

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 13 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550001

研究課題名(和文) 金属原子数を制御した精密担持金属触媒の開発と最も活性な金属原子数・界面構造の決定

研究課題名(英文) Development of oxide-supported metal catalysts with well-defined structure and composition for determination of the number of metal atoms in the most active oxide-supported metal catalyst

研究代表者

高草木 達 (Takakusagi, Satoru)

北海道大学・触媒化学研究センター・准教授

研究者番号：30359484

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：実用上重要な酸化物担持金属触媒の特性(活性・選択性)は、金属クラスターのサイズや酸化物担体担体との相互作用に強く依存する。本研究では、単原子から10 nmまでのサイズの金クラスターを、サイズ分布の小さな状態で二酸化チタン単結晶表面へ担持するための方法論の開発を試み、担持後のクラスターに関してSTM/AFMや偏光全反射蛍光XAFS等の表面科学的手法を適用して、原子レベルの構造評価を行った。また構造と活性の相関を得るために、単結晶表面での触媒反応測定のための超高真空装置を開発した。

研究成果の概要(英文)：Catalytic properties such as activity and selectivity of oxide-supported metal catalysts strongly depend on metal cluster size and metal-support interaction. In this research project, we tried to develop a method to prepare gold clusters with a small size distribution in the range of single to 10 nm on a titanium dioxide single crystal surface by using ligand-protected gold clusters, and the structures of the deposited gold clusters were examined at the atomic level by surface science techniques such as STM/AFM and polarization dependent total-reflection fluorescence XAFS. We also developed an ultra-high vacuum equipment for measuring catalytic activity of the deposited gold clusters formed on an oxide single crystal surface.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：触媒 二酸化チタン 金クラスター 表面科学

### 1. 研究開始当初の背景

金属ナノクラスターを酸化物表面上に担持した担持金属触媒は実用上最もよく使われており、その活性の起源はクラスターサイズや酸化物担体との相互作用（新たな界面活性構造の形成や電子状態変化）が重要とされる。しかし多くの担持金属触媒において、金属クラスターのサイズがどれくらいで、酸化物上でどのような構造を形成している場合に活性が得られるのか？という基本的かつ根本的なことはほとんどわかっていない。

Au は化学的に不活性とされる金属であるが、ナノサイズ化し (10 nm 以下) ,TiO<sub>2</sub>などの金属酸化物に担持すると、CO 酸化反応等種々の触媒反応に対して高い活性を示すことが春田らにより報告されており、現在も国内外で活発に研究がなされている。サイズに顕著に依存した触媒活性のメカニズム解明のため、表面科学的手法を用いた単結晶モデル触媒のアプローチも多数行われているが、機構解明には至っておらず、従ってサイズや界面形状の最適化もなされていない。その最も大きな原因として、従来の真空蒸着法や有機金属錯体を利用する化学的気相成長法(CVD)等のドライプロセスにおいては、酸化物と Au 種の相互作用が小さく、Au 原子が拡散・凝集しやすいため、単原子をはじめとした 1 nm 以下の微小クラスターの作成やサイズ分布の制御が困難なことが挙げられる。以上のような観点から、酸化物単結晶表面上への新たな Au クラスター担持法の開発が望まれた。

### 2. 研究の目的

本研究では、溶液プロセスを用いた機能性分子や金属による表面修飾法によって、ドライプロセスでは困難であった、サイズ分布の小さい単原子~10 nm までの Au ナノクラスターを TiO<sub>2</sub> 酸化物単結晶表面上に担持することを試みた。具体的には Au 原子数の規定されたメタルソースである有機保護 Au ナノクラスターを、表面にアンカー分子（機能性分子）を介して化学的に結合させ、その後、活性化処理（配位子や保護基の除去）を行うことで、活性化金属表面の露出を検討した。活性化には熱処理がよく用いられるが、顕著な凝集が起こると予想されたため、酸素プラズマによる活性化を検討した。

### 3. 研究の方法

(1) 有機保護 Au<sub>10</sub> クラスターの表面固定化と原子レベル構造解析

TiO<sub>2</sub>(110)単結晶を機能性分子 (*p*-メルカプト安息香酸, *p*-MBA) を含む 1 mM エタノール溶液に 24 間以上浸漬することで、分子修飾を行った。続いて Au<sub>10</sub> クラスター ([Au<sub>10</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>8</sub>Cl]Cl) を含むジクロロメタン溶液に浸漬することで、クラスターの表面固定化を行った (図 1 及び図 2)。浸漬時間を変えることで、担持量を制御した。担持後のクラ

