

酸素欠損を含む TiO_2 上の水素原子の光励起による電子構造変化

Photo excitation effect on electronic structures of H atoms on TiO_2 with O vacancy

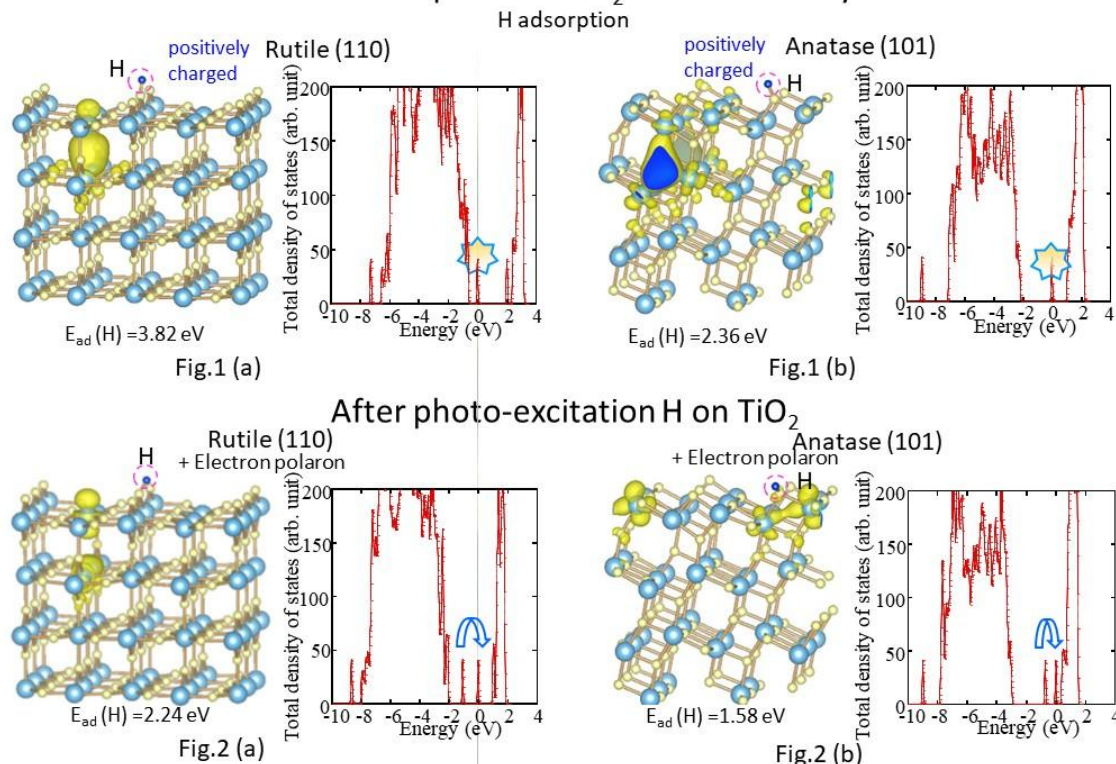
○加藤 弘一、 福谷克之 (東京大学、生産研)

○K. Kato, K. Fukutani (Univ. Tokyo, Institute of Industrial Science)

E-mail: k-kato@iis.u-tokyo.co.jp

これまで、アナターゼ、ルチルなど TiO_2 で水を分解して、水素ガスを発生する光触媒反応を電子論の立場から明らかにしてきた。[1]この中で、水から分解した H 及び OH はそれぞれ正、負に帯電して TiO_2 上で安定構造となるが、光励起によって中性化して不安定化し、やがて水素分子として脱離していくことが分かってきた。しかし、欠陥のない完全結晶ではバンドギャップが 3.0 eV 以上あり、これに必要とされる光は、自然光全体の中で利用可能なのは高々 5 パーセント程度にしかない。一方、欠陥や不純物などのドーピングで、よりエネルギーの低い光を用いて光触媒が可能になるような取り組みがされてきた。今回は、酸素欠損を含む TiO_2 において、光によってどのような励起が起きうるのか、そして反応にどのような効果があるかを探ることにした。

図 1 (a)、(b)にそれぞれ、酸素欠損があるルチル、アナターゼ上に水から分解した原子状水素が存在する構造の様子とその電子状態密度を示す。水の分解によって水素の周辺は正に帯電している。状態密度のギャップ中にはそれぞれ、酸素欠損に起因する孤立準位が存在しており、星印☆で示す。左の構造図の中に酸素欠損に由来する電荷密度を示す。水素原子の結合エネルギーはそれぞれ 3.82eV、2.36eV と比較的大きい。これに対して、光励起によってポーラロンが生成され、電気的には中性となったルチル、アナターゼの構造を図 2(a)、(b)にそれぞれに示す。結合エネルギーはそれぞれ 2.24eV、1.58eV と不安定化される。ギャップ中に酸素空孔より高い位置にポーロンの準位が現れる。これらの波動関数の電荷密度は左の構造図に示すが、酸素欠損の欠陥準位よりやや広がっている。最も注目すべきことは、酸素欠損の準位とポーロンの準位がどちらも 1 eV 以下と小さいことで、アナターゼは特に小さい。矢印⇒で示すのが、光励起過程に対応する。これらは 3.0 eV 以上のギャップ間励起よりもかなり小さく、光励起によって不安定水素が容易に生成できると示唆される。 H adsorption on TiO_2 with O vacancy



[1]加藤他, 春応物 2023 18a-D519-1