

4E08

光触媒系二酸化チタン/水界面の吸着水と水素結合に関する第一原理分子動力学解析

(物材機構 WPI-MANA¹, 東理大理², JST CREST³, JST さきがけ⁴)

○ 隅田 真人¹, 胡 春平², 館山 佳尚^{1,3,4}

【序論】 二酸化チタン (TiO_2) は、エネルギー・環境問題の解決に向けた次世代太陽電池の主要構成要素であり、最も重要な光触媒である。これらの反応・変換効率の向上を目指す上で、 TiO_2 表面と溶液からなる固液界面の化学反応メカニズムの解明は必須である。しかし、真空表面と比べ、固液界面における反応過程はおろか電子状態、原子スケール構造さえ実験的観察はまだ難しく、 TiO_2 表面における数個の水分子が吸着した状態などが解明された程度しか進んでいない。

そこで、本研究では将来的に光触媒反応メカニズムの探索を行うことを目標に、最も基本的かつ重要なアナターゼ TiO_2 /水界面の平衡状態について、第一原理分子動力学解析を行った。界面近傍の溶液構造の違いを見極めるため、アナターゼ TiO_2 のスラブをバルクの水に浸したユニットセル (図 1) を用いて、室温シミュレーションを行った。

アナターゼ TiO_2 は、ルチル TiO_2 より反応性が高く、光触媒として広く使われている。このアナターゼナノ粒子は(101)面がその大面積を占めているが、マイナー面である(001)面の重要性も近年指摘されていることから、本研究ではこれら両方位面の比較を行った。

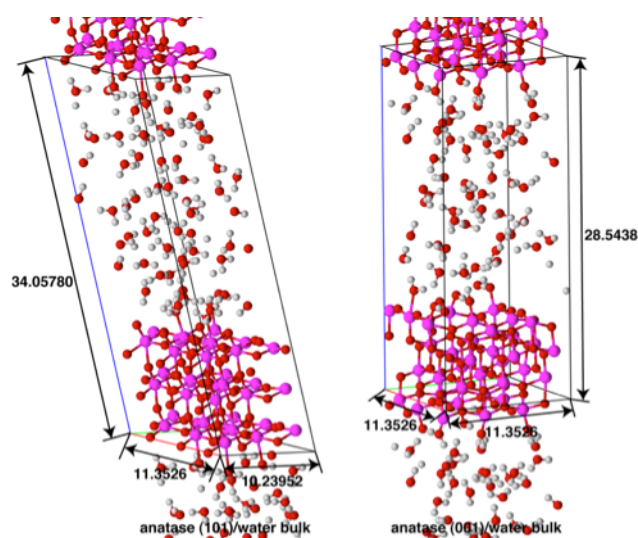


図 1. ユニットセル. アナターゼ TiO_2 (101) 表面/バルク水 (左). アナターゼ TiO_2 (001) 表面/バルク水 (右).

【計算】 CPMD コードを用いた DFT Car-Parrinello 分子動力学計算を行った。k 点としては Γ 点のみを用い、交換相関汎関数には BLYP を用いた。Kohn-Sham 軌道には 70 Ry まで展開した平面波を用いた。Troullier-Martin 擬ポテンシャルを全ての原子に適用し、Ti 原子に対しては、non-linear core correction (NLCC) を用いており、3d 軌道と 4s 軌道の電子を原子価電子として扱った。ダイナミクスについては Nose thermostat を用いて 300K の NVT アンサンブルを取った。

【結果】 平衡状態における TiO_2 アナターゼ(101), (001)/バルク水界面のスナップショットを図 2 に示す。図 3 には表面上の水素結合の解析上、重要な動径分布関数を示

