

酸化チタン界面における光触媒反応メカニズムの理論的解析

茨城大学 工学部物質科学工学科、茨城大学フロンティア応用原子科学研究センター、
茨城大学カーボンリサイクルエネルギー研究センター 城塚達也

Theoretical Analysis of Photocatalytic Reaction Mechanism at Titanium Dioxide Interface

Tatsuya Joutsuka

Department of Materials Science and Engineering, College of Engineering, Ibaraki University; Frontier Research Center for Applied Atomic Sciences, Ibaraki University;
Carbon Recycle Energy Research Center, Ibaraki University

アナターゼ型酸化チタンの光触媒性能を向上させるためには、反応性結晶面の適切な制御とその分子レベルでの理解が重要である。本研究では、アナターゼ型 TiO_2 表面における光触媒反応の結晶面依存性を実験的・理論的に明らかにする。実験は茨城大学工学部山内智教授らにより実施され、Ru (0001) 基板上に 360°C で低圧化学気相成長法により $\langle 112 \rangle$ 配向アナターゼ TiO_2 層を成膜した。メチレンブルー水溶液に 365nm 付近の紫外線を照射して開始される光触媒活性は著しく高く、その速度定数は $6.1 \times 10^{-1} \text{min}^{-1}$ と、多結晶 TiO_2 上のそれよりも 2 桁大きい。制約条件付き DFT (CDFT) 法とハイブリッド汎関数を用いた密度汎関数理論計算により、光照射後に発生したホールは、清浄表面ではなく、水酸化された(水酸基が付加した)表面、特に水酸化された(112)表面と(001)表面の水酸基に安定に捕捉されることがわかった。実験と理論の両面から、アナターゼ型 TiO_2 (112) 表面での高い光触媒活性を解明した。

In order to improve the photocatalytic performance of anatase TiO_2 , proper control of the reactive facets and its molecular-level understanding are important. This experimental and theoretical study clarifies the facet dependence of the photocatalytic reaction at the anatase TiO_2 surface. Experiments were conducted by Prof. Satoshi Yamauchi et al. at the College of Engineering, Ibaraki University, who deposited $\langle 112 \rangle$ oriented anatase TiO_2 layers on Ru(0001) substrates by low-pressure chemical vapor deposition at 360°C . The photocatalytic activity initiated by UV irradiation of methylene blue solution at around 365nm is significantly higher, with a rate constant of $6.1 \times 10^{-1} \text{min}^{-1}$, two orders of magnitude higher than that on the polycrystalline TiO_2 . Density functional calculations using the constrained DFT (CDFT) and hybrid function methods show that holes generated after photoirradiation are stably trapped not on clean surfaces but on hydroxylated (hydroxyl group-added) surfaces, especially on hydroxylated (112) and (001) surfaces. Both experimental and theoretical studies have elucidated the high photocatalytic activity on anatase TiO_2 (112) surfaces.

1. はじめに

本多・藤嶋効果¹⁾に代表されるように、酸化チタン・水界面では光励起後の超親水性や

半導体としての水の酸化反応が大きな注目を集めてきた。例えば、超親水性は酸化チタン表面に水分子が強く吸着することで汚れの除去や流体摩擦の低減などに役立ち実際に実用化されている。しかし、酸化チタンの光触媒性は様々な分子メカニズムや構造が提唱されている²⁾が依然不明な点が多く、更なる光触媒材料の高機能化における障害となっている。この本質的な原因は埋もれた界面での化学反応を *in situ* 観測することが困難であるという点である。そのために、近年では界面選択性を持つ和周波発生(SFG)分光法などが進歩し、界面の分子科学が明らかになってきた。

