

3P031 可視光照射による TiO₂(001)表面上での吸着分子の光反応過程の STM 観察
(東大院理) 有賀寛子, 生井勝康, 岩澤康裕

【序】二酸化チタンは、光吸収により価電子帯から伝導帯に励起された電子・価電子帯に生成した正孔の還元力・酸化力が強く有機物や水を分解すること、光安定性が高いことなどから光触媒として最も注目されている機能性物質の一つである。二酸化チタンの band gap は 3 eV であるため紫外光を吸収し光反応が進行する。しかし、環境的・工業的側面から太陽光エネルギーの有効利用に着目するとき、太陽光に約 3%しか含まれない紫外光のみではなく可視光領域での光反応が望まれる。このような可視光応答化に対し多くの試みがなされているが、そのほとんどが粉体を用いたものであり、表面科学的アプローチのもと原子・分子レベルでの研究は少ない。本研究では、当研究室で報告した原子レベルでオーダーした rutile 型 TiO₂(001) 表面上での可視光応答を見出し、その機構について考察した。

【実験】実験には超高真空STM(JEOL JSTM-4500VT)を使用した。試料は鏡面研磨した TiO₂(001)単結晶表面(Earth Chemical)を用い、Ar⁺スパッタリングと真空加熱(1050 K)を繰り返して清浄化し階段状格子構造を得た。STM観察はPt-Ir探針を用いて室温で行った。光源は 100 Wの水銀ランプ(ORIEL, 6282)を用いた。

【結果と考察】図 1 は TiO₂(001)表面階段状格子構造の STM 像である。試料バイアス正の条件下で Ti3d 由来の空軌道へのトンネリングにより表面に露出した Ti 原子が輝点として観察されている。Ti 列は[110]と[110]方向へ伸びており(図 1(a))、それぞれの Ti 列には中央に 4 配位 Ti カチオン、その両側に 5 配位 Ti カチオンが配列している(図 1(b))。これら二種類の Ti 原子は配位構造の違いから異なった反応性を示す。つまり、4 配位 Ti はより活性が高くメタノールの解離吸着が観察される一方で 5 配位 Ti 上での解離吸着は観察されない。ギ酸の解離吸着は 4 配位、5 配位 Ti 両方で観察される[1]。

この階段状格子構造に 1.5 L のメタノールを露出すると、主に 4 配位 Ti 上にメトキシ(高さ 0.17 nm)が観察される。この表面へ酸素共存下(1.0 × 10⁻⁶ Pa)で紫外光を照射した後、STM 観察したところ、高さ 0.17 nm の輝点は減少し、それまで観察されなかった水酸基(高さ 0.10 nm)が観察された。これは過去の報告よりメタノールの光酸化反応によるホルメートの生成、さらにホルメ

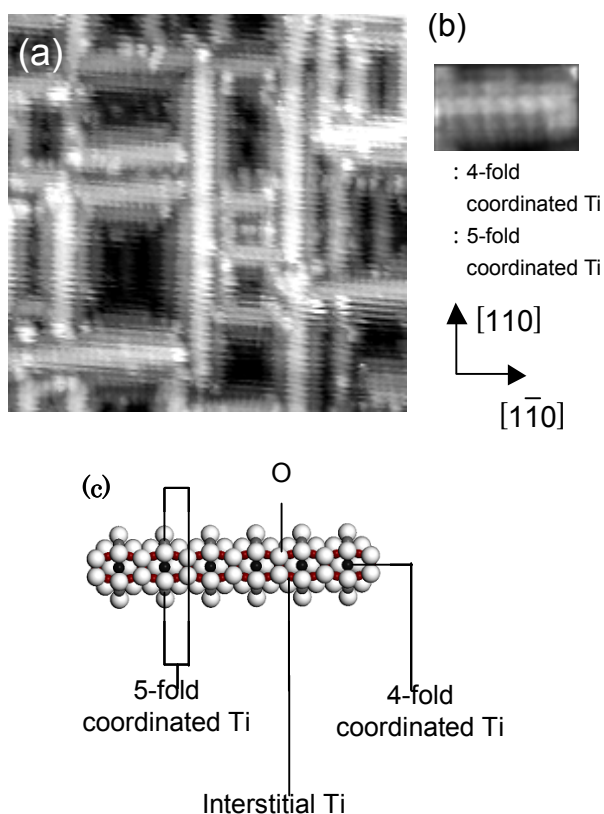


図 1(a)TiO₂(001)表面階段状格子構造の STM 画像。30 × 30 nm², V_s: +2.0 V, I_t: 0.05 nA。(b)Ti 列の一部の拡大図。V_s: +2.0 V, I_t: 0.05 nA。(c) (b)の構造モデル。

