

立 S22-17

金ナノ粒子の触媒活性化機構の解明

The *d*-band structure of Au nano-clusters dependent on the size

アントン ヴィシコフスキー^a, 光原 圭^a, 中田 俊隆^a, 秋田 知樹^b, 城戸 義明^a
 Anton Visikovskiy^a, Kei Mitsuahara^a, Toshitaka Nakada^a, Tomoki Akita^b, Yoshiaki Kido^a

^a立命館大学・理工学部・物理科学科, ^b産総研関西センター

^aDepartment of Physics, Ritsumeikan University, ^bAIST Kansai Center

アモルファスカーボン上に形成した Au ナノ粒子の *d*-band 構造を光電子分光で測定解析した。クラスターサイズは、高分解能イオン散乱で決定し、光電子スペクトルの終状態効果は、Deconvolution 手法によって除去し、始状態 *d*-band のクラスターサイズ依存性を導出した。その結果、サイズが 150 atoms/cluster 以下で、*d*-band 幅は急激に減少し、*d*-band center は、急激に Fermi Level から遠ざかる変化を示した。第 1 原理計算より、これは Au-Au ボンド長の収縮に起因することが判明した。

The *d*-band structure of Au nano-clusters grown on a-C was analyzed by photoelectron spectroscopy. The cluster size was determined by high-resolution ion scattering and the size-dependent *d*-band structure was evaluated quantitatively by subtracting the contribution from the final state effect using a deconvolution treatment. The results obtained show that the *d*-band width decreases drastically and the *d*-band center also moves rapidly apart from the Fermi level for the size below 150 atoms/cluster. The first principles calculations reveal that this is attributed to Au-Au bond contraction.

Keywords: Au nano-clusters, *d*-band structure, ion scattering, photoelectron spectroscopy,

背景と研究目的: もっとも安定な金属である金は、サイズが約 5 nm 以下の微粒子になると強い触媒活性を示すことが Haruta によって示された[1]。以後活発な研究がなされたが、その物理的機構解明は未だなされていない。これまでの研究成果より、金ナノ粒子の活性化の要因として、(1) 微粒子化に伴う、活性サイトであるコーナー、エッジ、表面の占める割合が増加するため、(2) 電子状態特に、*d*-band の構造変化 (*d*-band Model)、(3) 金担体間の電荷移動などが挙げられている。(1) は、すべてのナノ粒子に該当する一般的性質であり、特に金ナノ粒子において顕著になるというものではない。分子の解離吸着を考えると、吸着分子の外殻軌道と金属の *d*-state が混合し、Bonding と Anti-bonding States を作るが、Anti-bonding state が Fermi level の下に位置すればその軌道は占有され、状態の波動関数は反発的で、解離吸着に対して高いポテンシャル障壁をもつ。一方、Anti-bonding state が Fermi level の上に位置すれば、その軌道は占有されず、低い障壁ないし、バリアー・フリーとなる。従って、*d*-band center が Fermi level に近づくことが、解離

吸着の容易さを示すバロメータとなる。これが *d*-band Model である。本研究は、アモルファス・カーボン膜上に金ナノ粒子を形成し、光電子分光によって、*d*-band 構造のサイズ依存性を明らかにし、*d*-band Model の検証を行うことを目的とした。なお、粒子のサイズ・形状は高分解能イオン散乱によって決定した。**実験:** Au/a-C の試料は、分子線エピタキシー法によって、粒子サイズ 10 - 1500 Au/cluster の範囲で作製した。この試料を *in situ* で、光電子分光測定し解析を行った。図 1 に、50 eV の入射光で測定した UPS スペクトルを示す。試料は、0.3 ML の Au を室温で蒸着したもので、平均直径 1.8 nm、平均高さ 0.75 nm の部分球のナノ・クラスターである。生のスペクトルは、先ず Shirley 法でバックグラウンドを除去し、次いで担体の a-C の寄与を引き去り、*d*-band のプロファイルを得た。6s band の寄与は小さいので、それを無視して解析を行っている。*d*-band 幅は、*d*-band の両端の変曲点からの幅として定義した。本実験では、入射光子エネルギー 140 eV で、Au 4f 内殻準位のスペクトルも併せて測定している。金は、(111) の *c*-軸配向しているが、面内にはランダム分布し