本研究では、アナターゼ型 TiO₂ (112) 表面における光触媒活性が、(101) 表面など他の表面よりも高いこととそのメカニズムを、実験と理論的手法により明らかにした。³⁾チタンテトライソプロポキシド(TTIP)を前駆体として、低圧化学気相成長法(LPCVD)により、スパッタ蒸着した Ru(0001) 層上に <112> 配向のアナターゼ TiO₂ を成膜した。走査型電子顕微鏡(SEM)画像から表面構造を明らかにし、メチレンブルー(MB)水溶液中で光触媒の酸化特性を調べた。得られた成膜速度は、パイレックスガラス上の多配向層の成膜速度の3倍であった。メチレンブルー水溶液に 365nm 付近の紫外線を照射して開始される光触媒活性は著しく高く、その速度定数は $6.1 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ と、多結晶 TiO₂ 上のそれよりも2桁大きいことが分かった。これらの実験結果を説明するためにシミュレーションを行い、本報告ではこの理論研究に関して報告する。光により生成したホールによる酸化反応における結晶面依存的なホールトラッピングに着目した。密度汎関数法(DFT)シミュレーションによる電荷局在を実現するために、制約付き DFT (CDFT)^{4,5)}とハイブリッド交換相関汎関数を採用した。また、清浄および水酸化アナターゼ表面におけるトラップされたホールの安定性、およびそれらの結晶面依存性について議論する。

2. 計算方法

cp2k⁶⁾プログラムパッケージを用い、3次元周期境界条件下で DFT 計算を行った。制限付き(スピン非偏極)および制限なし(スピン偏極)の Kohn-Sham 計算は Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)⁷⁾交換相関汎関数を用いて行われた。局所的なホールを安定化させるために、10.5%のハートリーフォック(HF)交換を採用した。H原子とO(Ti)原子にはDZVP-

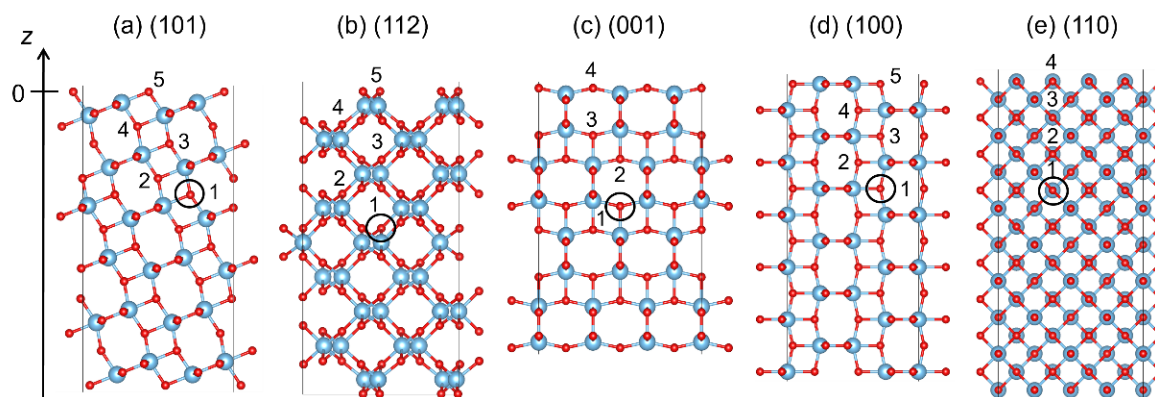


Fig.1 Anatase TiO₂ (a) (101), (b) (112), (c) (001), (d) (100), (e) (110) surfaces employed in simulation. Color code: Blue: Ti, Red: O. Black lines delimit the simulation cell boundaries. The labels in each panel are the site numbers of O atoms. The definition of the z (surface normal) coordinate is also displayed. These pictures are drawn with VESTA.¹¹⁾

MOLOPT (-SR) -GTH⁸) ガウス基底セットと Goedecker-Teter-Hutter (GTH) 擬ポテンシャル^{9,10}) を用い、平面波カットオフは 400 Ry である。スーパーセルアプローチでは、 Γ 点のみを考慮した。

