

(金沢大理) ○木村雄一・本崎 弥・遠藤一央

【序】

触媒技術は、環境問題やエネルギー問題の解決策として必要不可欠である。特に、酸化チタン触媒は、紫外光照射下で様々な有機物を分解することが知られている[1]。この触媒作用は、大気汚染物の分解に有効な手段であり、触媒機能性向上を目的とする様々な研究が行われている。例えば、酸化チタンに窒素ドープを施した触媒では、可視光領域 434nm で光触媒作用を示す[2]。一方、TPD(Temperature-Programmed-Desorption)、synchrotron 放射光や STM による酸化チタン表面に対する数多くの研究から、触媒表面吸着物や光触媒活性点が明白となった[3]。

しかし、光分解活性種については不明な点が多く、酸化チタン触媒の有機物光分解機構について、究明されていない。そのため、この光分解活性種を知ることは、光分解機構の解明、触媒機能性の向上に有力な手がかりとなることが期待される。

本研究では、*ab initio* MO 計算から rutile 型酸化チタン(110)面と吸着物間の相互作用を調べる。酸化チタン触媒表面の吸着物のうち電子移動に関与する吸着物を解析し、電子移動後に吸着物分子が解離するかを調べることで、有機物光分解反応の分解活性種についての議論を行う。

【計算方法】

Ab initio 計算は、Gaussian03 を用いて行った。rutile 型二酸化チタンでも光触媒作用を示し[4]、この結晶構造での触媒活性面は、外部表面の多くを占める(110)面であると考えられている。そこで、酸化チタン触媒表面は、rutile 型二酸化チタン(110)面を表面とするクラスターモデル Ti_5O_{10} ならびに Ti_7O_{14} を考慮した(Fig.1)。結晶構造は X 線結晶構造回折の結果[5]を用い、 H_2O 、 OH および O_2 分子を吸着物分子とし吸着活性点と考えられている酸化チタン(110)面上の Ti 原子へ吸着した系を考慮し、計算した。吸着物分子の構造最適化は、HF/6-31G(d,p)レベルで行った。吸着物分子の酸素原子と酸化チタン(110)面上の Ti 原子との距離及び吸着物分子内構造を変化させ、CI-Singles 計算を行った。二酸化チタンの Ti 及び O には、LANL2DZ を用い、吸着物分子の O 及び H には 6-31G(d,p)を用いた。また、ONIOM 法より吸着過程の解析を行う。

【結果】

Ti_5O_{10} クラスターにおける吸着物分子 OH 、 H_2O 計算の結果を示す。吸着物分子の酸素原子と酸化チタン(110)面上の Ti 原子との距離を 1.0Å ~ 3.0Å まで 0.2Å 間隔で変化させた

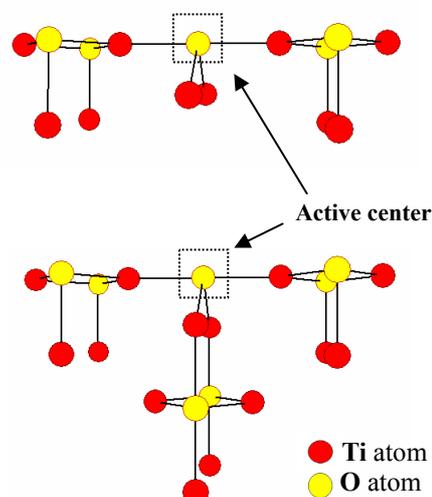


Fig.1 Ti_5O_{10} cluster model and Ti_7O_{14} cluster model

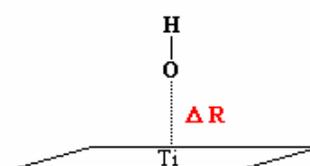


Fig.2 (a)

