

光励起による TiO_2 表面での水 (H、OH) 分解から水素 (H_2) 発生予想

Prediction of H_2 generation from photo-dissociated H and OH on TiO_2 surfaces

○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

TiO_2 は水の酸化還元反応により水素、酸素を生成することが知られ、光触媒として様々な用途で利用されつつある。同一組成の TiO_2 でも光触媒活性の違いが大きく、ルチルに比べてアナターゼで触媒活性が特に高いことが知られている。そこで、ルチルと比べてアナターゼにおいて水素拡散が速く、触媒反応の一つの要因であることを明らかにしてきた。また、光触媒によって水がアナターゼ上では分解し易いことも示してきた。[1, 2]今回は、前回春の学会で発表の予定だったことをも振り返りつつ、アナターゼ上で水から分解した水素原子からどのように水素分子が発生するかを予想したい。

水はアナターゼ表面の Ti 原子に化学吸着することができるが、H と OH への分解には 0.5eV 程度の反応障壁が存在することが知られている。しかし、光触媒の効果によって水はこれらにあまり影響されず容易に H と OH へ分解する。分解した H は O 原子と結合し電子ポーラロンを生成し、分解した OH は Ti 原子と結合してホールポーラロンを生成する (図 1)。それぞれが電氣的に中性であり、O-H 結合エネルギーが 1.63 eV、Ti-OH 結合エネルギーが 0.32 eV となる。H または OH が遠方へ拡散するとそれぞれがポーラロンと共に存在することができるが、H と OH が比較的近いところにあると、電子ポーラロンとホールポーラロンが結合消滅し、O-H 結合エネルギーが 4.98 eV、Ti-OH 結合エネルギーが 3.47 eV と非常に強く安定化され、さらなる反応が起きない。

ここで、光励起により再びポーラロンが供給されるとすると、O-H 結合エネルギーが 1.63 eV、Ti-OH 結合エネルギーが 0.32 eV と再び小さくなり、化学反応が起き易くなる。ここで、水素原子同士が出会うことを考えて、O-H に対してもう 1 個の H 原子が拡散してきて $\text{O}=\text{2H}$ の結合が形成される場合を考える (図 2)。H 原子の電子軌道は 1s しかないため、 $\text{O}=\text{2H}$ から H_2 への結合切り替えは容易ではない。H 原子同士は核距離が 0.8 Å 以下になって初めて H_2 結合形成に移行する。ここに至るまでに 1.5eV 程度の障壁が存在する。H 原子の移動距離は 0.5 Å 程度なので、室温付近で水素分子生成が起きているとすると、H 原子そのもののトンネルを通じて反応が進行している可能性がある。

[1, 2]加藤他秋応物 2019 20a-E319-2, 2020 14p-D519-6

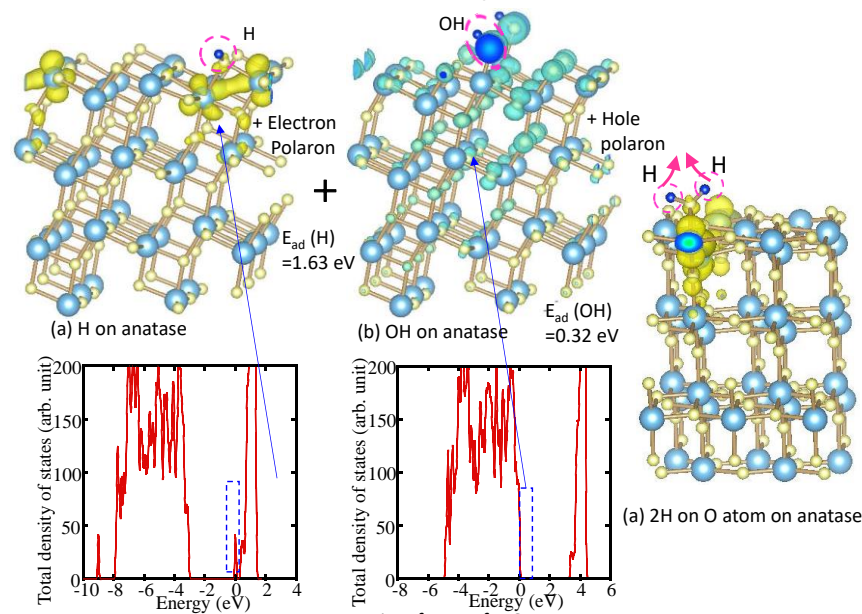


Fig.1 (a) H adsorption on anatase (b) OH adsorption on anatase

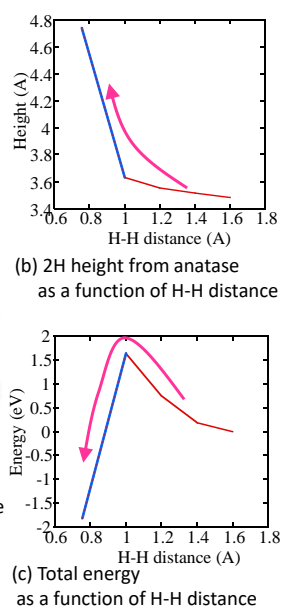


Fig.2 H_2 desorption from anatase