

### 3P035 TiO<sub>2</sub>(110)表面上でのギ酸分解反応過程の in-situ STM 観察

(東大院理<sup>1</sup>・産総研<sup>2</sup>・東大院新領域<sup>3</sup>)

相澤正樹<sup>1</sup>・高橋一徹<sup>1</sup>・森川良忠<sup>2</sup>・生井勝康<sup>1</sup>，佐々木岳彦<sup>3</sup>，岩澤康裕<sup>1</sup>

**【序】**金属酸化物上でのギ酸の脱水反応および脱水素反応は、酸化物表面の酸塩基特性や表面の触媒作用を明らかにするために広く研究されている。TiO<sub>2</sub>(110)単結晶表面は、ギ酸分解反応に高い活性を持ち、反応速度論的解析により反応条件に依存して脱水反応と脱水素反応の間で反応がスイッチすることが知られている。TiO<sub>2</sub>(110)表面上にギ酸を露出すると、H<sup>+</sup>は bridge 酸素上に吸着し、formate (HCOO<sup>-</sup>)として2つの5配位 Ti<sup>4+</sup>上に bridge 型で解離吸着する。二分子的に進行する脱水素反応は低温(< 533 K)で起こるのに対して、より高温下(533-733 K)では単分子的に CO と H<sub>2</sub>O に分解する脱水反応が進行する。吸着 formate は室温で5配位 Ti<sup>4+</sup>列上を拡散し、Ti列を横切る方向にはほとんど拡散しない高い異方性が見られるが、反応サイトや反応機構の詳細については依然不明であった。本研究では、反応条件下での in-situ STM 観察により吸着種の動的挙動を追跡することにより、表面反応の各過程の実空間観察に成功し、DFT 計算の結果と合わせてギ酸脱水分解反応の反応機構を明らかにしたので報告する。

**【実験】**STM 観察は、超高真空 STM (JEOL JSTM4500VT) を用いて、電解研磨して先鋭化した W 探針を使用し、室温および約 350 K で行った。試料は鏡面研磨した TiO<sub>2</sub>(110)単結晶表面 (Earth Chemical) を用い、Ar<sup>+</sup>スパッタリングと真空加熱 (900 K) するサイクルを繰り返し清浄化した。

**【結果と考察】**DFT 計算による TiO<sub>2</sub>(110)表面上での脱水反応過程のシミュレーションでは、Ti 列上の formate からの単純な分解過程は、エネルギー的に反応が起こりにくいことがわかった。また、酸素欠陥に[110]方向で O-C-O の bridge 型に吸着した formate が、酸素欠陥上に monodentate 型をとり、CO と bridge OH (bridge 酸素上の表面水酸基) に分解するという反応経路では、formate 分解の活性化エネルギー値は 129 kJ/mol と見積もられ、実験値の 120 kJ/mol に非常に近くなることが示された (図 1)。室温で TiO<sub>2</sub>(110)表面にギ酸 1 L を露出すると、Ti 列上のみに高さ 0.14-0.22 nm の formate が観察される。この表面を表面水酸基が水として脱離し酸素欠陥を形成する温度 (350 K) に昇温したときの STM 像を図 2 に示す。観察された formate 種は、2つの Ti<sup>4+</sup>上 bridge 型に吸着したもの(a)、Ti<sup>4+</sup>と酸素欠陥との bridge 型に吸着したもの(b)、酸素欠陥上に monodentate 型に吸着したもの(c)の3種類存在することがわかった。350 K で in-situ で連続 STM 観察したところ、吸着種(a)から吸着種(b)へ変化する過程および、吸着種(b)が Ti 列を挟んでホッピングする過程を捉えることに成功した(図 3)。この挙動は、5配位 Ti<sup>4+</sup>の両側に酸素欠陥が存在する場合にのみ見られる現象であることが示唆される。また、局所的な部分では、350 K での連続 STM 観察において、酸素列上の輝点消え、代わりに bridge 酸素列上で3つの酸素原子分離した位置に高さ約 0.04 nm の輝点が見られた。これは、吸着種(c)が CO と bridge OH に分解し、表面拡散により、bridge 酸素列上を移動したものと考えられる。したがって、DFT 計算によって示された TiO<sub>2</sub>(110)表面上でのギ酸脱水分解反応における吸着種(a)から吸着種(b)への動的挙動、及び吸着種(c)の分解過程について in-situ STM 観察によって追跡することに成功した。以上から、吸着種(a)、吸着種(b)、吸着種(c)はギ酸脱水分解反応の反応中間体であり、これらの反応中間体の全ての吸着サイトおよび反応サイトが示唆された。

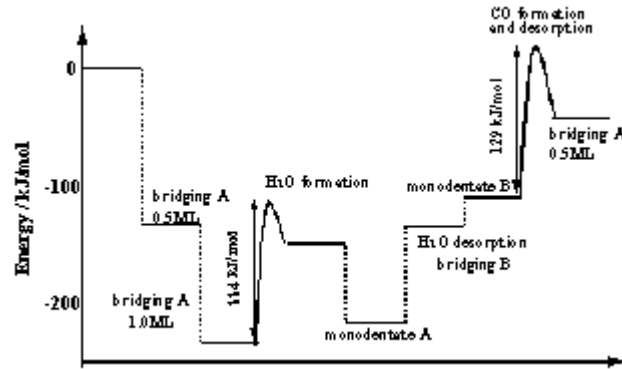


図1 DFT 計算によって示された  $\text{TiO}_2(110)$  表面上でのギ酸脱水反応過程のエネルギーダイアグラム図 (bridging A: 2 つの  $\text{Ti}^{4+}$  上吸着種(a), bridging B;  $\text{Ti}^{4+}$  と酸素欠陥との吸着種(b)).

