

二酸化チタン上金クラスターにおける電子移動過程と触媒効果

(理研・川合表面化学研¹, 東工大・総理工², 東北大・多元研³,
東大・新領域⁴, ピッツバーグ大・物理⁵)

湊 丈俊^{1,2}, 道祖尾 恭之³, 金 有洙¹, 須崎 友文⁴, 白木 将⁴,
Jin Zhao⁵, Hrvoje Petek⁵, 加藤 浩之¹, 秋鹿 研一², 川合 真紀^{1,4}

【序論】

金は、化学的に不活性な金属であるが、3 nm 程度の金クラスターを二酸化チタンなどに担持すると、突如としてCOの酸化反応などに触媒活性を示す [1]。これまで、この金の触媒活性発現の起源を明らかにするために多くの研究が行われているが、未だその起源は明らかではない [2]。本研究では、二酸化チタン上の金が触媒活性を示すメカニズムを明らかにするために、Au/TiO₂(110)モデル触媒を用い、その電子状態と触媒効果の関連について、走査トンネル顕微鏡/分光法 (STM/STS)、密度汎関数 (DFT) 計算、光電子分光法 (PES)、触媒活性試験などによって研究を行ってきた。特に、金クラスターと二酸化チタン表面との電子的相互作用によって起こる電子移動過程が触媒効果に与える作用に注目し、研究を進めてきた。

【実験】

実験は全て超高真空下で行った。TiO₂(110)単結晶基板は、アルゴンスパッタリング(1–3 keV、3–8 μA、2–5 min)とアニーリング (900–1100 K、10 min) のサイクルで清浄化した。清浄化したTiO₂(110)にAuを蒸着し、Au/TiO₂(110)を調製した。STM/STS測定は、Omicron社LT-STMを用い、78 Kで行った。DFT計算は、ソフトウェアVienna ab Initio Simulation Packageとmolecular simulation package DMOL³で行った。PESは、入射光としてHe I紫外光(21.2 eV)を用い、Omicron社EA 125半球型分光器で測定された。触媒活性試験では、チャンバー内にO₂(1.0 × 10⁻⁶ Torr)をバリアブルリークバルブで導入しながら、パルスドーズでCO(1.6 × 10⁻⁶ Torr)をAu/TiO₂(110)に暴露し、生成されたCO₂を四極子型質量分析計(QMS)で検出した。

【結果と考察】

1. TiO₂(110)の欠損準位の空間分布

まず、Auを蒸着する前のTiO₂(110)の電子状態について詳細に調べた。特に、TiO₂(110)の物性を支配する酸素欠損由来のTi 3d電子の空間分布について、STM/STS、DFT計算を用いて調べた。

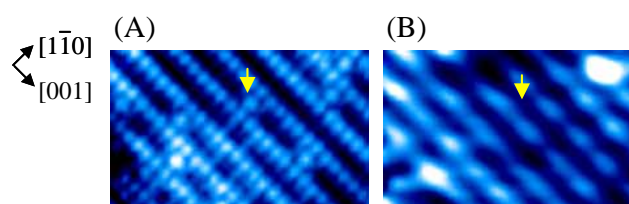


Fig. 1 TiO₂(110)のSTM像(A) $V_s = +0.6$ V, $I_t = 0.6$ nA, (B) $V_s = -1.1$ V, $I_t = 0.1$ nA; $T_s = 78$ K.

Fig.1は、TiO₂(110)で測定された非占有状態($V_s = +0.6$ V; Fig. 1A)と占有状態($V_s = -1.1$ V; Fig. 1B)のSTM像である。 $V_s = +0.6$ Vで見られる孤立した輝点(矢印)は、酸素欠損であると帰属できる [3]。この酸素欠損によって生じるTi 3d電子は、占有準位の中で最も高いエネルギーを持ち、そのエネルギーはフェルミレベル以下約0.9 eVである [3] ため、 $V_s = -1.1$ Vで測定されたSTM像 (Fig. 1B) は、酸素欠陥由来の欠陥準位の空間分布を示していると考えられる。 $V_s = -1.1$ Vで測定されたSTM像 (Fig. 1B) では、5配位Tiサイトで輝点が観測され、酸素欠損サイトでは暗点(矢印)のみが観測された。この測定結果は、5配位TiサイトでTi 3d電子密度が高く、酸素

