

含窒素カルボン酸化合物で前修飾された TiO₂(110)表面上の Cu 原子分散の構造解析

(北大院工¹・北海道大学触媒科学研究所²) ○金 チョロン¹・魯 邦¹・中村 優斗¹・脇坂 祐輝²・高草木 達^{1,2}・朝倉 清高^{1,2}

Structure of Cu atomic dispersion on the TiO₂(110) surface premodified with a nitrogen-containing carboxylic acid compound (¹Graduate School of Engineering, Hokkaido University, ²ICAT, Hokkaido University) ○Cho Rong Kim,¹ Bang Lu,¹ Yuto Nakamura,¹ Yuki Wakisaka,² Satoru Takakusagi,^{1,2} Kiyotaka Asakura^{1,2}

Vacuum-deposited Cu atoms were atomically dispersed on an TiO₂(110) surface premodified with *o*-anthranilic acid, and their 3D structure was precisely determined by PTRF-XAFS technique. We have found that the atomic Cu species was stabilized by making chemical bonds with nitrogen of the adsorbed anthranilic acid and oxygen in the TiO₂ lattice.

Keywords : TiO₂(110); premodified surface; carboxylic acid compound; PTRF-XAFS;

【序論】酸化物表面上の金属ナノ構造の精密制御は高性能な触媒、センサー、電子デバイス等の開発に不可欠である。金属は酸化物表面上において拡散・凝集しやすいため、単原子をはじめとした 1 nm 以下のサイズの金属構造を均一に構築することは一般的に容易ではない。そこで我々は、酸化物表面との結合官能基および金属と強く相互作用する官能基の 2 種類の官能基を有する機能性分子で表面を修飾し、その後に金属を導入することで、金属種のサブナノ構造制御を試みている¹⁾。本研究では、*o*-anthranilic acid (*o*-AA)を TiO₂(110)単結晶表面に修飾することで、Cu の単原子分散化と偏光全反射蛍光 XAFS 法 (PTRF-XAFS) による三次元構造解析を試みた。

【実験】TiO₂(110)単結晶基板を 700°C で大気下アニールし、表面を原子レベルで平坦化した。この表面に *o*-AA 分子を溶液から吸着させ、その後、超高真空槽内で Cu 原子を 0.11 ML 蒸着し、Cu/*o*-AA/TiO₂(110)を作成した。TiO₂(110)表面の異方性を考慮して基板垂直方向 ([110]) と面内の垂直な 2 方向 ([001]、[1-10]) の偏光 XAFS 測定を行った。解析には REX2000 (Rigaku)、FEFF8.04 を用いた。

【結果と考察】Cu/*o*-AA/TiO₂(110)の PTRF-XAFS の 3 方位のスペクトルを比較したところ、偏光依存性が確認された。Curve fitting 解析の結果、Cu-Cu 結合は検出されず、Cu の単原子状分散を確認した。FEFF によるシミュレーションを行い、図 1 に示した 3 次元構造モデルを決定した。Cu-N、Cu-O の結合距離はそれぞれ 0.21 nm、0.19 nm であり、表面法線方向に対する角度は 61°、42°であった。*o*-AA により単原子 Cu 安定化しその精密 3 次元構造解析に成功した。

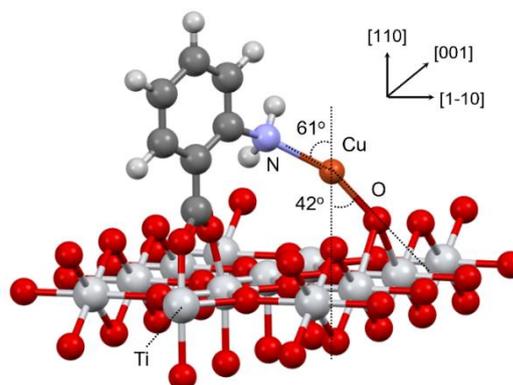


図 1. Cu/*o*-AA/TiO₂(110)の 3 次元構造モデル

1) S. Takakusagi, *et al.*, *Chem. Rec.*, **2019**, *19*, 1244-1255.