スターの構造評価は AFM と偏光全反射蛍光 EXAFS 法により行った。

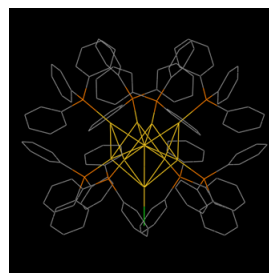


図 1. [Au<sub>10</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>8</sub>Cl]<sup>+</sup> の構造 (Z. Anorg. Allg. Chem. 624 (1998) 1207).

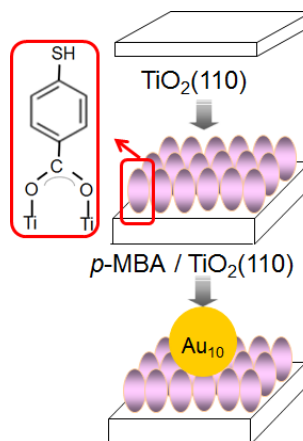


図 2. Au<sub>10</sub>/p-MBA/TiO<sub>2</sub>(110)試料の調製。

(2) 原子状分散 Au 種の調製と原子レベル構造解析

TiO<sub>2</sub> (110)単結晶を機能性分子 (*o*-メルカプト安息香酸, *o*-MBA) を含む 1 mM エタノール溶液に 24 間以上浸漬することで、分子修飾を行った。続いて Au を真空蒸着し (0.1 ML) , 偏光全反射蛍光 EXAFS 法で構造評価を行った。

(3) 有機保護 Au<sub>10</sub> クラスターと酸素プラズマによる Au ナノ粒子の形成と粒径制御

TiO<sub>2</sub> (110)単結晶上に有機保護 Au<sub>10</sub> クラスターをスピコート法により担持し (溶媒はクロロホルム) した。溶液濃度を 10~100 μM とすることで、担持量を制御した。続いて酸素プラズマ照射を行った (低圧プラズマ装置 FEMTO, Diener Electronic Inc.)。

### 4. 研究成果

(1) 有機保護 Au<sub>10</sub> クラスターの表面固定化と原子レベル構造解析

まず有機保護 Au クラスターとして、代表的な 10 核のクラスターを用い、溶液プロセスによる固定化を試みた。図 2(a) は TiO<sub>2</sub>(110) 表面の AFM 像, 図 2 (b) は *p*-MBA で修飾した TiO<sub>2</sub>(110)表面に Au<sub>10</sub> クラスターを担持したときの AFM 像である (担持量 0.3 ML)。図 2 (b) より顕著なクラスターの凝集は観察されず、表面上に均一に分散していることがわかった。

図 3 は担持した Au<sub>10</sub> クラスターの偏光全反

射蛍光 EXAFS スペクトルである。X 線の電場ベクトルが、基板表面に平行で互いに垂直な 2 方向 ( $E//[001]$ ,  $[1-10]$ ) に平行な場合と基板表面に垂直な方向に平行な場合を測定したが、顕著な偏光依存性は観察されなかったことから、異方性の小さい形状を有していると考えられる。また  $Au_{10}$  粉末とは異なるスペクトルが得られたため、表面担持によって構造変化が起こることがわかった。種々のクラスター構造モデルに対し、FEFF8.0 を用いて EXAFS スペクトルの理論シミュレーションを行い、実験スペクトルとの比較を行った。その結果、DFT 計算により構造最適化された  $Au_{10}$  構造（保護基なし。Chem.Phys.Lett. 539-540 (20012) 64 より引用）に、 $p$ -MBA の硫黄原子を配位させたモデルが、実験スペクトルを比較的良好に再現した（図 5）。 $Au_{10}$  クラスターと  $p$ -MBA のチオール基との相互作用（結合形成）によって多くの保護基が脱離し、 $Au$  クラスター骨格の構造変化が起こったと考えられる。

