

TiO₂(110)表面上に担持した金ナノクラスタの酸化と光還元反応

(分子研) 松本健俊, 角山寛規, 渡邊一也, 佃達哉, 松本吉泰

【序】金ナノクラスタには、CO やプロパンの酸化反応に見られるように、バルク金属にはない O₂ 分子の活性化作用があり、その反応メカニズムを明らかにしようと、多くの表面化学的研究が行われてきた¹⁾。一方、窒素酸化物やオゾン、酸素原子と反応して生成する酸化されたバルク金表面も、不安定で高活性であると期待され、その反応性について基礎研究が行われてきた²⁾。最近では、金ナノクラスタの酸化表面の反応性はバルクの酸化表面に比べ、低いと考えられている³⁾。また、金ナノクラスタは、バンド間遷移とプラズモン励起に伴う光吸収があり、興味深い光触媒であるが、その反応の研究例は少ない。本研究では、液相で調製し、サイズ選択された金ナノクラスタを用いた TiO₂(110)担持 Au ナノクラスタを用いると、金ナノクラスタ表面上に生成した金酸化物が紫外光照射により容易に還元されることを見出し、そのメカニズムについて検討した。

【実験】オクタドデカンチオレート(C₁₈H₃₇S-)で保護された金ナノクラスタは、HAuCl₄、poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)、メタノールと水の混合溶液を還流した後、NaBH₄を加え、さらに、オクタドデカンチオールトルエン溶液を加え、攪拌して調製した⁴⁾。次に、ゲル浸透クロマトグラフィーにより金ナノクラスタをサイズ選別し、オクタドデカンチオレート保護Au₋₅₅クラスタを得た。金ナノクラスタは、Langmuir-Blodgett法でTiO₂(110)上に担持した後、酸素プラズマエッチングにより、保護基の除去と、クラスタ表面の酸化を行った。表面構造は走査型トンネル電子顕微鏡(STM)を、組成はX線光電子分光(XPS)を用いて、超高真空中で観察した。光源としてXeランプを用い、コールドミラーやフィルターを使用することにより、紫外光(300-550 nm)または、可視光を(420-1000 nm)をサンプル表面に照射した。

【結果と考察】XPSでC 1sのピークが十分小さくなるまで酸素プラズマエッチングを行い、モデル表面をSTMで観察した(図1)。金ナノクラスタのみかけの高さは2-5nmであり、保護基の除去に伴い、直径~1.3 nmのAu₋₅₅クラスタは凝集したことが明らかになった。この表面をXPS測定すると、金ナノクラスタ表面は酸化され、Au₂O₃が生成していることが分かった(図2(a))。

この表面に紫外光を照射すると、XPS スペクトルのAu 4fのAu(III)のピーク面積が減少し、Auのピーク面積が増加した(図2(a))。また、同時にC 1sのピーク面積が増加した(図2(b))。S 2pのピークは微小で、紫外光照射による変化もほとんど観測されなかった。STM像では、紫外光照射による明らかな構造変化は観測されなかった。

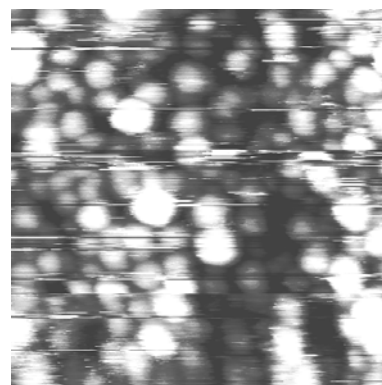


図1 酸素プラズマエッチング後のTiO₂(110)担持金ナノクラスタのSTM像(50×50 nm²)

次に、90 min の紫外光照射と O エッチングによる酸化を繰り返すと、Au 4f 及び C 1s ピーク面積変化量は次第に減少し、これらの面積変化量はほぼ比例した。このことから、紫外光照射に伴って、金ナノクラスター内部から析出する C と表面の酸化物が反応していることが推測された。

