

酸化チタン表面での水分子の分解機構の理論的研究 II

松林 雄一¹, 藤生 泰山², 立川 仁典^{2,3}, 森 和英^{4,5}, 中野隆⁶, 香川浩^{4,7}
¹ 関東学院大・情報セ, ² 横浜市立大・理, ³ さきがけ, ⁴ WCSC, ⁵ テクモスラ
⁶ 東工大院・情報理工, ⁷ 日本医大・物理

1. はじめに

本多 - 藤島効果として知られる酸化チタンの光触媒機能は, 光照射 (380 nm 以下) により酸化チタンが空気中の酸素や水分を活性化させて有機物を分解するものである. この機能により酸化チタンは光触媒として, 抗菌, 防臭, 殺菌, 防カビ等の材料として使用されており, さらに, 化学的安定性, 人体や環境への無害性, クリーンな太陽や蛍光灯の光のエネルギーを使用するという点, 効果の永続性等から注目を集めている. しかし, この分解機構の詳細については, いまだ知見が少ない. そこで, 我々は酸化チタンの立体構造モデルを作成し, そのモデルの正当性を考察する. また, そのモデルを用いて, 酸化チタン表面での水分子の分解機能の理論的検討を, 結晶構造変化的, 分子軌道の側面等から, 半経験的分子軌道法[1]を用いて提案する.

2. 結果及び考察

酸化チタンモデル作成

酸化チタン結晶の反応中心を Fig. 1 のような Ti-O-Ti 部分と仮定し, 構造の三次元モデルを作成した (Fig. 2). PM5 で計算した結果, 作成したモデルには, 反応中心上を覆う同位相の MO と, 層間に集中している層結合性の MO が特徴的な HOMO として見られた. このことは, 反応中心の仮定が正しいことを示し, このモデルの正当性を示唆している.

水の分解の計算

作成した酸化チタンモデル上に水を吸着させて, 水の OH 結合を伸ばすことにより酸化チタンによる水の分解を PM5 法によりシミュレートした.

まず, 酸化チタン結晶上に水分子を配位した. このとき, 水分子は反応中心上のチタン原子上に H_2O-Ti のように配位した (Fig. 4-a).

水の O-H 結合距離を伸ばしていったときの Potential energy surface は H-OH 距離約 1.0 で極小, 約 1.4 で

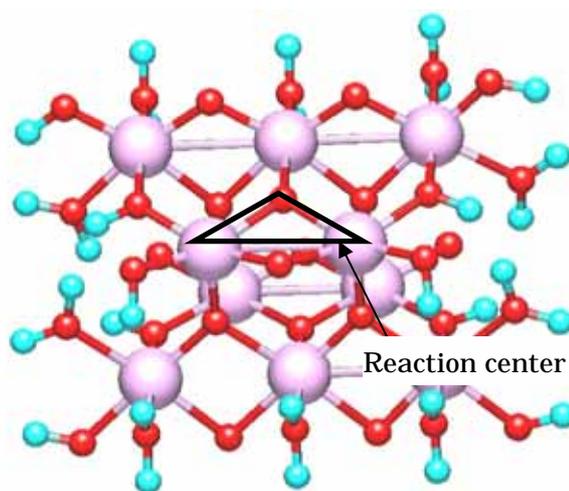


Fig. 1. TiO_2 crystal 3D structure model.

極大,約 3.0 で極小と言うダブルミニマムの曲線が得られた (Fig. 3).これは光触媒反応の典型系的な Potential energy surface である.

結合を伸ばしていくに従い,水の水素原子が酸化チタン反応中心上の同位相 HOMO に突入しながら酸素に向かっていく.このときはイオン解離的(水素原子の電荷が大きくなる)に H-OH 結合が切断される.水の水素原子が酸素原子上に移動したとき(H-OH 距離約 1.5)にポテンシャルエネルギーが最大になり,反応中心上 HOMO が酸化チタン層間結合性 HOMO の供給を受けて酸化チタン層間距離が急速に縮まる (Fig. 4-b).