ートの光分解により、脱カルボニルを伴った水酸基の生成過程を観察したものと考えられるが、Ti上に吸着したメトキシとフォルメートは、同程度の高さの輝点として観察されるのでSTM像から判断することは難しい。そこでフォルメートの光分解過程について検討した。ギ酸0.9Lに露出し、フォルメートが吸着しているTiO₂(001)表面へ酸素共存下で紫外光を照射したところフォルメートが減少し水酸基が観察された。吸着フォルメートへの酸素共存下(1.0 × 10⁻⁶ Pa)での紫外光照射によるフォルメートの被覆率の時間変化から、この反応がフォルメートの吸着量に対して一次であり(図2(a))、酸素圧依存性より酸素の圧力に対しても一次の反応であることがわかった。これらの結果は粉体での結果と一致する。続いて吸着フォルメートに酸素共存下可視光(2.1-2.8 eV)を照射したところ、時間経過とともにフォルメートは減少し紫外光照射時と同様に反応が進行した(図2(b))。2.1 eVの可視光照射では光分解は進行しなかったが、2.3 eVの可視光を照射した場合は反応が進行した。従って、吸着フォルメートの光分解反応が進行するために必要な光エネルギーの閾値は2.1-2.3 eVに存在する。以上より二酸化チタン単体における可視光応答を観察したものと考える。この可視光応答実現の要因としてTiO₂(001)表面上に形成した階段状格子構造が考えられる。つまり、本構造では前述の通り高反応活性なサイトである4配位Tiが規則的に配列しており、この活性点構造でのフォルメートと酸素種の吸着距離が反応可能なだけの立体的配置を満たすこと、band gap中に存在するであろう4配位Tiに起因する本構造特有の表面準位により3.0 eV以下の電子励起が可能になったことである。これらの要因を満たした結果、TiO₂(001)表面上での可視光応答が実現したものと考えている。TiO₂(001)階段状格子構造特有の表面準位については現在検討中である。

[1] R. Tero, K. Fukui, and Y. Iwasawa *J. Phys. Chem. B* 107 (2003). 3207.

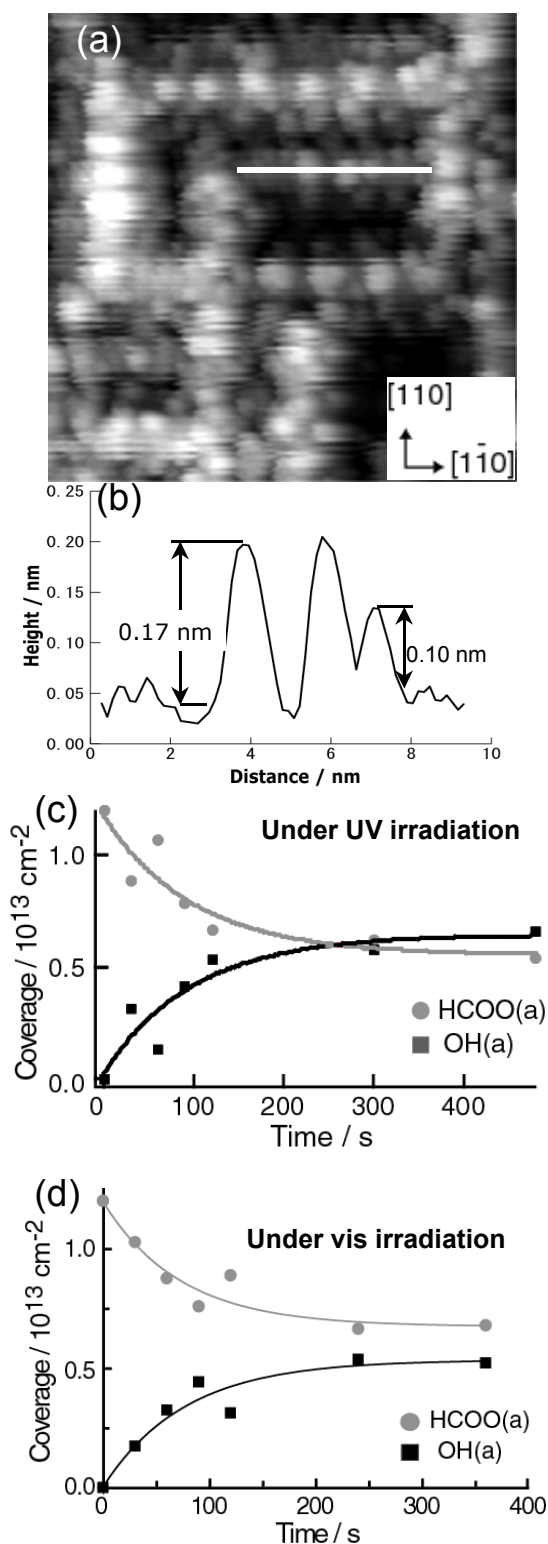


図 2(a)フォルメート吸着表面へ酸素共存下で紫外光照射後のSTM画像。24 × 24 nm², V_s: +2.0 V, I_t: 0.05 nA。 (b) (a)白線部のline profile。0.10 nm、0.17 nmの輝点はそれぞれ水酸基、フォルメート。(c) (a)への酸素共存下紫外光照射による吸着種被覆量の時間変化。(d) フォルメート吸着表面での酸素共存下可視光照射による吸着種被覆量の時間変化。