また、90 min の紫外光照射時の Au 4f のピーク面積の変化量は、サンプルを液体窒素で 190 K 以下に冷却すると、室温の時の約 1/3 に減少したことから、室温での光還元反応には、熱的励起過程が含まれていることが明らかになった。

そこで、O エッチングと H エッチングを繰り返し、金ナノクラスター表面の C をできるだけ除去し、還元した金クラスター表面に紫外光照射をする実験も行った。室温で紫外光照射すると、C が析出したが、液体窒素冷却したサンプルに紫外光照射しても、C が析出しなかった。従って、金ナノクラスター内部からの C 析出は、熱的励起過程であることが明らかになった。

液体窒素でサンプルを冷却して、紫外光を断続的に照射する際に、1 回の連続照射時間を変えても全紫外光照射時間が同じなら Au(III) のピーク面積の変化量はほぼ同じであった。それに対して、可視光を照射した場合、1 回の連続照射時間が増加するのに伴い、Au(III) の XPS ピークの面積変化量も増加した。この結果から、紫外光照射による酸化表面の光還元反応が、Au-O 結合などの電子励起によることが示唆された。

【参考文献】

- 1) C.T. Campbell, Science 306 (2004) 234.
- 2) S.M. McClure et al., J. Phys. Chem. B108 (2004), 17952.
- 3) Y. Tsunoyama et al., J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 6036.
- 4) D.C. Lim et al., Angew. Chem. Int. Ed. 45 (2006) 2413.

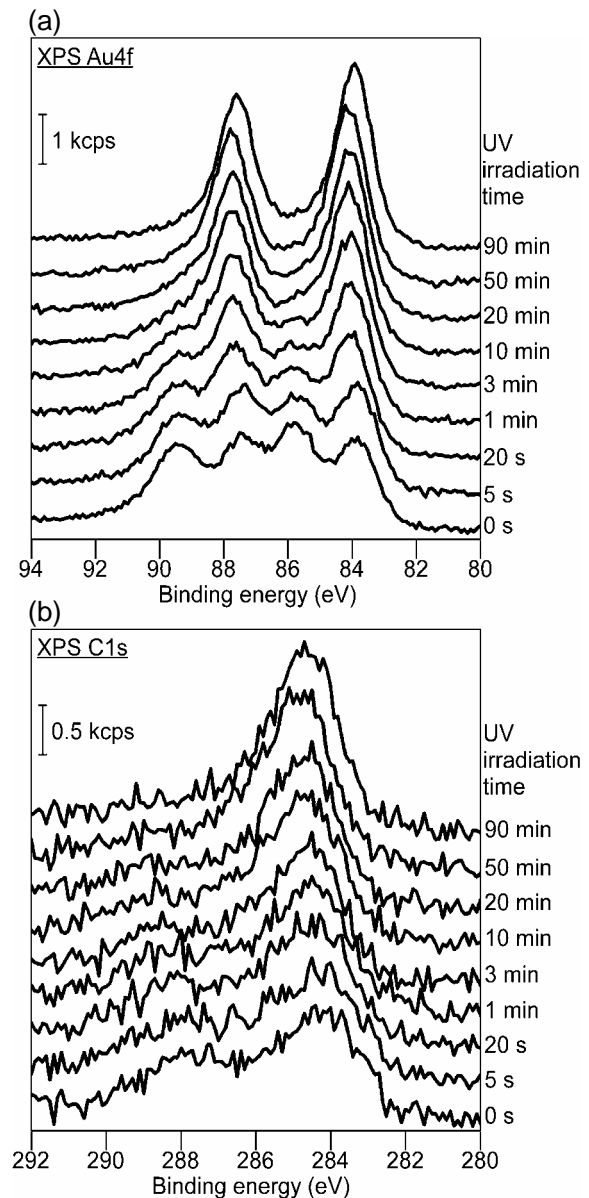


図2 紫外光照射に伴う酸化された金ナノクラスター表面の XPS スペクトルの変化. (a) Au 4f. (b) C 1s.

図2 紫外光照射に伴う酸化された金ナノクラスター表面の XPS スペクトルの変化. (a) Au 4f. (b) C 1s.