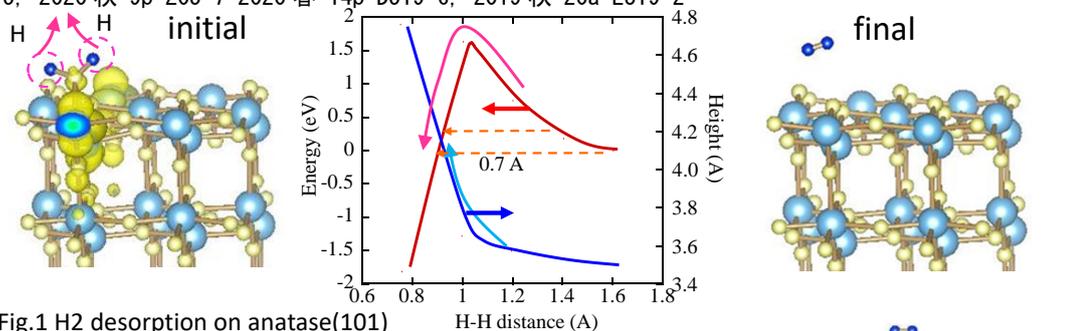


Fig.1 H2 desorption on anatase(101)

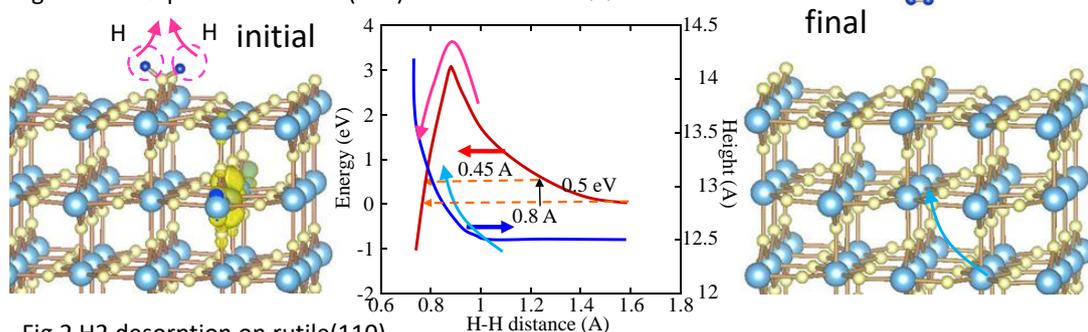


Fig.2 H2 desorption on rutile(110)