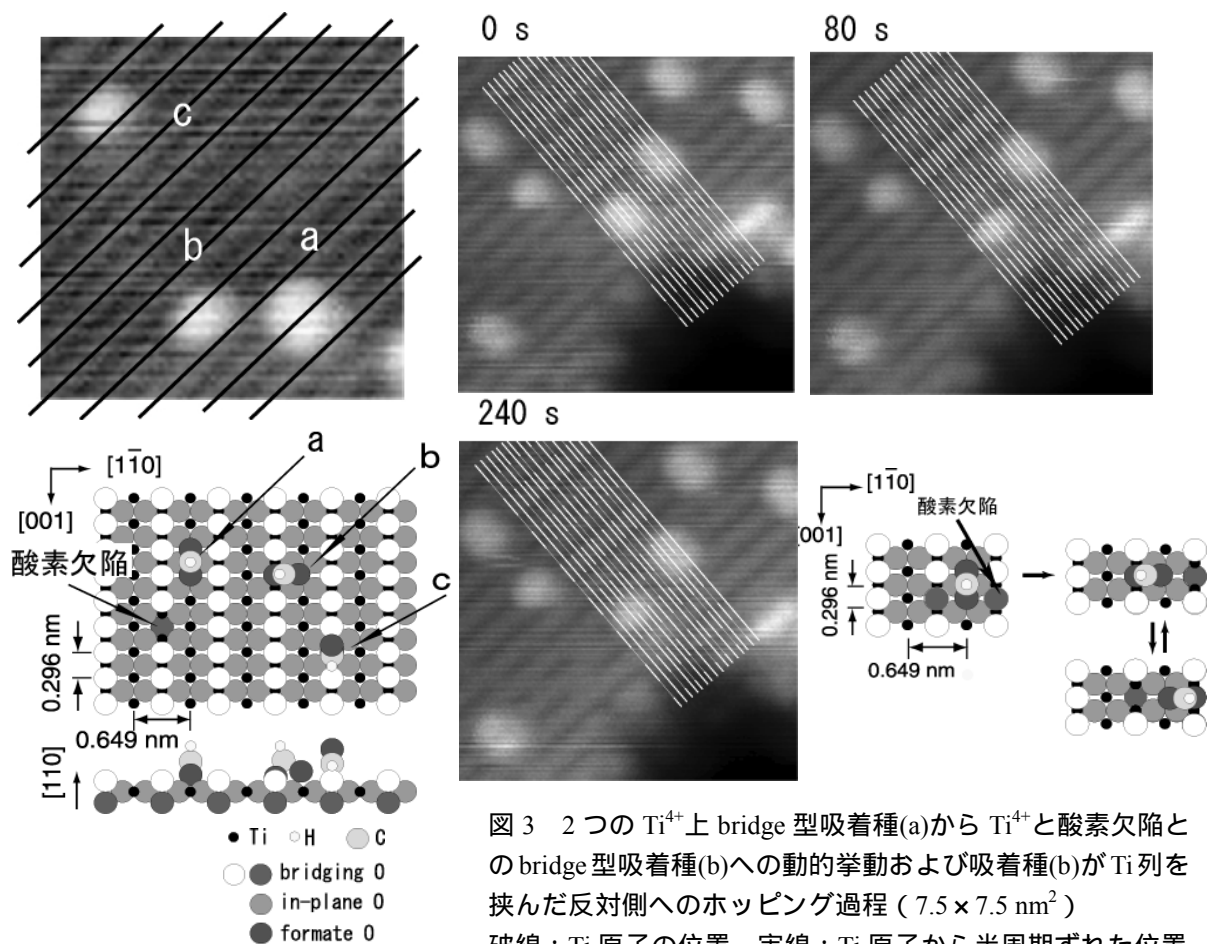


図2  $\text{TiO}_2(110)$  表面に室温でギ酸 1 L を露出後、350 K に昇温したときの STM 拡大像と吸着種のモデル図

( $V_s=1.200$  V、 $I_t=0.100$  nA、 $5.3 \times 5.3$  nm<sup>2</sup>)

- a: 2 つの  $\text{Ti}^{4+}$  上 bridge 型吸着種、
- b:  $\text{Ti}^{4+}$  と酸素欠陥との bridge 型吸着種、
- c: 酸素欠陥上の monodentate 型吸着種

図3 2 つの  $\text{Ti}^{4+}$  上 bridge 型吸着種(a)から  $\text{Ti}^{4+}$  と酸素欠陥との bridge 型吸着種(b)への動的挙動および吸着種(b)が Ti 列を挟んだ反対側へのホッピング過程 ( $7.5 \times 7.5$  nm<sup>2</sup>)  
破線: Ti 原子の位置、実線: Ti 原子から半周期ずれた位置