

TiO₂(001)表面階段状格子構造上で発現する可視光応答反応と

その反応機構の解明

(東大院理^{*1}・Texas大^{*2}・分子研^{*3}・東大院新領域^{*4})

有賀寛子^{*1}・谷池俊明^{*1}・守川春雲^{*1}・Byoung Koun Min^{*2}・唯美津木^{*1}・渡邊一也^{*3}・
松本吉泰^{*3}・池田進^{*4}・斉木幸一朗^{*1,4}・岩澤康裕^{*1}

光触媒は光吸収により有機物や水を分解できるので、近年、太陽光や室内照明を利用した大気中・水中汚染物質の分解などへの利用が注目を集めている。二酸化チタンTiO₂は、光触媒として最も多く使われている物質であるが、そのbulkのband gapは3.0 eV(rutile型)であるため、通常、紫外光によってのみ光反応が進行する。しかし、太陽光はその殆どが紫外光よりもエネルギーの低い可視光であり、紫外光は約3%程度しか含まれていない。そのため、band gapを3.0 eVより小さくし、可視光に対する応答性を持たせる試みが盛んになされている。その代表的なアプローチが、TiO₂に陽(陰)イオンを導入し、band gap内部に人工的に新たな電子準位を作る方法である。ところで、固体の電子状態にはbulkの状態、表面状態の2つが存在する。上述したアプローチは、bulkの性質に注目したもので、表面状態を利用してband gapを縮めようという試みはない。本研究では、TiO₂(001)表面の階段状格子構造上で、可視光応答反応が進行することを見出し、その表面の電子状態を詳細に調べることにより、この反応が表面状態を介して進行していることを明らかにした。

TiO₂単結晶(001)表面は、Ar⁺スパッタリングと真空加熱(1050 K)を繰り返すことで、4配位Ti⁴⁺と、5配位Ti⁴⁺が周期的に露出した階段状格子構造を形成する。この表面の走査トンネル顕微鏡(STM)像及び原子模型を図1(a)及び(b)に示した。STM像では表面に露出したTi原子が輝点として観察されている。一般に、金属酸化物表面の化学特性を決める一つの要因として金属イオンの配位数、配列など表面原子の局所的な配位環境が挙げられる。この階段状格子構造表面に露出している4配位Ti⁴⁺の配位数は、結晶内部のTi⁴⁺の配位数(6配位)と比べて極端に小さく、特異な反応性が期待される。

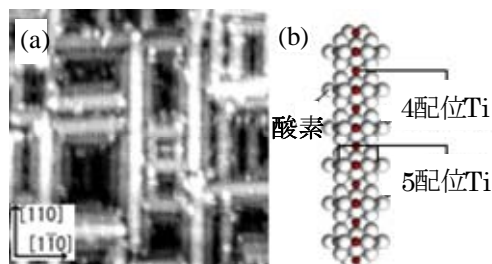


図1 (a) TiO₂(001)表面階段状格子構造のSTM画像。30x30 nm², V_s: 2.00 V, I_t: 0.05 nA. (b) (a)の構造モデル。

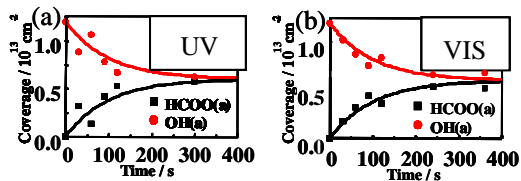


図2 TiO₂(001)表面階段状格子構造上への酸素共存下(a)紫外光、(b)可視光照射によるギ酸の光分解。

この階段状格子構造の光物性を検討するために、プローブ分子としてギ酸を用い、酸素共存下で光照射を行いSTM観察したところ、紫外光(図2(a))のみならず2.3 eV(図2(b))という可視光領域の光に対しても応答性を持つことがわかった。また、電子分光測定と第一原理計算から、階段状格子構造特有の電子状態によって表面ではband gapが2.3 eV程度まで縮められていることが明らかとなった。即ち、本研究で発見された可視光応答光触媒反応は、表面に形成された固有の電子状態を介して進行したものである。