水の水素原子が酸素上に移動した後は,チタンに向かって移動し始める.このとき,酸化チタン層間結合性 HOMO が反応中心上に供給されながら(徐々に層間距離が変化する)移動する.また水素原子の電荷は減少していく.

水の水素原子が反応中心上のチタン原子上に到達する(H-OH 距離約 2.9)と,層間の結合性 HOMO はほとんど反応中心上に移動する.このとき,水の水素原子はラジカル状に解離しており,この分解反応はイオン-ラジカルのスイッチングが起こっているものと推測される.また,このときのポテンシャルエネルギーはローカルミニマムとなる (Fig. 4-c).

我々は以上のように,酸化チタン上での水の分解を半経験的分子軌道法 PM5 により計算し提案する.当日はこの詳細について報告する.

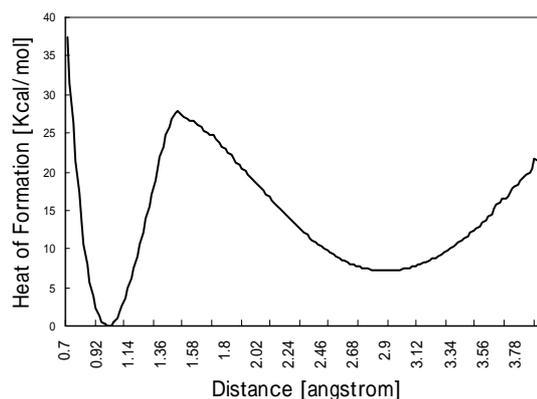


Fig. 2. Potential energy of dissociation H-OH adsorbed TiO₂ crystal.

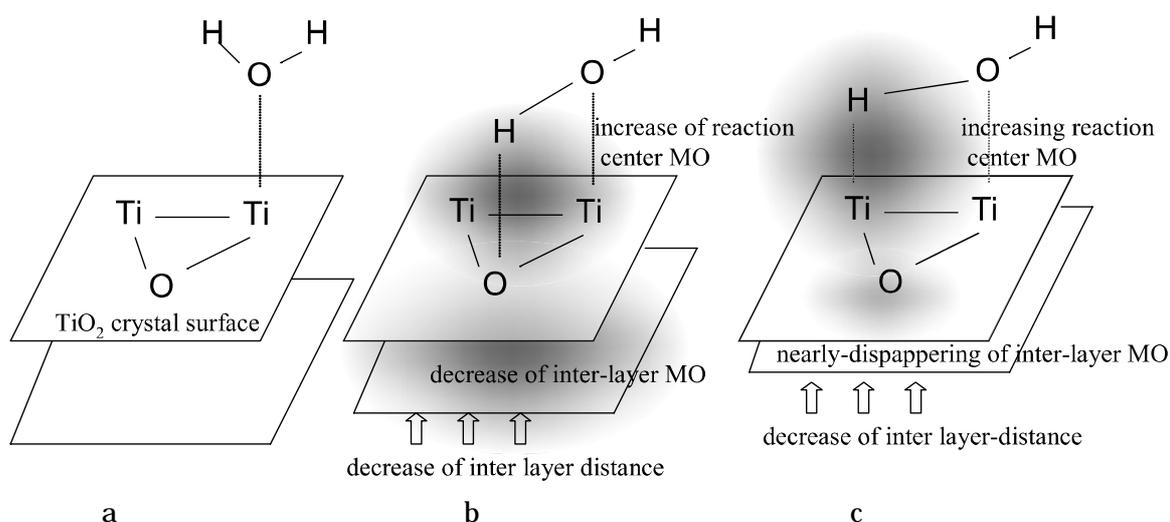


Fig. 3. Mechanism of dissociation of H₂O on the TiO₂ crystal.

[1] Stewart J. J. P. (2001): MOPAC 2002 manual. Fujitsu Ltd.