

## 無水酢酸で修飾した TiO<sub>2</sub>(110) 表面における Cu 種の構造

田 旺帝<sup>1</sup>・小池 祐一郎<sup>4</sup>・芦間 英典<sup>3</sup>・木下 久美子<sup>2</sup>・居島 薫<sup>5</sup>・藤川 敬介<sup>2</sup>・鈴木 秀士<sup>2</sup>・野村 昌治<sup>4</sup>・岩澤 康裕<sup>6</sup>・朝倉 清高<sup>2</sup>

国際基督教大学<sup>1</sup>・北大触媒セ<sup>2</sup>・CREST-JST<sup>3</sup>・IMSS-KEK-PF<sup>4</sup>・山梨大<sup>5</sup>・東大院理<sup>6</sup>  
[wchun@icu.ac.jp](mailto:wchun@icu.ac.jp)

実触媒の一つである担持金属触媒において、金属種（活性種）を酸化物表面（担体）にいかにか高分散させるかは重要な課題の一つである。これまで、我々は表面構造が規定された単結晶酸化物表面を担体とし、その表面上に高分散された金属種の発現原理について、XPS、LEED などの従来の表面分析手法に加え、独自に開発した偏光全反射蛍光 XAFS (PTRF-XAFS) 法により基礎的知見を得る研究を行ってきた<sup>123)</sup>。その結果、酸化物表面に金属種を高分散させる基礎的原理として、①担体と金属種との結合要因は、金属と表面アニオンであり、②金属-酸素結合が 1 本である場合、金属種の表面拡散は抑制できないことを明らかにした。

そこで、我々はこれらの指導原理を用いて、酸化物表面と相互作用が弱い場合、大きな微粒子として成長してしまうことが STM により知られている Cu 種<sup>45)</sup>を単原子状に分散させる試みを行った。特に、②の原理、すなわち表面との結合の数を増やし、拡散を抑えることで、凝集を防ぐ方法として、我々は、Cu と強い結合を持つことが期待される有機分子で表面を修飾し、その修飾表面と金属種とを反応させるという表面修飾法により、単原子状の Cu 種の生成に挑戦した。

一方、TiO<sub>2</sub>(110)表面はギ酸、酢酸などのカルボン酸を安定に吸着させ、その構造は規整構造を示す<sup>678910)</sup>ことが知られている。そこで、我々は、様々なカルボン酸の中でも、Cu と結合しうる配位子をもつチオフェンカルボン酸(TCA)で修飾した TiO<sub>2</sub>(110)表面と金属蒸着法により導入した Cu とを反応させることで、Cu 種を単原子状で高分散させることに成功した<sup>11)</sup>。一方、比較として S のように金属種と結合しうる置換基を有しない有機分子、すなわち、酢酸、無水酢酸、安息香酸により修飾した表面で、表面 Cu 種の結合様式を PTRF-XAFS 法により検討した。その結果、予想通り、Cu と直接結合を作る配位子を有しない酢酸、安息香酸修飾した表面では Cu が凝集した。しかしながら、無水酢酸で修飾した TiO<sub>2</sub>(110)表面では、Cu は凝集せず単原子状で高分散していることを見出した。本シンポジウムではこの無水酢酸で修飾した TiO<sub>2</sub>(110)表面における Cu 種の構造について得られた PTRF-XAFS の結果<sup>12)</sup>を紹介する。

### Reference

- 1) Y. Koike, et al., *Chem. Phys. Lett.*, **421**(2006)27.
- 2) K. Ijima, et al., *Chem. Phys. Lett.*, **384** (2004)134.
- 3) Y. Tanizawa, et al., *J. Phys. Chem. B*, **107**(2003) 12917.
- 4) U. Diebold, et al., *Phys. Rev. B* **47**, 3868 (1993).
- 5) J. Zhou, et al., *Surf. Sci.* **562**,113 (2004).
- 6) Q. Guo, et al., *J. Chem. Phys.* **106**, 2924 (1997).
- 7) A. Gutierrez-Sosa, et al., *Surf. Sci.* **471**, 163(2001).
- 8) B.E. Hayden, et al., *J. Phys. Chem. B* **103**, 203 (1999).
- 9) M.A. Henderson, et al., *J. Phys. Chem. B* **101**, 221 (1997).
- 10) H. Onishi, et al., *J. Phys. Chem.***100**, 9582(1996).
- 11) W.-J. Chun, et al., *Chem.Phys.Lett.*, **433**(2007)345.
- 12) W.-J. Chun, et al., *Chem.Phys.Lett.*, **in press** (2009).