

高湿度環境に暴露した $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ 表面の UHV-STM/XPS 解析

UHV-STM and XPS Analysis of $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ Surfaces Exposed to Highly Humid Environments

北陸先端大¹, 神戸大² °笹原 亮^{1,2}, 富取 正彦¹

JAIST¹, Kobe Univ.², °Akira Sasahara^{1,2}, Masahiko Tomitori¹

E-mail: sasahara@harbor.kobe-u.ac.jp

大面積が得やすい二酸化チタン (TiO_2) (110)表面は、 TiO_2 の表面で起きる化学過程を調べるための代表的対象となってきた。その表面は、超高真空 (UHV) 中で Ar^+ スパッタと加熱を繰り返すと (1×1) 構造となる (図 1(a))。この表面では、2 配位 O 原子 (O_b 原子) が突出して $[001]$ 方向に列を形成し、 O_b 原子列間には 5 配位 Ti 原子 (Ti_{5c}) が露出している。 O_b 原子が脱離した O 欠陥では残留 H_2O 分子が解離し、Ti 原子 2 個に配位した OH 基 (OH_b 基) が形成される。このように構造がよくわかっている (1×1) 表面は、化学過程を原子・分子レベルで追跡するに適した基板である。

(1×1) 表面での化学過程の研究は、主に UHV 中で行われてきた。UHV 中では、化学種は低圧の蒸気やガスとして表面に導入される。 TiO_2 を用いた触媒や電極は含水ガス中や水中で機能するので、最近では高圧水蒸気中や水中でも解析が進められている¹⁻³。本研究では、 (1×1) 表面を UHV 槽から取り出し、高圧水蒸気や水に暴露した後に再び UHV 槽に導入して、STM と XPS で ex-situ 解析を行った。高湿度環境での (1×1) 表面の構造・組成変化を UHV 中で利用できる高感度手法で解析すれば、その環境で (1×1) 表面に形成される化学種を識別し、化学過程を特定できる可能性がある。

図 1(b)(c)は、数 10 Pa の水蒸気に 60 秒間暴露した (1×1) 表面の STM 像である。表面全体に高さ (明るさ) の異なる点像が観察された。図 1(d)(e)は、点像の密度が偶然低かった領域の STM 像とそのモデル図である。 Ti_{5c} 原子列上に 4 種の高さが異なる点像が確認できた。モデルでは、4 種の点像を高さに順に、白色の正方形、黒色の円、灰色の円、白色の円で示した。像高さに基づき⁴、それぞれを吸着 O 原子 (O_a 原子)、 O_b 原子と水素結合したヒドロパーオキシル基 (OOH 基)、 Ti_{5c} 原子に配位した OH 基 (OH_t 基)、 O_b 原子と水素結合していない直線状の OOH 基に帰属した。

STM 像で OH_t 基の密度が 0.9 nm^{-2} だったことから、 OH_t 基は H_2O 分子の解離により形成されたと推定した。水蒸気中で表面には水層が形成される。 H_2O 分子は O_b 原子と Ti_{5c} 原子に配位し、固液界面では水素結合によって水分子のネットワークが形成される。真空排気時にはネットワークを形成する H_2O 分子は脱離するが、 O_b 原子と Ti_{5c} 原子に配位した H_2O 分子は解離して、それぞれ OH_b 基と OH_t 基を形成する。一部の OH_t 基は H_2O 分子となり、 O_a 原子を残して脱離する。 OH_t 基は、 OH_b 基と O_a 原子の反応でも形成される。しかし、過去の解析から、水蒸気に含まれていた O_2 が O 原子欠陥で解離して形成される O_a 原子は、O 欠陥の密度 0.03 nm^{-2} 程度である。また、格子間 Ti 原子による O_2 の解離で形成される O_a 原子の密度は、 0.1 nm^{-2} 程度である。 H_2O 分子の解離以外の過程では、形成される OH_t 基は 0.9 nm^{-2} に満たない。

OOH 基は、 OH_b 基と O_2 の反応で形成される。 OOH 基の密度 0.2 nm^{-2} は (1×1) 表面に作製時から存在する OH_b 基の密度にほぼ等しく、 OOH 基は (1×1) 表面に固有の OH_b 基に由来すると考えられる。 OOH 基は、 $[110]$ 方向に先端の OH を向け、最も近い O_b 原子と水素結合を形成して安定化する⁴。最も近い 2 つの O_b 原子が H_2O 分子の解離により OH_b 基になる場合、 OOH は水素結合を形成できず、直線状の構造で表面に対して直立すると考えられる。構造変化に伴う電子状態、あるいは、物理的な高さの違いを反映して、直線状の OOH 基は水素結合を形成した OOH 基より高い点像として観察される。

$\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ 表面が高湿度環境でその構造を維持し、固液界面では水分子のネットワークが形成され、UHV 中への再導入によって水分子の脱離とともに OH_b 基、 OH_t 基、 OOH 基、 O_a 原子が生成されることを示した。これらの結果は、高湿度環境で形成される表面の化学種を UHV 中で利用できる手法で解析し得ることを示し、固液界面を理解する上で重要な知見を与える。

(1) Serrano et al. *Adv. Mater. Inter.* **2015**, 2, 1500246 1–6.

(2) Sasahara et al. *J. Vac. Sci. and Technol. B* **2010**, 28, C4C5–C4C10.

(3) Ketteler et al. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 8278–8282.

(4) Du et al. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 666–671.

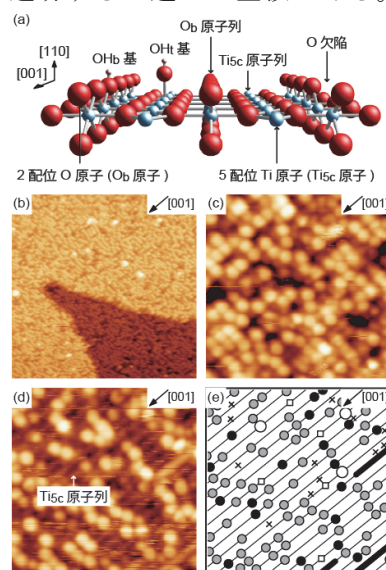


図 1 (a) $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ 表面のモデル。 OH_t 基は、UHV 中で作製時には存在しない。(b)(c) 水蒸気に 60 秒間暴露した (1×1) 表面の STM 像。(a): $40 \times 40 \text{ nm}^2$, (b): $10 \times 10 \text{ nm}^2$ 。点像の密度が低い領域の (d) STM 像 ($10 \times 10 \text{ nm}^2$) と (e) 像のモデル。試料バイアス: $+1.4 \text{ V}$ 、トンネル電流: 0.2 nA 。