

【序】Au は化学的に不活性な金属であるが、TiO₂などの酸化物に担持した2-3nm程度のAu クラスタでは、CO酸化反応などに対し、室温でも強い触媒作用を示すようになる。その触媒作用発現の機構を調べるために、TiO₂(110)とAu クラスタとの電子的相互作用について光電子分光法、走査型トンネル電子顕微鏡(STM)などを用いて研究した。特に、TiO₂(110)表面における酸素欠損サイトなどの局所構造が、Au クラスタに与える作用について検討した。

【方法】実験は全て、超高真空下($< 1 \times 10^{-10}$ Torr)で行われた。TiO₂(110)は市販の基板(10 mm × 10 mm × 0.5 mm アース製薬社製)を用い、Arスパッタリング(3-5 keV)とアニーリング(1000 K)のサイクルで表面を清浄化した。清浄化したTiO₂(110)表面上に室温でAuを蒸着した。Auの蒸着量は、XPSによるAu 4fとTi 2pのピーク面積から見積もられた。光電子分光スペクトルは、He I 紫外光($h\nu = 21.2$ eV)を光源とし、Omicron EA 125分光器を用いて測定された。STMは、電解研磨したW探針を用い、サンプルバイアスは+1.0 - +1.5 Vとし、定電流モードで測定した。

【結果】TiO₂(110)清浄表面の光電子分光スペクトルでは、5.5 eV付近と7.0 eV付近に、O 2p非結合性軌道とO 2p結合性軌道のピークが見られる(図1a)。Auを蒸着していくと強度が強くなる4.0 eV付近と6.0 eV付近のピークは、Au 5d_{5/2}とAu 5d_{3/2}のピークである。Auを蒸着させると、O 2p非結合性軌道のピークは、徐々に低結合エネルギー側にシフトした。この変化は、低蒸着量領域で大きく、0.1 MLの時、約0.2 eVであった。また、光電子分光スペクトルの低結合エネルギー領域(図1b)には、0.9 eV付近にピークが見られ、酸素欠損によって生じるTi 3d軌道のピークと帰属される。Auを蒸着すると、このTi 3d軌道のピーク面積は徐々に減少するが、その減少も0.1 ML以下の低蒸着量領域において大きかった。

これらの光電子分光スペクトルの結果から、低蒸着量領域においてAu クラスタが酸素欠損サイトに吸着し、Au クラスタは酸素欠損サイトに生じるTi 3d電子を受け取っていると考えられる。O 2p非結合性軌道の低結合エネルギー側へのシフトは、酸素欠損サイトに生じる電子が引き起こすバンドの曲がり、Auへの電子移動によって消失したもの[1]と考えられる。

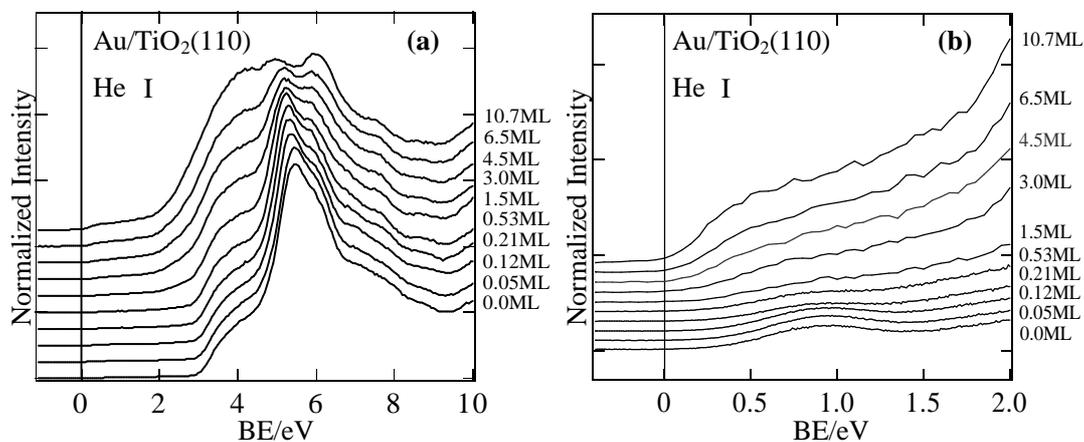


図1. Au/TiO₂(110)の光電子分光スペクトル. a) 0.0 - 10.0 eV, b) 0.0 - 2.0 eV.