ており、Band 分散は無視することができる。

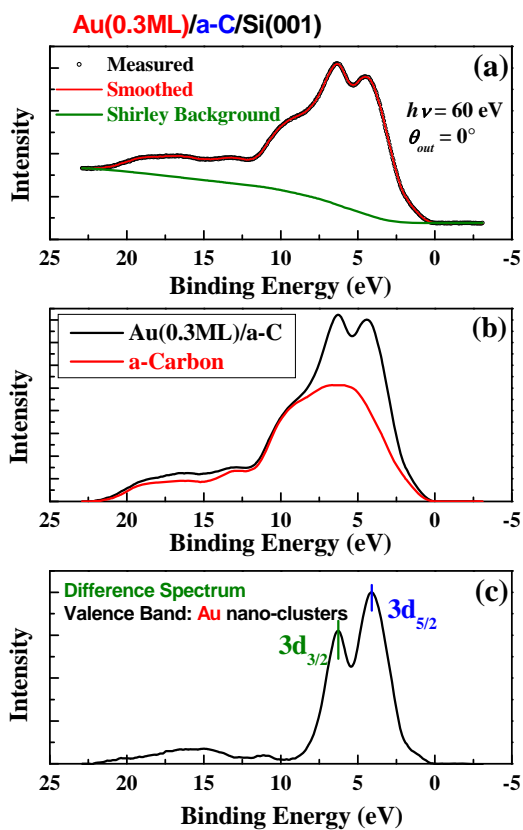


図 1. UPS スペクトルとバックグラウンド除去。

結果、および、考察： 先に述べたような方法によって、バックグラウンド等を引き去り d-band のスペクトルが得られるが、終状態効果の影響によって、スペクトルは見かけ上、高Binding Energy 側にシフトしている。これは、粒子サイズが小さいほど顕著となる。我々はこの寄与を、粒子が球形と近似し、サイズが正規分布すると仮定することで、Deconvolution手法を使って定量的に評価した。図 2 は、d-band 幅および d-band center のサイズ依存性を示している。明らかに、サイズが~150 atoms/cluster 以下で、d-band 幅は急激に減少し、d-band center は Fermi level から遠ざかる傾向を示している。d-band 幅が減少するのは、混成する波動関数の数が減少することに対応している。一方、d-band center は d-band Model によれば、サイズの減少とともに Fermi Level に近づくことが予想されたが、逆に遠ざかる結果となった。これは、サイズの減少に伴い、Au-Au ボンド長が短くなることで、d-band center が Fermi level から遠ざかることが予想される。我々は、VASP を使った第 1 原理計算より、Au 原子数 38 ケのクラ

スターに関して、それを確認した。我々の結果は、ナノ粒子の触媒活性化の機構として、d-band Model による説明は困難であることが結論される[2]。

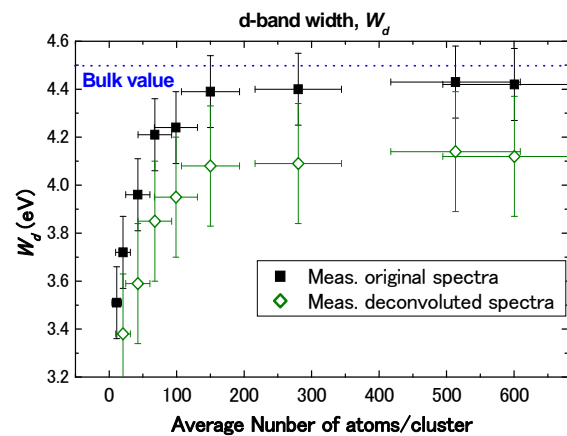


図 2 (a) d-band 幅の粒子サイズ依存性。

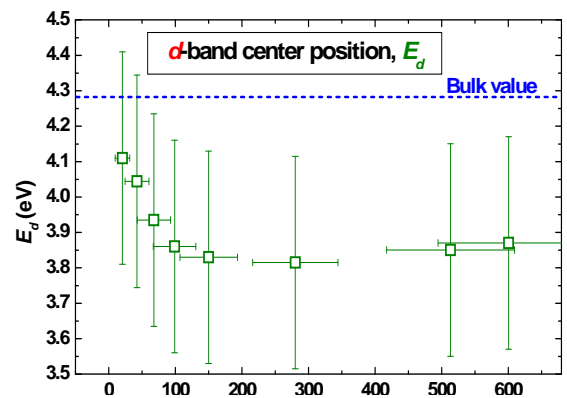


図 2 (b). d-band center の粒子サイズ依存性。

今後の予定として、Spring-8 において、Au ナノ粒子の Au-Au ボンド長のサイズ依存性を EXAFS で測定することを検討している。また、CO 酸化レートのサイズ依存性も併せて測定し、d-band 構造と Au/NiO 界面等の電荷移動効果を具体的に明らかにしたい。

参考文献

[1] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, Chem. Lett. **2**, (1987) 405.
 [2] A. Visikovskiy, H. Matsumoto, K. Mitsuhashi, T. Nakada, T. Akita, Y. Kido, Phys. Rev. B **83** (2011) 165428.