Fig.1 に示すアナターゼ TiO_2 (101), (112), (001), (100), (110) 面は、化学式 $\text{Ti}_{72}\text{O}_{144}$ のスラブでモデル化した。スピン非偏極計算は、中性系の表面エネルギーと吸着エネルギーを計算するために行い、スピン偏極計算は正(+1) 荷電系のホールトラッピングエネルギーを計算するために実施した。

2.1 ホールトラッピングエネルギー

ドーパントや空孔のないアナターゼ表面では電子がトラップされないことが知られているため、UV 照射後のホール形成に着目した。ホール形成を実現するために、すべてのイオン座標を以下の 5 ステップで最適化した：1. PBE 汎関数による DFT。2. PBE 汎関数による CDFT^{4,5}) による電荷局在化。3. PBE0 ハイブリッド汎関数による CDFT (HF 交換分率は 0.25)。4. PBE0 汎関数による DFT。5. PBE 汎関数 (+HF 交換分率は 0.105) による DFT。第 1 ステップでは、正電荷をスラブ全体に非局在化する。最適化された構造と波動関数を用いて、PBE 汎関数による CDFT (電荷の拘束) 最適化により、低い計算コストで特定の原子にホールを局在させることができる。CDFT の利点は、Ti-O 結合の伸長など形状を変えることなく、様々な電荷移動反応に適用できることである。

ハイブリッド汎関数による最適化は、一般化勾配近似における自己相互作用誤差を回避することで、より優れたホールの局在を得ることができる。HF 交換率が 0.105 のハイブリッド汎関数では、構造やバンドギャップ (我々の計算機では 3.02 eV) など、本研究の主要な物性が一致し、一般化 Koopmans の条件を満たしている。

ホールトラッピングエネルギーは、ホールがバルクサイトに局在する場合 (E_{bulk}) とのエネルギー差で計算した

$$E_{\text{trap}} = E - E_{\text{bulk}}$$

バルクサイトは、表面から最も遠い O 原子であり、図 1 の黒丸で示されている。清浄表面とヒドロキシル化した表面を採用した。生成したホールはよく局在し、Hirshfeld 解析によるスピン密度は通常 80% 以上であった。

3. 結果と考察

3.1 清浄表面におけるホールトラッピングエネルギー

Fig.2 はアナターゼ清浄表面における表面垂直方向に沿ったホールのトラッピングエネルギーを示している。(101)、(110)、(112) 面のプロファイルは表面に向かってやや上り坂になっており、(100) 面のプロファイルはやや下り坂である。このことは、ホールはバルクに留まり、(001) 面以外の表面には局在できないことを示している。

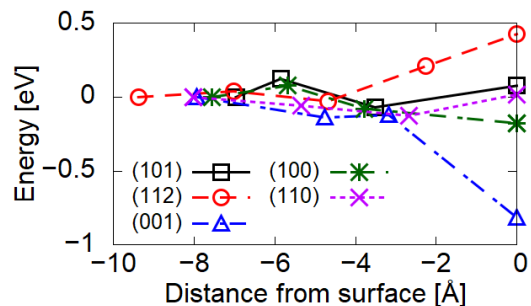


Fig.2 Hole trapping energy at the bare anatase surfaces. The definition of the z coordinate (horizontal axis) is shown in Figure 1.

3.2 水酸化表面でのホールトラッピングエネルギー

図 3a は、水酸化アナターゼ表面を用いたホールトラッピングエネルギーである。ホールは表面の O サイトに移動するため、(001) および (110) 表面の OH に局在できなかったことに注意されたい。 $z > 0$ の領域のプロットは、OH 基に局在するホールに対応している。ホールは、(001) 面を除くすべての面において、清浄表面とは対照的に、表面の水酸基に近づくとき安定化する。安定化エネルギーは、(001) 面で最も大きく、(112) 面で 2 番目に大きい。このことは、酸化の引き金となるホールが (112) 面の OH 基によって引き寄せられることを示しており、我々の実験や先行研究とも一致している。さらに、別の (PBE0) DFT 汎関数を使っても E_{trap} のプロファイルを保持しているため、ホールトラッピングエネルギーの振る舞いは汎関数に依存しないことを示唆している。

