

## 単結晶酸化物表面上での Ni 単原子の三次元吸着構造

○小池 祐一郎<sup>1</sup>、居島 薫<sup>2</sup>、田 旺帝<sup>3,4</sup>、藤川 敬介<sup>1</sup>、芦間 英典<sup>3,4</sup>  
朝倉 清高<sup>3</sup>、岩澤 康裕<sup>5</sup>  
北大院工<sup>1</sup>、山梨大院医工<sup>2</sup>、北大触媒セ<sup>3</sup>、CREST-JST<sup>4</sup>、東大院理<sup>5</sup>  
ike@cat.hokudai.ac.jp

**[序]** 酸化物表面上の金属種は、触媒、センサー、デバイスにおいて重要な役割を果たす。特に、金属-酸化物相互作用はこれらの性質を決定する重要なパラメータである。金属単原子と酸化物表面との相互作用は、最も基本的で且つ、金属種生成の最初の過程における相互作用である。金属単原子の吸着構造はこの相互作用を強く反映していると考えられ、酸化物単結晶表面上での金属単原子の吸着構造を理論計算によって検討する研究が行われている。しかしながら、吸着サイトが酸素アニオンなのか、金属カチオンなのかといった点も含めて計算により結果が異なることもあり、構造に関しては決定的な結論は得られていない。一方表面に蒸着された金属が通常長周期構造を持たず、回折法の適応が困難なため、実験の報告はされていない。我々は単結晶表面上に高分散した金属の三次元構造を解析することのできる偏光全反射蛍光 XAFS 法を用いて Ni 原子の $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)及び TiO<sub>2</sub>(110)上での三次元吸着構造を調べた。

**[実験]** 偏光全反射蛍光 XAFS 測定は PF-BL9A にて行った。偏光 XAFS 測定は $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)については基板垂直、平行方向の 2 方位、TiO<sub>2</sub>(110)については面内異方性を考慮して基板垂直方向と水平 2 方向([1 $\bar{1}$ 0],[001]) の計 3 方位の測定を行った。解析には REX2000(Rigaku)及び FEFF8 を用いた。

**[結果と考察]** Ni の蒸着量を変化させながら測定した結果、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)では Ni 蒸着量  $2 \times 10^{13}$  atoms/cm<sup>2</sup>、TiO<sub>2</sub>(110)では  $1 \times 10^{13}$  atoms/cm<sup>2</sup> で Ni が単原子状に高分散することが確認された。このスペクトルに対して FEFF による三次元吸着構造解析を行った結果、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)では Fig.1 のように酸素の three-hold hollow site に吸着していることが分かった。<sup>1</sup>一方 TiO<sub>2</sub>(110)では吸着サイトはテラス上には存在せず、Fig.2 のようにステップ端に吸着していることが分かった。<sup>2</sup> 二つの表面における結果を比較すると、吸着サイトがテラス、ステップという相違点はあるが、両者とも吸着サイトは基板のバルク結晶構造を考えたときの次のカチオン(Al<sup>3+</sup>,Ti<sup>4+</sup>)サイトに相当した。すなわち、Ni 単原子は表面に露出することでカチオンとの結合の切れた酸素のダングリグボンドと方向性を持って強く相互作用しており、その結合は共有結合性であると考えられる。

1 K. Ijima et al., *Chem.Phys.Lett.* 384(2004)134

2 Y. Koike et al, *Chem.Phys.Lett.* inpress

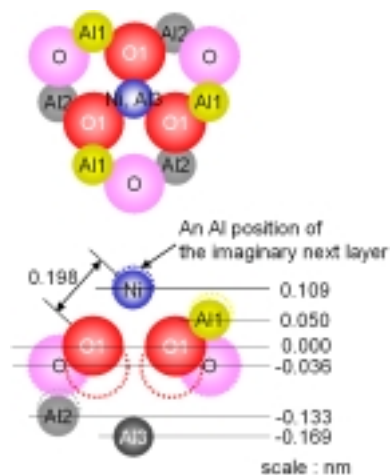


Fig.1 The adsorption site and structure of Ni atoms on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)

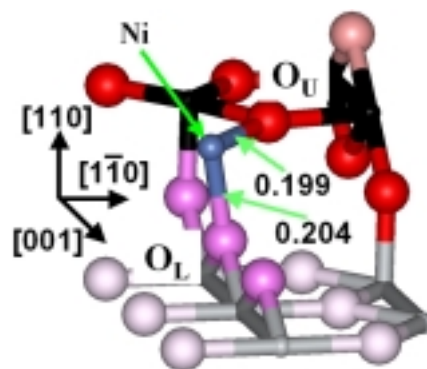


Fig.2 The adsorption site and structure of Ni atoms on TiO<sub>2</sub>(110)