(Fig.2). 表面吸着物 OH が光励起によって酸化チタン表面に電子移動を起こし $\cdot\text{OH}$ となり、この生成物によるラジカル連鎖反応で有機物の分解が起こるとされている。Table.1(a)に OH 吸着の Hartree-Fock 基底状態及び CIS 励起状態の安定化エネルギーを示す。Table.1 より基底状態における OH 吸着安定距離は、 2.0 \AA であった。この吸着距離において、紫外光領域 $360.70\text{nm}(3.4\text{eV})$ において OH 軌道と Ti_5O_{10} クラスター軌道間の高い遷移確率が存在した。Table.2 に基底状態と励起状態の電子密度変化を示す。Table.2 よりこの励起は、吸着物分子から酸化チタン表面への電子移動であることが明らかとなった。しかし、Table.1(a)より、この励起状態における平衡核間距離に変化がない為、電子移動によって OH 分子の解離が確認できなかった。

Table.1(b)に H_2O 吸着の Hartree-Fock 基底状態及び CIS 励起状態の安定化エネルギーを示す。基底状態における H_2O 吸着安定距離は、 2.4 \AA であった。この吸着距離において、 $385.21\text{nm}(3.2\text{eV})$ において高い遷移確率が存在した。しかし、Table.2 よりこの励起は酸化チタンクラスター内の遷移であることが吸着物上の電子密度の変化が小さいことからわかる。これは、吸着物と表面間での電子移動が起こっていないことを示唆している。吸着物の吸着配向、解離方向を考慮した計算及び電子状態の変化の詳細は、当日報告する。

ΔR	$\Delta E^{(a)}$	$f^{(b)}$	$\Delta q^{(c)}$	
2.0 \AA	3.4	0.0749	TiO_2	-0.0230
			OH	-0.0230
2.4 \AA	3.2	0.0212	TiO_2	-0.0002
			H_2O	0.0002

Table.2 Total atomic charge difference between tow states

(a): ΔE means Excitation energies (in eV). (b): f means Oscillator stlength.

(c): Δq means total atomic charge difference between Hartree-Fock ground state and CI-Singles excited state.

[1] Michael. R. Hoffmann, Environ. Sci. Technol. **31**, 89 (1997)

[2] S. Sato, Chem. Phys. Lett. **123**, 126 (1986)

[3] M. B. Hungenschmidt, L. Gamble, C. Campbell, Surf. Sci. **302**, 329 (1994)

[4] T. Kawai, and T. Sakata, Chem. Phys. Lett. **72**, 87 (1980)

[5] M. Horn, C. F. Schwerdtfeger, and E. P. Meagher, Z. Kristallogr. **136**, 273 (1972)

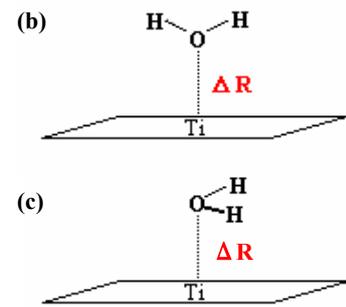


Fig.2 Adsorption models of (a):OH and (b): H_2O molecule and (c):in a different orientation on the (110) surface.

ΔR means Intermolecular Distances.

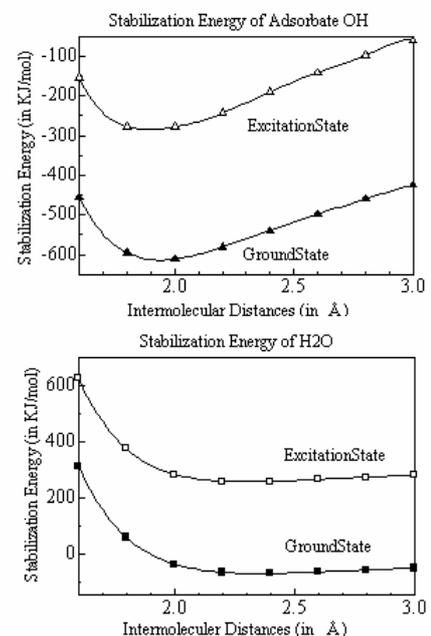


Table.1 Stabilization energy potential plot of each models