

偏光全反射蛍光 XAFS 法による TiO_2 単結晶表面上の Au サブナノクラスターの構造解析

Polarization-dependent Total Reflection Fluorescence (PTRF) XAFS Study of the Sub-nanometer Sized Au Cluster Deposited on $\text{TiO}_2(110)$ Single Crystal Surface

高草木達¹、宮崎晃太郎²、和田敬広²、野島大孝²、角山寛規¹、佃 達哉¹、
田旺帝³、野村昌治⁴、朝倉清高¹

1 北大 CRC、2 北大院工、3 ICU、4 KEK PF

【緒言】金は酸化物担体上に 10 nm 以下のナノクラスターとして担持することで、低温 CO 酸化反応等に高い触媒活性を示し、また顕著なサイズ依存を示すことが知られている。サイズ依存性を厳密に明らかにするには、種々のサイズの金ナノクラスターを極めて粒径分布の小さな状態で十分な量担持し、構造の精密評価と触媒活性との相関を明らかにすることが重要である。今回、サイズの規定された $[\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_2]\text{Cl}$ を、溶液プロセスによる表面反応により $\text{TiO}_2(110)$ 表面上に固定化することでモデル触媒の精密作成を試み、担持後のクラスター構造を偏光全反射蛍光 (PTRF) XAFS 法により調べた。

【実験】ジクロロメタンに溶解した Au_{11} クラスタ (50 μM) を、あらかじめ *p*-メルカプト安息香酸 (*p*-MBA) で修飾した $\text{TiO}_2(110)$ 表面に浸漬し、吸着した *p*-MBA のチオール基との結合により固定化した。XAFS 測定は KEK-PF BL9A において自作の超高真空 PTRF-XAFS 測定装置を用いて行った。1 試料あたり面内 2 方位 ($[001]$ 、 $[\bar{1}10]$) 及び垂直方位 ($[110]$) の 3 方位を測定した。

【結果及び考察】 Au_{11} クラスタを固定化したモデル触媒において、3 方位の EXAFS スペクトルを比較したところ、偏光依存性は見られなかった。このことから Au クラスタは、対称性の高い球形に近い形状で基板に固定化されていると考えられる。また担持量によるスペクトルの変化は観察されず、均一な構造を有していることが示唆される。さらに図 1 に示したように、表面固定した Au_{11} クラスタのスペクトルと粉末のスペクトルを比較すると、振幅はほぼ変わらないことからクラスタサイズは保持される一方、EXAFS 振動の周期が短いことから Au-Au の平均結合距離は長くなることが分かった。詳細なクラスタの構造情報を得るため、FEFF を用いたシミュレーションを行った。

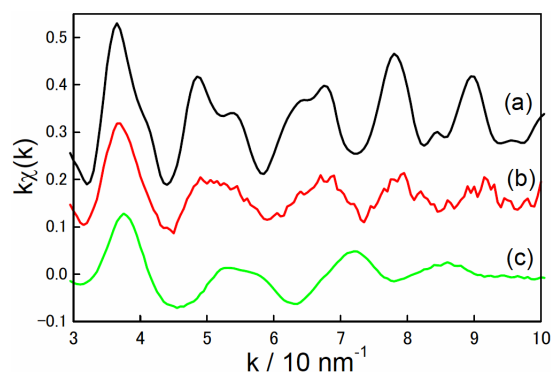


図 1 (a) Au foil、(b) $\text{TiO}_2(110)$ 上に固定化した Au_{11} クラスタ、(c) Au_{11} クラスタ粉末の EXAFS スペクトル。