

光励起による TiO₂ 表面での水素 (H₂) 発生 - ルチルとアナターゼの違い

Comparison of Rutile and Anatase in photo-assisted H₂ generation on TiO₂ 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

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、ルチルに比べてアナターゼで触媒活性が特に高いことが知られている。これまで、アナターゼにおいて表面で水が分解して、HとOHがそれぞれ表面のO原子とTi原子上に吸着し、このうちH原子が光励起を通じて、電子ポーラロンと結合して浅い結合状態を作り、これらのH原子がトンネル現象と思しき結合過程を通じてH₂分子として発熱的に生成されることを明らかにしてきた。[1]

これに比べて、ルチルは化学組成、固体凝集エネルギー、バンドギャップがアナターゼにほぼ等しいにも関わらず、光励起水素発生率が低い。今回はこのような違いの起源を明らかにするため、ルチル表面での光励起水素発生を明らかにすることを試みた。まず、ルチル表面でHとOHに分解して吸着した構造を図1に示す。それぞれの吸着構造は正、負に帯電する。吸着エネルギーはそれぞれ、5.24eV、3.39eVであり、アナターゼ上でHとOHの吸着エネルギーがそれぞれ4.98eV、3.47eVであるのに比べてH吸着で0.26eVの違いである。凝集エネルギーの差が小さいことを反映している。そこで、光励起によりHが電子ポーラロン、OHがホールポーラロンと結合した場合を図2に示す。吸着エネルギーはそれぞれ、2.28eV、0.76eVまで下がり、結合は浅くなる。これは、アナターゼ上でHとOHの吸着エネルギーがそれぞれ1.63eV、0.32eVであるのに比べて、ルチルのHで0.65eV程大きいことを意味する。以前報告したように、ルチルでは電子ポーラロンが局在化してギャップ中の低い位置にあるためと考えられる。[2]

さらに、H₂分子の脱離を考えるため、隣り合ったサイトのH原子が拡散して同じO原子に2個H原子が吸着した構造に至る過程を考えた。(図3)この時のH拡散障壁は1.71eVとなり、アナターゼの0.98eVよりもかなり大きく、以前報告したように固体中でも局在ポーラロンで拡散が遅く、相まって水素脱離がさらに遅くなることを示している。さらに、2個H原子が水素分子として脱離していく過程については、アナターゼの場合との比較を含めて発表当日報告したい。

[1, 2]加藤他応物 2019 秋 20a-E319-2, 2020 春 14p-D519-6 2020 秋 9p-Z05-7

Water dissociative (H and OH) adsorption on rutile

$$E_{ad}(H + OH) = 5.82 \text{ eV}$$

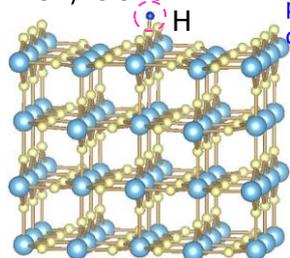
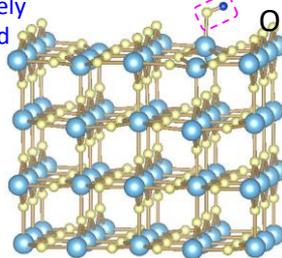


Fig.1 (a) H on rutile

positively charged



(b) OH on rutile

negatively charged

Pre-H₂ desorption structure

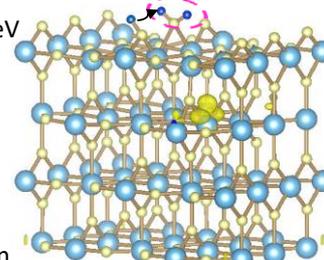


Fig.3 2H=O formed on rutile after H migration

After photo-excitation of H and OH on rutile

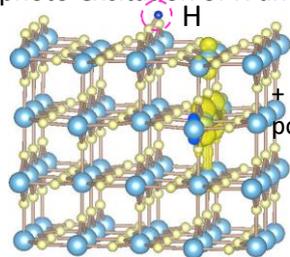
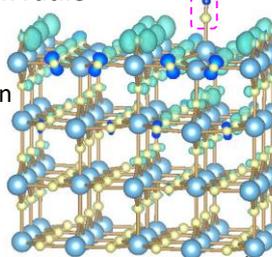


Fig.2 (a) H on rutile with electron polaron

+ Electron polaron



(b) OH on rutile with hole polaron

+ Hole polaron