図2に Au/TiO₂(110)の STM 測定結果を示す。0.6 ML では、TiO₂(110)のステップサイトに Au クラスタが吸着する傾向が観測された(図 2a)。ステップサイトは、O 配位数が少ない Ti が存在し、テラス上の酸素欠損サイトと似た性質をもつと見なすことが出来る[2]ため、テラス上に吸着している Au クラスタは、酸素欠損サイトに吸着していると考えられる。さらに、0.01 ML(図 2b)という低蒸着量では、Au クラスタの中心が O 列と一致し、Au クラスタの高さは約 3 Å であった(図 2d)。この構造は、既報の TiO₂(110)酸素欠損サイト上 Au 原子の構造[2]と良く一致し、Au が酸素欠損サイトに吸着していることを示している。これらの結果から、Au の触媒作用発現には、酸素欠損サイトに吸着した Au クラスタが負の電荷を帯びる事が重要であると推測される。

さらに局所的な構造、電子状態を明らかにするために、低温で TiO₂(110)清浄表面の STM を測定した(図 2c)。[001]方向に沿う明るい列、暗い列はそれぞれ Ti、O 原子列であると考えられる。O 列中に観測された輝点は、酸素欠損サイトをj示している[2]と考えており、現在、これらの局所構造、電子状態について検討中である。詳細は発表において明らかにする。

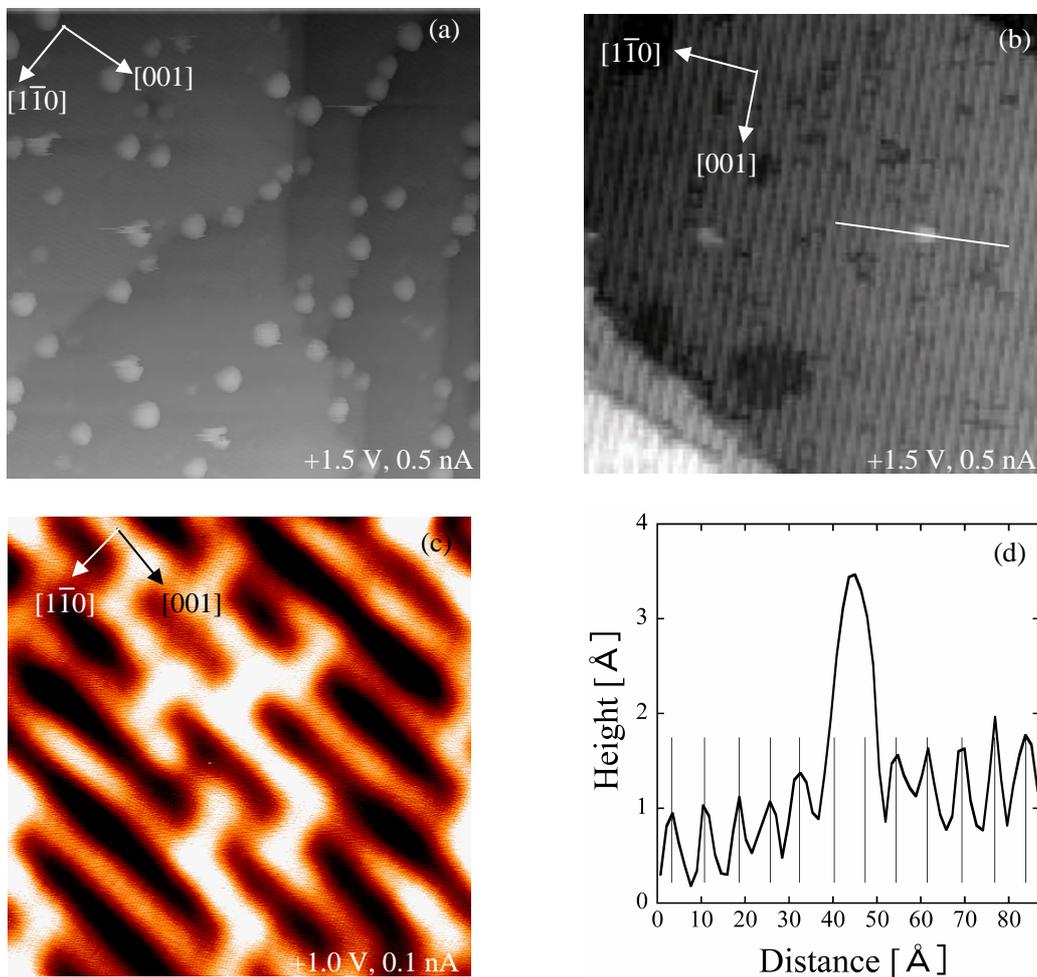


図2 . Au/TiO₂(110)の STM 測定結果 . a) Au 蒸着量 0.6 ML, 図のサイズ 55 nm × 55 nm, 測定温度 室温, b) Au 蒸着量 0.01 ML, 図のサイズ 23 nm × 23 nm, 測定温度 室温, c) Au 蒸着量 0.0 ML (TiO₂(110)清浄表面), 図のサイズ 5 nm × 5 nm, 測定温度 低温, d) b)で観測された Au クラスタのラインプロファイル(縦線は Ti 原子の位置を示す.) .

[1] U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.* **48** (2003) 53. [2] E. Wahlström, N. Lopez, R. Schaub, P. Thostrup, A. Rønnau, C. Africh, E. Lægsgaard, J.K. Nørskov, F. Bassener, *Phys. Rev. Lett.*, **90** (2003) 026101.