図 3b は、ホールが表面の OH 基に局在する場合の spin 密度を含む表面構造を示している。(112) 面では、OH と表面 O 原子の距離が 5 つの表面の中で最も短いため、結合の 1 つが切れて、ホールは表面 O 付近に非局在化する。したがって、本実験のメチレンブルーのような反応物質は、表面 O 原子または OH 基の表面ホールに接触し、光触媒による酸化を起こすことができる、ということが分かった。

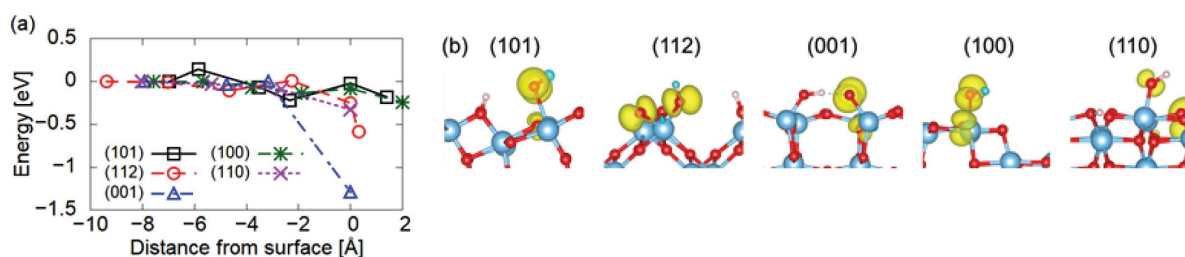


Fig. 3 (a) Same as Figure 2 but with a dissociated water molecule. (b) Hole trapped at the surface OH of the (101), (112) and (100) surfaces. At the (001) and (110) surfaces, holes are trapped at the surface oxygen. The yellow isosurface shows the location of the trapped hole.

4. 結論

チタンテトライソプロポキシド (TTIP) 前駆体を用いた低圧化学気相成長法 (LPCVD) により、Ru (0001) 上に優先的に $\langle 112 \rangle$ 配向した TiO_2 を堆積させた。(112) 結晶面は紫外線照射時のメチレンブルーの光触媒分解の速度定数を著しく向上させる。ハイブリッド交換相関汎関数を用いた DFT 計算による理論解析の結果、特に (001) 面と (112) 面では、水酸基の O 原子に局在するホールが最も安定である、と分かった。実験と理論から得られた知見は、アナターゼ型酸化チタンの (112) 表面における高い光触媒活性を一貫して示しており、本研究で観測された有機化合物の高速分解は光触媒として有利であることから、酸化チタンベースの高性能材料に新たな道を開くと考えられる。

5. 謝辞

本研究は 2020 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝いたします。

6. 参考文献

- 1) A. Fujishima and K. Honda, *Nature*, 238, 37 (1972).
- 2) K. Hashimoto, H. Irie and A. Fujishima, *Japanese Journal of Applied Physics*, 44, 8269 (2005).
- 3) T. Joutsuka, H. Yoshinari and S. Yamauchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 94, 106 (2021).
- 4) Q. Wu and T. Van Voorhis, *Phys. Rev. A*, 72, 024502 (2005).
- 5) N. Holmberg and K. Laasonen, *J. Chem. Theory Comput.*, 13, 587 (2017).
- 6) J. Hutter, M. Iannuzzi, F. Schiffmann and J. VandeVondele, *WIREs Computational Molecular Science*, 4, 15 (2014).
- 7) J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 77, 3865 (1996).
- 8) J. VandeVondele and J. Hutter, *J. Chem. Phys.*, 127, 114105 (2007).
- 9) S. Goedecker, M. Teter and J. Hutter, *Phys. Rev. B*, 54, 1703 (1996).
- 10) C. Hartwigsen, S. Goedecker and J. Hutter, *Phys. Rev. B*, 58, 3641 (1998).
- 11) K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.*, 44, 1272 (2011).