

TiO₂(110) 表面上における水素吸着に関する第一原理電子状態計算

(阪大産研¹・CREST-JST²・産総研³) ○平松雅規^{1,2}・森川良忠^{1,2,3}

1. 序論

金属酸化物は様々な触媒あるいは触媒の担体として広く用いられており、酸化物表面上での原子、分子の反応過程を明らかにすることは、触媒反応機構を解明し、新たな触媒を設計していく上で重要である。ルチル構造をもつ TiO₂ 表面は原子レベルで平坦な表面が得られるので、触媒反応過程を原子レベルで調べるモデルとしてよく用いられている。この表面上での水素の反応は最も基本的な反応の一つである。しかしながら、実験的に互いに矛盾した結果が報告されている。STMを用いた実験によると、TiO₂ 表面の酸素上に吸着して、水素は昇温によって隣接する OH 基と結合して水分子として脱離するとされている。一方、He 散乱による実験では水素は隣接する水素原子と結合して水素分子として脱離すると結論している。今回の計算では特に、ブリッジング酸素 (O_B) 上に吸着した H が H₂、H₂O のどちらで脱離するのか調べることを目的とする。図 1 で TiO₂(110) 面の構造を示す。2つの Ti に股がるように存在する O を O_B、その O が存在しない場所を Oxygen vacancy (O_V) と表すことにする。

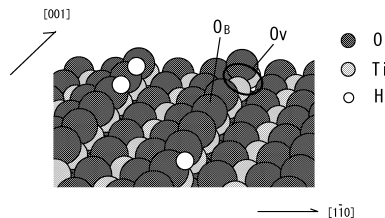


図 1: TiO₂(110) 面の構造

2. 計算方法

全ての計算は STATE (Simulation Tool for Atom TEchnology) により行った。擬ポテンシャル法を用いた密度汎関数法で計算した。また、近似として GGA (一般化密度勾配近似) を用いた。計算は (2 × 4) 単位格子について行った。(2 × 4) 単位格子は表面で最小の単位格子を [110] 方向に 2 倍、[001] 方向に 4 倍した構造であり、それが表面に周期的に並んだ系を用いる。H 原子は Ti ではなく、より安定な O_B 上に吸着している場合を考え、脱離は隣り合う O_B で起こると仮定する。いくつかの表面構造について計算し、脱離エネルギーの被覆率依存性も調べた。計算した表面のモデルが図 2 である。すべての O_B に H 原子が吸着している状態を $\Theta_H = 1\text{ML}$ とし、脱離前に O_V が存在しない場合を扱っている。また表面垂直な方向には O-Ti-O を 1 層として 3 層あるいは 4 層まで計算に取り入れた。H₂ および H₂O の脱離エネルギーの被覆率依存性 $E_d^{\text{H}_2}(\Theta_H)$ 、 $E_d^{\text{H}_2\text{O}}(\Theta_H)$ をそれぞれ以下のように求めた。

$$E_d^{\text{H}_2}(\Theta_H) = E[\text{H}/\text{TiO}_2; \Theta_H - 0.125] + E[\text{H}_2(\text{g})] - E[\text{H}/\text{TiO}_2; \Theta_H + 0.125]$$

$$E_d^{\text{H}_2\text{O}}(\Theta_H) = E[\text{H}/\text{TiO}_2 + \text{O}_v; \Theta_H - 0.125] + E[\text{H}_2\text{O}(\text{g})] - E[\text{H}/\text{TiO}_2; \Theta_H + 0.125]$$

ここで、 $E[\text{H}/\text{TiO}_2; \Theta_H]$ は $\text{TiO}_2(110)$ 表面上に水素が Θ_H ML 吸着した場合のエネルギー、 $E[\text{H}/\text{TiO}_2 + \text{O}_v; \Theta_H]$ はそこにさらに O_v がある場合のエネルギーを示し、 $E[\text{H}_2(\text{g})]$ 、 $E[\text{H}_2\text{O}(\text{g})]$ はそれぞれ孤立した水素分子、水分子のエネルギーを表す。

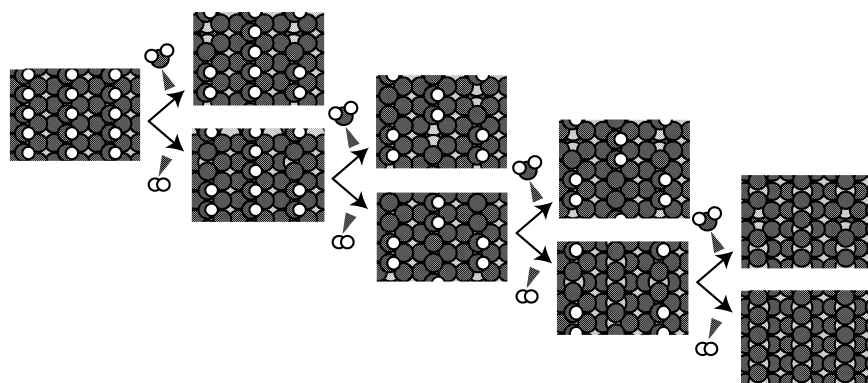


図 2: 表面構造のモデル

3. 結果と考察

H_2 および H_2O の脱離エネルギーの Θ_H 依存性をプロットしたものが図 3 である。これより Θ_H が大きいほど脱離エネルギーは小さくなるのが分かる。特に H_2 の脱離エネルギーは被覆率依存性が大きく、表面を覆う水素原子の濃度が高いほど脱離しやすい。

スラブ層が 3 層と 4 層の場合で、被覆率の小さいときの水素分子の脱離エネルギーに大きな違いが見られるので、0.25ML から 0ML への脱離について 5 層でも計算を行い脱離エネルギーの層厚依存性を調べた (図 4)。 TiO_2 層を 3 層から 4 層に増やすと脱離エネルギーは大きく変わるが、4 層と 5 層ではあまり変わらず、計算では少なくとも 4 層用いる必要があることが分かる。

この計算では反応のバリアを考慮していないので、脱離過程を明らかにするのに十分ではない。今後は反応経路の探索、バリアの計算や、詳しい電子状態の解明によって表面反応を明らかにしていく。

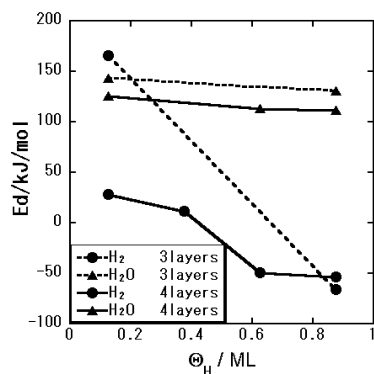


図 3: 脱離エネルギーの被覆率依存性

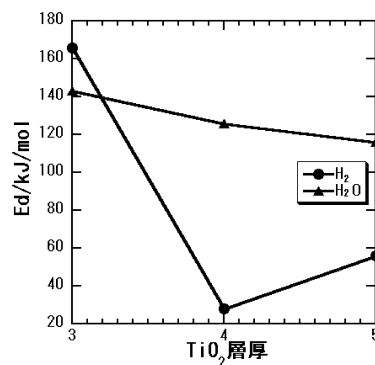


図 4: 脱離エネルギーの層厚依存性