した. 通常の水分子間の水素結合 (水色の点線) よりも強い水素結合は赤い点線で示し, より弱い水素結合を緑の点線で表す. 吸着している水分子のうち, 表面上の 5 配位 Ti ($\text{Ti}_{5\text{C}}$) に吸着している水分子を一層目とし, その酸素原子 (O_{adW}) を緑で示す. 第一層目の水分子は, (101)表面上では分子性吸着をしているのに対し, (001)面においては, 水分子は解離吸着をしている. さらに, TiO_2 表面は強い水素結合によって水分子を吸着することも可能である. 図 2 において, 強い水素結合 (赤い点線) で表面に吸着されている水分子の酸素原子を青で区別し, これを第二層目とした. 強い水素結合で吸着されている水分子は, (101)表面において, 2 配位の酸素原子($\text{O}_{2\text{C}}$)に吸着された分子であり, その水素結合は 1.78 \AA と水分子間の水素結合(1.80 \AA)よりも強い. 一方, (001)面上においては, 表面に解離吸着した水分子とバルク中の水の間に来た水素結合(1.70 \AA)が, 通常の水分子間の水素結合(1.85 \AA)より強い事が分かった. 面白い事に, 弱い水素結合 (緑の点線; 約 1.91 \AA) は(001)面上にしか見つける事が出来ない. これはもともと表面にあった $\text{O}_{2\text{C}}$ が水分子との解離吸着によってヒドロキシル基の一部となった酸素原子(O_{S})に吸着した水分子との水素結合に由来する. (001)面はアナターゼ TiO_2 ナノ粒子では小面積を占めているので, 弱い水素結合で吸着された分子はわずかである事が予想できる. この結果は, $^1\text{H-NMR}$ の結果とも一致する.

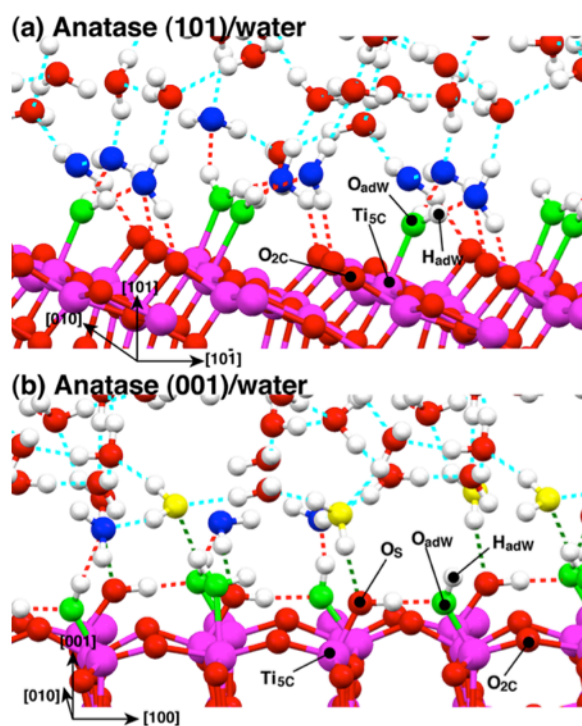


図 2. 平衡状態におけるスナップショット. (a) アナターゼ(101)/水界面. (b)アナターゼ(001)/水界面.

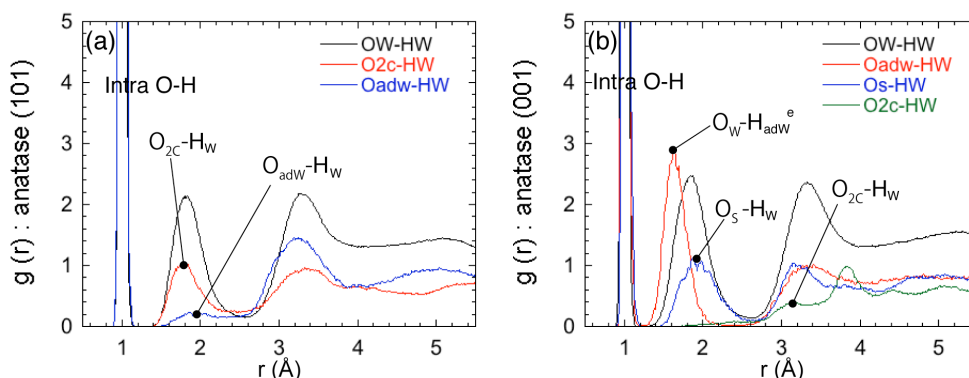


図 3. アナターゼ TiO_2 表面/水界面の水素結合を解析する上で重要な動径分布関数. $\text{O}_{\text{W}}-\text{H}_{\text{W}}$ が水分子同士の水素結合(図 2 中, 水色の点線). $\text{O}_{\text{adW}}-\text{H}_{\text{W}}$ が $\text{Ti}_{5\text{C}}$ に吸着した水分子とバルク中の水分子との水素結合. $\text{O}_{2\text{C}}-\text{H}_{\text{W}}$ が $\text{O}_{2\text{C}}$ と水分子の水素結合. $\text{O}_{\text{S}}-\text{H}_{\text{W}}$ はもともと TiO_2 表面上の $\text{O}_{2\text{C}}$ が水分子と解離吸着することで, $-\text{OH}$ 基になった酸素原子 (O_{S})と水分子の水素結合.