

2B05

(001)面配向を持つアナターゼ TiO₂ ナノシート/グラフェン系ハイブリッド材料に関する理論的研究
(東大院工¹, 東大院・生研², 独立行政法人科学技術振興機構・CREST³)

○増田 泰之^{1,3}, Giorgi Giacomo^{2,3}, 山下 晃一^{1,3}

Theoretical study of Anatase TiO₂ (001)-oriented Nanosheet on Graphene Hybrid Materials.

(The Univ. Tokyo¹, Inst. Ind. Sci. The Univ. Tokyo², JST. CREST³)

○Ysuyuki Masuda^{1,3}, Giorgi Giacomo^{2,3}, Koichi Yamashita^{1,3}

【はじめに】光触媒材料としてよく知られる TiO₂ は安定かつ安価であり、毒性も低いことから非常に実用的な材料であると考えられている。しかし、一般的な TiO₂ の結晶系であるアナターゼは 3.2eV と大きなバンドギャップを持つことから、387nm 以下の波長の紫外光のみにしか応答せず、太陽光のエネルギーの大部分が存在する可視光～近赤外光を活用できないことが問題となっている。この問題を解決するために、TiO₂ に対して不純物のドーピングや色素の担持などを行うことで、可視光領域の利用効率を向上させることを目指した研究が数多くなされている。

近年このような研究においてグラフェン TiO₂ 複合材料が注目されている^{[1][2]}。このグラフェン TiO₂ 複合材料に関してこれまでに様々な研究が行われる中で、複合系においてはグラフェンおよび TiO₂ 単体のみでは見られない可視光応答性を発現することが実験的に確認されているが、複合系における光への応答性の変化に関する電子描像からの理解は現時点では不十分であると考えられている。そこで本研究では新たな TiO₂ 材料として注目される TiO₂ ナノシート^[3]をモデルに用い、グラフェンとの複合界面の原子構造に着目し、密度汎関数法に基づく電子状態計算を用い考察を行うことで、複合系における界面構造と光の応答性の関連について知見を得ることを目指した。

【計算手法】グラフェン-TiO₂ 複合材料の界面構造が電子状態に与える影響について考察を行うために本研究では、アナターゼ(001)面を配向した TiO₂ ナノシートとグラフェンを接合したモデルを複数用意した。それぞれのモデルを図 1 に示す。

