

TALH による TiO₂ 結晶成長の初期反応及び水和の影響に関する理論的研究

(名大院・工) 久保淳一、沢邊恭一

【はじめに】酸化チタン(TiO₂)は高い絶縁性、屈折率、太陽電池作用、そして光触媒作用などの物性を有している。そのため、TiO₂は様々な場所、分野で利用されている。TiO₂の合成法としては、TALH (Titanium bis(ammonium lactato) dihydroxide)を用いる方法が注目されている。それは、TALHを用いたTiO₂形成反応は、従来のゾルゲル法やCVDといった方法に比べ、200℃以下、常圧下といった穏やかな条件で反応が進行するためである。TALHが水に可溶であるため水溶液中での反応も可能である。さらに、形成される結晶構造はAnatase構造であると報告されており、多くのメリットがある。しかし、TALHの立体構造やTiO₂形成の反応過程の詳細は不明である。そこで、我々は、密度汎関数法(DFT)を用いてTALHの構造及び、TiO₂形成の初期反応についての研究を行った。

【計算方法】計算にはすべてGaussian03プログラムを使用し、汎関数にPBE1PBEを用いた。基底関数にはTi原子に対してStuttgart-DresdenのECP基底を、H,C,N,O原子にD95Vを用いた。電荷移動の評価にはNBO解析を用いた。

【計算結果と考察】TALHはOH配位子と乳酸アンモニウム配位子2つがTiに配位している。そこで、構造最適化計算の初期構造では、NH₄⁺がカルボキシラートのみに結合している*d*-乳酸アンモニウムを配位させた。しかし、得られた最適化構造はFig.1のようになった。この構造では、図の右側のNH₄⁺のHはもう一方の乳酸配位子と架橋を形成し(R_{N...H}=1.160 に対しR_{O...H}=1.377)、左側のNH₄⁺のHはOH配位子と強く結合した(R_{N...H}=1.355 に対し R_{O...H}=1.147)。これより、左右の乳酸アンモニウム配位子で反応性が異なることが示唆された。

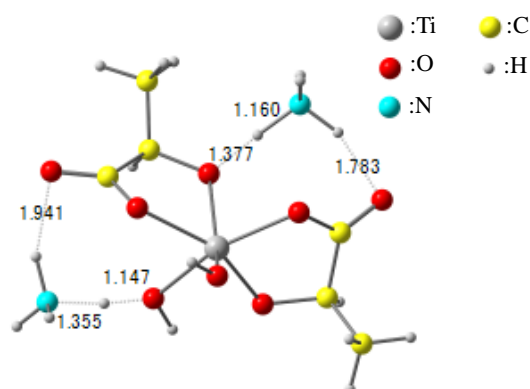


Fig.1 TALHの最適化構造(数字は結合長/Å)

TALHは分子内で水素結合を形成しているが、実際の反応が水溶液中で起こっていることを考慮すると、反応系中の水との水素結合が反応に影響を与えることが予想される。そこで、負のMulliken電荷を持つ原子を考慮し、水素結合を形成して安定化すると考えられる位置にH₂Oを付加させ、構造最適化を行った。その結果、水分子は考慮したどの位置でも水素結合を形成するが、水和する場所によって安定化エネルギーが12~26 kcal/molと異なった。

TiO₂形成の初期反応である加水分解反応経路として、エステルの加水分解や、金属アルコキシドの加水分解反応などの典型的な反応と同様に、初めにプロトンが付加する経路を仮定した。この反応経路の計算では、水和していないTALH(Fig.3a)と、二種類の水和したTALH(Fig.3b,3c)を検討した。水和水の付加位置は水和による安定化が最も大きかった位置、及びTiの近傍に付加した。Fig.2に各段階における相対エネルギー変化を、Fig.3に反応の初期状態を、Fig.4に乳酸アンモニウムが脱離する前駆体の構造を示す。

検討した経路は四つの段階からなる。まず初めに Fig3 矢印部へプロトン付加が起こり()、Ti に水が付加する()。次に分子内でプロトン移動が起こることによって Ti に配位していた乳酸アンモニウムが脱離する前駆体が生じ()、最後に乳酸アンモニウムが脱離する()。

