

光励起による TiO₂ 表面と水 (H、OH) の結合エネルギー変化の理論解析

Theory of H and OH energy variation on TiO₂ surfaces via photoexcitation

○加藤 弘一, 長塚直樹, 福谷克之 (東京大学、生産研)

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

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

TiO₂ は水の酸化還元反応により水素、酸素を生成することが知られ、光触媒として様々な用途で利用されつつある。同一組成の TiO₂ でもアナターゼとルチルでは光触媒活性の違いが大きく、特にアナターゼで触媒活性が高い。前回の秋の発表では水素に伴って拡散するポーラロンの違いにより水素拡散がアナターゼで速く、これが触媒反応違いの大きな要因の一つであることを示した。[1]今回は、TiO₂ 表面で水が H と OH に分離して解離吸着したことを想定する、その時 H と OH はそれぞれ、酸素原子と Ti 原子に吸着すると考えられる。これを光励起することで水素分子が発生するが、そこで活性の高いアナターゼ表面における光励起の役割の解明を試みた。

水が H と OH に解離して化学吸着した構造を図 1 (a) に示す。H が酸素原子に吸着して酸素原子が 3 配位となり、1 電子が余る。他方で OH が Ti 原子に吸着するには電子が必要であり、余った 1 電子が使われる。このため、H の付近は正に帯電し、OH の付近は負に帯電して両者は引き合って固定化する。図 2 (a) 状態密度より電子が価電子帯頂上まで詰まり安定なことが分かる。この時の H と OH の TiO₂ への結合エネルギー和は 5.34 eV と大きく、水素が強く結合しているため、水素分子の結合エネルギー利得が 4.5 eV と大きい、水素分子として自発的に脱離することができない。

これに対して、光励起によりポーラロン、ホール対を生成した場合の構造をそれぞれ図 1 (b) H 側、(c) OH 側に分離して示す。H が吸着した付近にラージポーラロンが生成され、電気的に中性となる。また、OH 付近にホールが生成され、同様に電気的に中性化されてエネルギー的に安定化する。H と OH はそれぞれ中性化されるため互いの引力が消滅して自由に移動できるようになる。図 2 (b)、(c) 各状態密度からは、H については伝導帯下にポーラロンの準位が発生し、OH の場合は価電子帯にホールが生成されることが分かる。さらに大きな違いは、それぞれの結合エネルギーが H で 1.63 eV と、OH で 0.32 eV と、大幅に減少することである。これらの和は 1.96 eV となり、5.34 eV (水の結合エネルギー) - 3.2 eV (光励起エネルギー) = 2.1 eV にほぼ等しい。光励起により、H と OH の TiO₂ への結合が見かけ上大幅に弱くなることを意味する。H の結合エネルギーが 1.63 eV まで下がることから、水素分子の結合エネルギー (4.5 eV) の半分よりも小さく、また H がポーラロンと共に低い拡散障壁で動きうることから、[1]水素分子が光励起によって自発的に生成される可能性が高いことが分かってきた。

[1]加藤他秋応物 2019 20a-E319-2

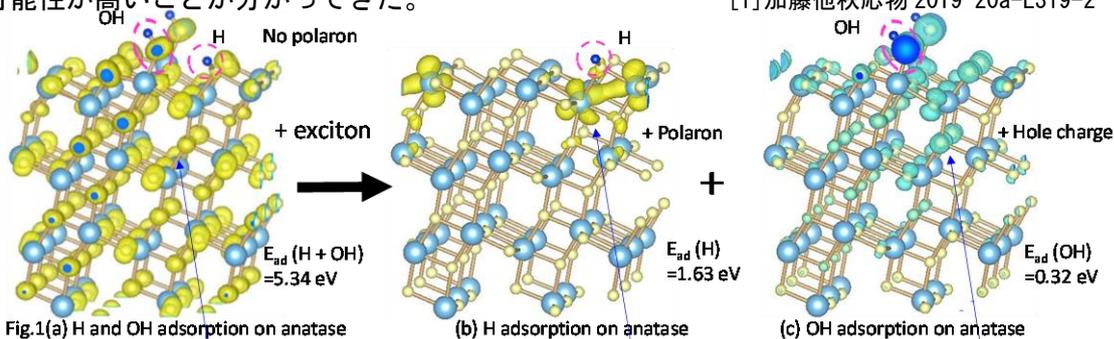


Fig.1(a) H and OH adsorption on anatase

(b) H adsorption on anatase

(c) OH adsorption on anatase

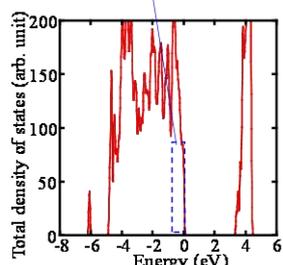
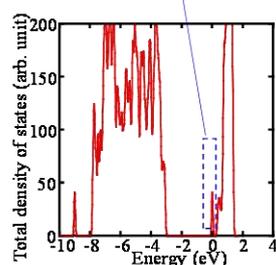
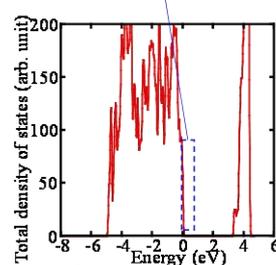


Fig.2(a) Density of states for H+OH on anatase



(b) Density of states for H on anatase



(c) Density of states for OH on anatase