



Title	Theoretical Study on the Effect of Oxygen Vacancy on Ethylene and Acetylene Interaction with Anatase TiO ₂ (001) Surface
Author(s)	Shukri, Ganes
Citation	大阪大学, 2016, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/59615
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

Abstract of Thesis

Name (Ganes Shukri)

Title

Theoretical Study on the Effect of Oxygen Vacancy on Ethylene and Acetylene Interaction with
Anatase TiO₂ (001) Surface
 (酸素欠陥のアナターゼTiO₂(001)-エチレン及びアセチレン相互作用への影響に関する理論的研究)

There is a growing interest in the study of transition metal oxide - hydrocarbon molecule interaction. This is because the aforementioned interaction plays an important role in various applications, ranging from the decomposition of volatile organic compounds (VOCs) and hydrocarbon cracking processes in chemical industries to sensitizing oxide surface for solar cell.

In the present work, we focus on ethylene (C₂H₄) and acetylene (C₂H₂) interaction with pristine and reduced *anatase* TiO₂ bulk-terminated (001) with oxygen vacancy (O_{vac}). Both molecules can be regarded as representative molecules for two large classes of unsaturated hydrocarbon, namely, alkene and alkyne. Here, we also consider the presence of common intrinsic defect i. e., O_{vac} on TiO₂ surface due to their ability to transfer charge to the incoming molecule. Hence, potentially enhance the adsorbate - TiO₂ interaction. In general, it can be said that the interaction of pristine and highly reactive *anatase* TiO₂ (001) coupled with O_{vac} can be regarded as a prototype interaction to further study more complex alkene/alkyne - TiO₂ systems.

On the pristine *anatase* TiO₂ (001), we found that both molecular ethylene and acetylene prefer to adsorb on top of the unsaturated Ti_{5c} (5-fold Ti) via π - bonding interaction. The calculated adsorption energies are -0.2 eV and -0.04 eV (-0.49 eV and -0.21 eV with van der Waals correction) for ethylene and acetylene, respectively. Vibrational frequency analyses show that only some small modifications are observed in the calculated vibrational modes of ethylene/acetylene adsorbed on Ti_{5c}-site as compared to the ethylene/acetylene gas-phase vibrational frequencies.

In the case of ethylene/acetylene adsorption on reduced *anatase* TiO₂ (001), we found that oxygen vacancy (O_{vac}) plays an important role to enhance ethylene/acetylene adsorption to TiO₂ surface. The excess electrons originating from the O_{vac} weaken the ethylene/acetylene unsaturated CC bond by filling the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) of both molecules. The bonding between the two ethylene C atoms and the two Ti atoms nearest to the O_{vac}-site produces two σ - type bonding, leading to the emergence of a new localized mid-gap state. This mid-gap state can account for the increased photoactivity of C-modified TiO₂, extending the system photoabsorption to UV - visible-light range. Further investigation also shows that in the vicinity of O_{vac}-site, acetylene can also adsorb on the reduced surface through the formation of deoxy-glyoxal species (-OCHCHTi-), preceded by the breaking of one surface bridging-O_{2c} (two-fold O) - Ti_{5c} bond. Subsequent calculations on two initial decomposition pathways of ethylene/acetylene adsorbed on O_{vac}-site show similar tendency to favor the CH bond cleaving over CC cleaving. On the other hand, acetylene adsorbed *in the vicinity* of O_{vac} through the deoxy-glyoxal configuration, favors the CC bond cleaving over CH cleaving. This is due to the immediate bond making process between the -CH group with the nearest Ti_{4c}. This bond-making process then compensates some of the activation energy needed to completely break the CC bond, lowering the CC bond activation barrier in the process.

From these results, we conclude that oxygen vacancy play an important role to stabilize molecular ethylene/acetylene adsorption on *anatase* TiO₂ surface via several adsorption configurations. Energetics of initial decomposition reactions of both molecules on the reduced surface of TiO₂ indicates ethylene/acetylene adsorb on the O_{vac}-site favors the molecularly adsorbed ethylene/acetylene. On the other hand, in particular

for acetylene, the formation of the so-called deoxy-glyoxal adsorption configuration may favor the CC bond cleaving over the CH bond cleaving. These findings would serve as essential guides to further the functionalization of *anatase* TiO₂ surface with unsaturated hydrocarbon molecules for more specific purposes and applications

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (Ganes Shukri)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	准教授	Diño Wilson Agerico
	副 査	教授	桑原 裕司
	副 査	教授	小口 多美夫
	副 査	教授	浜口 智志
	副 査	招へい教授	笠井 秀明 (国際交流推進センター)

論文審査の結果の要旨

近年、遷移金属酸化物と炭化水素分子の相互作用に関する研究に大きな注目が集まっている。炭化水素分子分解による食品保存および炭化水素分子を用いた色素増感太陽電池などの応用技術は、炭化水素分子がいかに酸化物材料と相互作用するかに依存したものである。例えば、応用技術によっては炭化水素分子の分解を促進させる必要がある一方、炭化水素分子を解離させずに分子状態のまま酸化物材料に吸着させる必要のあるものも知られている。

本論文では、密度汎関数理論に基づく量子シミュレーションを用いて、アナターゼ型TiO₂(001)表面とエチレン(C₂H₄)またはアセチレン(C₂H₂)の2つの炭化水素分子の相互作用を調べた。両分子は、アルケンおよびアルキンの代表的な分子であり、本研究はより複雑なアルケンおよびアルキンと遷移金属酸化物との相互作用を調査するための基礎となる。本論文では、特にC₂H₄およびC₂H₂吸着への酸素欠陥(O_{vac})の影響を解明することに焦点を当てている。O_{vac}は、遷移金属酸化物の表面の物理的および化学的性質を決定する重要な役割を有している。

アナターゼ型 TiO₂(001) 清浄表面では、C₂H₄[またはC₂H₂]は5配位 Ti (Ti_{5c}) 原子のオントップサイトに吸着することが示されている。さらに、C₂H₄[C₂H₂]のCC結合が解離して表面原子と結合するには、CC間のσ, π_z結合[σ, π_z, π_y結合]およびTi_{5c}-2 配位 O (O_{2c})間の結合の解離を必要とする。一方、C₂H₄[C₂H₂]のCH結合が解離して表面原子と結合するには、CH間σ結合の解離のみで十分である。その結果C₂H₄[C₂H₂]のCC結合解離の活性化障壁がCH結合の場合より高くなる。

O_{vac}を持つアナターゼ型 TiO₂(001) 表面では、C₂H₄[C₂H₂]の安定な吸着サイトがO_{vac}であることを示している。さらに、O_{vac}サイト近傍の余剰電子がC₂H₄[C₂H₂]の最低非占有分子軌道(LUMO)に移動し、CC間のπ_z結合が解離する(CC間のπ結合次数が0[1]に減少する)。その結果C₂H₄[C₂H₂]のCC結合解離の活性化障壁が清浄表面の場合より低くなる。また、上記清浄表面の場合と同様にCC結合解離の活性化障壁がCH結合の活性化障壁より高いことが示されている。

本論文は、アナターゼ型 TiO₂(001) 表面での炭化水素分子との基本的な相互作用を原子・電子の微視的な観点から調査したもので、より複雑な環境下での炭化水素分子-遷移金属酸化物表面反応系研究の基盤になるといえる。特に、環境・エネルギー問題解決および食品保存技術開発に有益な知見をもたらすものである。ここで得られた知見は、応用物理学、特に物性物理学ならびに関連分野の科学および技術の発展に大いに寄与するものである。よって、本論文は博士授与に値する論文であると認める。