～ の前駆体までの各段階における水和による安定化(15~27 kcal/mol)は、初めの水和によるエネルギー差(20,26 kcal/mol)と同程度であった。水和水から TALH への電荷移動は 0.03 以下とほとんどなく、各段階での水和水が形成する水素結合の本数も変化しなかった。すなわち、水和水の水素結合による安定化は、反応を通じて大きな変化をせず、この安定化エネルギーが、～ の各段階における水和した TALH と水和していない TALH のエネルギー差を決定しているといえる。したがって、別の場所に水和させた場合も、～ の段階の水和によるエネルギー差が、そのまま～ の各段階に反映することが示唆される。

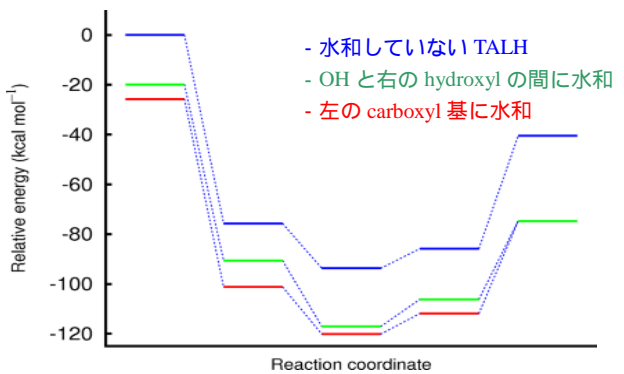


Fig.2 加水分解反応の各段階における相対エネルギー変化

～ の段階では、乳酸アンモニウム配位子に水和した構造が脱離する方が安定となる。そのため水和していない TALH よりも水和した TALH の方が最終的には加水分解反応が有利になる(～ のエネルギー変化: -38.4 kcal/mol に対し、-49.0 kcal/mol)。また、水がどこに水和しても、水和した乳酸アンモニウムが脱離すると考えると、生成系は同じ構造になる。このため、水和した TALH の加水分解反応の相対エネルギー変化は水和の位置にかかわらず等しくなることが示唆される。

分極関数や分散関数を加えた計算結果、各構造の詳細な解析結果は当日のポスターで発表する。

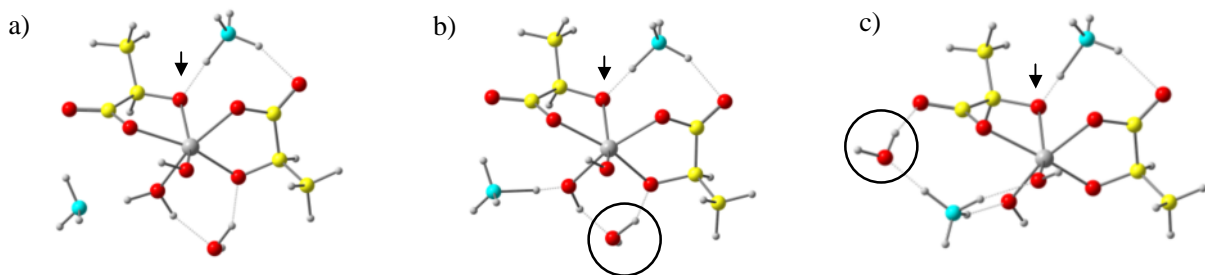


Fig.3 反応の初期状態の構造 b),c)では水和水の位置を丸で囲った

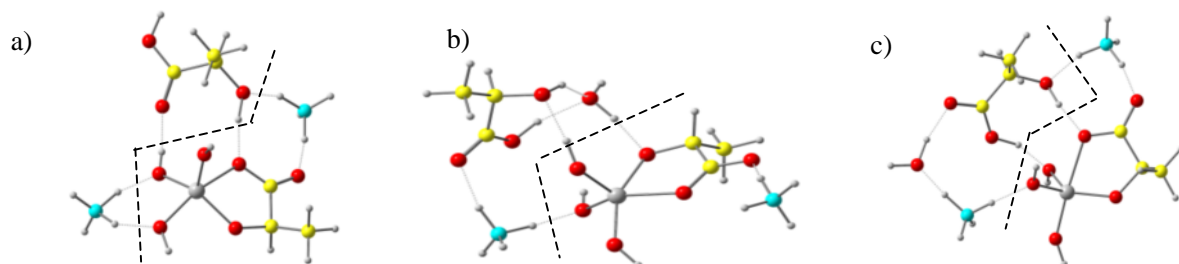


Fig.4 脱離の前駆体の構造 破線部で配位子が脱離する a),b),c)はそれぞれ Fig.3a,3b,3c を～の段階としたときの構造