欠損サイトでは Ti 3d 電子密度が低いことを示している。さらに、STS による測定結果も 5 配位 Ti サイトでの高い Ti 3d 電子密度を示した。この Ti 3d 電子の空間分布の機構を調べるために DFT 計算による解析を行った結果、TiO₂(110)への酸素欠損の導入によって、表面の局所的な構造変化が生じ、酸素欠損に隣接した 6 配位 Ti の最低エネルギー非占有軌道の構造が大きく変化し、そのエネルギーが高まることが分かった。酸素欠損導入による構造変化が小さい 5 配位 Ti では、最低エネルギー非占有軌道のエネルギーが 6 配位 Ti より低くなり、Ti 3d 電子が 5 配位 Ti に分布することが分かった。本研究から得られた Ti 3d 電子の空間分布は、これまでマクロスコピックな実験結果から一般的に信じられている酸素欠損への Ti 3d 電子の局在化 [4] とは異なり、我々は、TiO₂ 上の Ti 3d 電子の空間分布について新たなモデルを提案する。

2. Au クラスタと TiO₂(110)との電子的相互作用

次に、Au クラスタと TiO₂(110)の電子的な相互作用について、PES と STM を用いて研究を行った。Au を TiO₂(110)に蒸着させることによって、TiO₂(110)上の Ti 3d 電子の消失、バンドの曲がりの解消が PES で観測された。この結果は、Au クラスタが TiO₂(110)の欠陥サイト(ステップ、テラス上の酸素欠陥)に成長し、そこで Ti 3d 電子を受け取り、負に電荷を帯びていることを示している。また、STM の測定結果も、TiO₂(110)欠陥サイト上での Au クラスタの成長を示した。これまで、TiO₂ 上の Au の電荷状態は統一的な解釈が得られていないが、我々は、Au クラスタが TiO₂ からの電子移動によって、負に電荷を帯びていることを明らかにした [5]。

3. 電子移動過程の触媒効果への作用

さらに、TiO₂(110)から Au への電子移動が触媒効果に与える作用について、触媒活性試験と PES を用いて検討した。Fig. 2 は Au/TiO₂(110)での CO 酸化反応における、Au 1 サイトあたりの触媒活性 (赤丸) と、PES で観測された Ti 3d 状態のピーク面積 (青菱) である。TiO₂(110)上の Ti 3d 電子が表面から効率的に表面から失われ、Au に移動していく間 (Au 蒸着量 0.6 ML 以下, Au クラスタサイズ 3.2 nm 以下) は、触媒活性が徐々に高まっていくのに対し、Ti 3d 電子が表面からおおよそ完全になくなると、触媒活性も徐々に低下 (Au 蒸着量 0.6 ML 以上, Au クラスタサイズ 3.2 nm 以上) していくことが分かった。この結果は、TiO₂(110)からの電子移動が Au の触媒作用に密接に関わっていることを示している。負に電荷を帯びた Au クラスタは O₂ との相互作用を高めることが報告 [6] されており、我々は、Au の触媒作用発現の起源が、TiO₂ からの電子移動の効果にあるものと考えている。

【参考文献】

[1] M. Haruta *et al.*, *J. Catal.* **144** (1993) 175. [2] A. Cho, *Science*, **299** (2003) 1684. [3] U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.* **48** (2003) 53. [4] V. E. Henrich, P. A. Cox, *The surface science of metal oxide* (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1994). [5] T. Minato *et al.*, *Surf. Sci.* **566-568** (2004) 1012-1017. [6] M. Okumura *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **118** (2001) 4198.

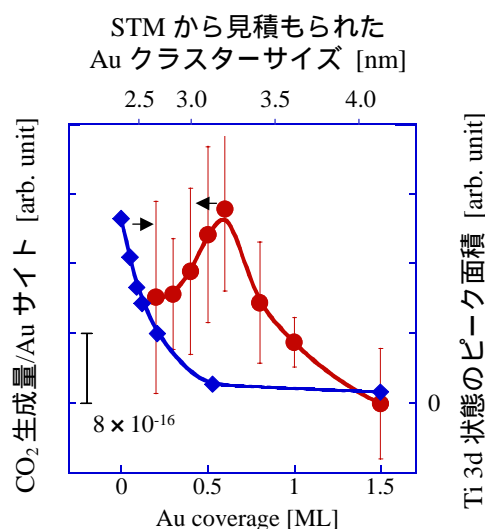


Fig. 2 Au/TiO₂(110)の CO 酸化反応の触媒活性 () と、PES で観測された Ti 3d 状態のピーク面積 () の変化