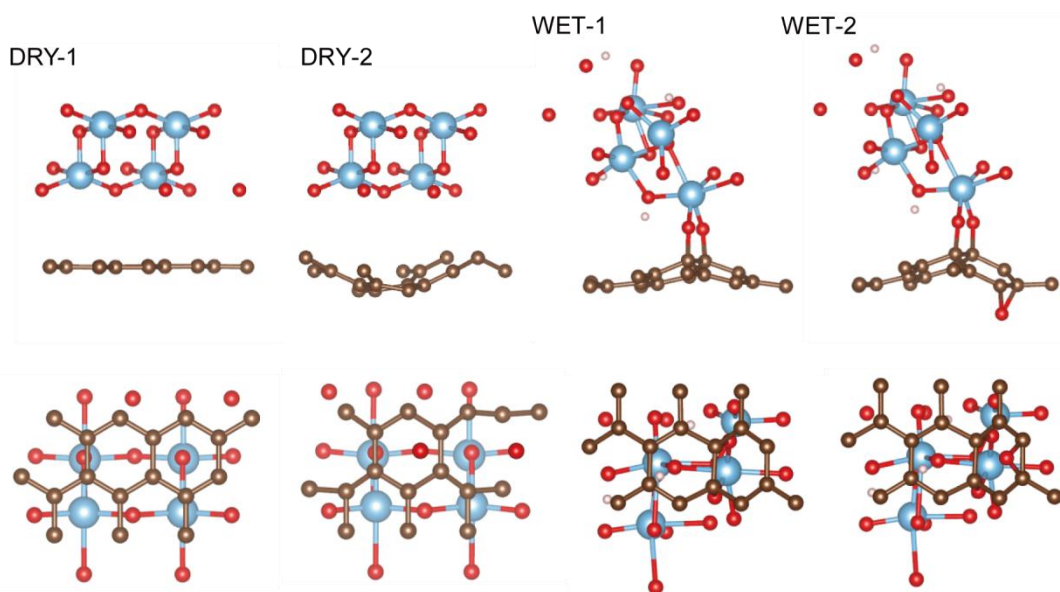


図 1. グラフェン-アナターゼ TiO₂ ナノシート複合モデル

全ての計算は VASP5.2.12 を用いた PAW 法で行い、交換相関汎関数には GGA-PBE を用いた。また各モデルの吸収スペクトルにはついては乱雑位相近似(RPA)の下で計算を行った。図 1 に示した各モデルはグラフェンおよびアナターゼ(001)面から積層する TiO₂ 二層分にあたる TiO₂ ナノシートを含み、真空層を 15 Å 以上含むスラブ近似を用いた周期境界条件の下で計算を行った。二つの DRY モデルは TiO₂ ナノシート/グラフェン間に化学結合を有さないモデルであり、DRY-2 はグラフェン構造に欠陥を含むモデルである^[4]。また二つの WET モデルは TiO₂ ナノシート/グラフェン間に化学結合を有し、材料合成の際によく用いられるグラフェンオキシド前駆体による残留酸素を想定して、WET-2 ではグラフェンにおける酸素濃度が WET-1 とは異なるものを用意した。

【結果と考察】各モデルについて構造の最適化を行い、最適化された複合材料構造に対してバンド計算を行った。バンド計算の結果より、複合界面において化学結合を有さないモデルである DRY-1 および DRY-2 においてはグラフェン単体および TiO₂ ナノシート単体で電子構造が保たれることが示唆された。一方で、化学結合を有するモデルである WET-1 および WET-2 では、グラフェン由来のバンド構造が確認されずグラフェンと TiO₂ ナノシートが電子的に強く混成していることが示唆された。また、各バンドに対する原子軌道の寄与を調べたところ、WET-1 および WET-2 の化学結合を有する系では DRY-1 および DRY-2 の化学結合を有さない系に比べてグラフェンの C2p 軌道と TiO₂ ナノシートの Ti3d 軌道が強く混成することが確認された。

化学結合を有する複合系では TiO₂ ナノシート単体とは大きく電子構造が異なるため、光学特性が TiO₂ ナノシート単体とは異なることが予想される。図 2 に化学結合を有する系である WET-2 モデルおよび TiO₂ ナノシートの吸収スペクトルについて計算したものを示す。これらの結果より、WET-2 複合系では 2.0eV 付近に TiO₂ ナノシート単体では見られなかったピークが現れることが確認された。WET-2 モデルにおける各バンドへの原子軌道の寄与を調べたところ、この新たなピークに対応する長波長領域での遷移にはグラフェン部分と TiO₂ ナノシート部分をアンカーする化学結合に寄与している酸素原子の O2p 軌道が大きな役割を果たしていることが示唆された。

当日は各モデルにおける界面構造および電子状態について述べると共に、前述の吸収スペクトル、およびそれに関わる原子軌道の寄与について詳細に議論を行う予定である。

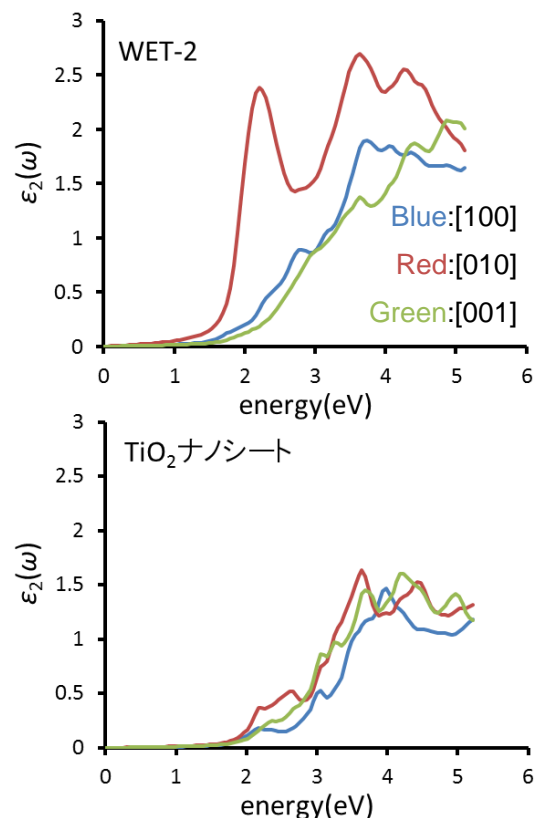


図 2. WET-2 モデルの吸収スペクトル

【参考文献】

- [1] G. Williams et al. *ACS Nano*, 2, 7, 1487, (2008)
- [2] Y. Zhang et al. *ACS Nano*, 5, 9, 7426, (2011)
- [3] M. Palummo et al. *J. Phys. Chem. C*, 116, 34, 18495, (2012)
- [4] A. L. Ivanovskii. *Russian Chemical Reviews*, 81, 7, 571, (2012)