さて、当初、有機保護クラスターを担持後には活性化処理によって有機保護基を脱離させる必要があると考えていたが、分子修飾した  $TiO_2$  基板に担持するだけで保護基が脱離することがわかった。本調製法によって、顕著な凝集を起こさずに、 $Au_{10}$  クラスターを担持できることを見出した。

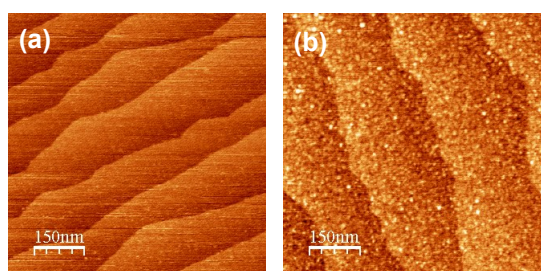


図 3. (a)  $TiO_2(110)$ , (b)  $Au_{10}/p$ -MBA/ $TiO_2(110)$  表面の AFM 像。

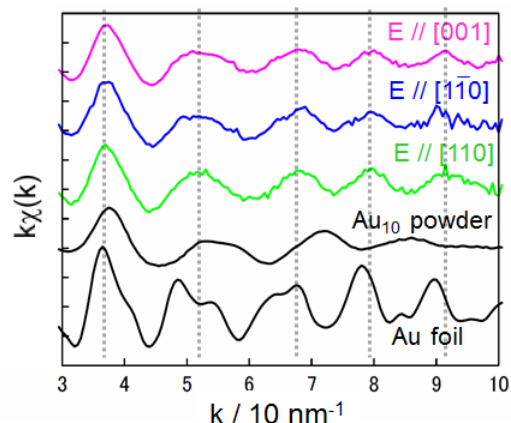


図 4.  $Au_{10}/p$ -MBA/ $TiO_2(110)$  の Au L3 edge 偏光全反射蛍光 EXAFS ( $E//[001]$ ,  $E//[1-10]$ ,  $E//[110]$ .) と、 $Au_{10}$  粉末および Au foil の透過 EXAFS スペクトル。

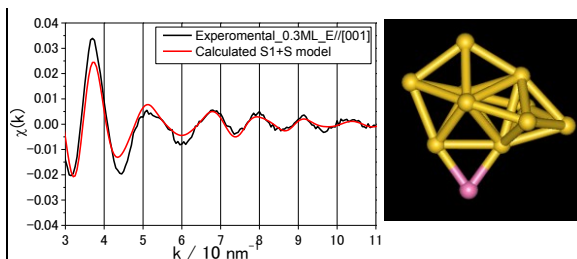


図 5. FEFF8.0 を用いた EXAFS スペクトルのシミュレーション ( $E//[001]$ )。黒線が実験スペクトル（図 4 (a)）で、赤線は右の構造モデルから計算したスペクトル。黄色い ball は金原子で、紫色の ball は硫黄原子。

## (2) 原子状分散 Au 種の調製と原子レベル構造解析

次に最も調製が難しいサイズである、単原子種の調製を試みた。(1)と同様にメルカプト安息香酸 ( $o$ -MBA) で、まず、 $TiO_2(110)$  表面を修飾し、その後 Au を真空蒸着した（担持量は 0.1 ML）。このときの偏光全反射蛍光 EXAF スペクトルを図 6 に示す。各スペクトルをカーブフィット解析した結果、Au-Au 結合は存在せず、Au-S 結合 ( $2.32 \text{ \AA}$ ) と Au-O 結合 ( $2.10 \text{ \AA}$ ) が確認された。すなわち、Au は凝集して粒子とはならず、原子状に分散された。メルカプト安息香酸が表面に存在しない場合は Au が凝集してクラスターとなることから、メルカプト安息香酸の S 原子との相互作用が凝集抑制に重要であると考えられる。Au 単原子種の詳細な 3 次元構造を決定するために、FEFF8.0 を用いた EXAFS 振動のシミュレーションを行ったところ、図 7 に示した構造モデルが実験値と最も良い一致を示した。Au は吸着した安息香酸のメルカプト基の S 原子及び  $TiO_2$  表面の格子酸素と結合して直線状の S-Au-O 構造を形成することで、凝集せずに単原子として構造安定化したと考えられる。本調製法は Cu など他の金属への適用も可能であることを確認しており、金属を高分散化するための一般的な手法として期待できる。

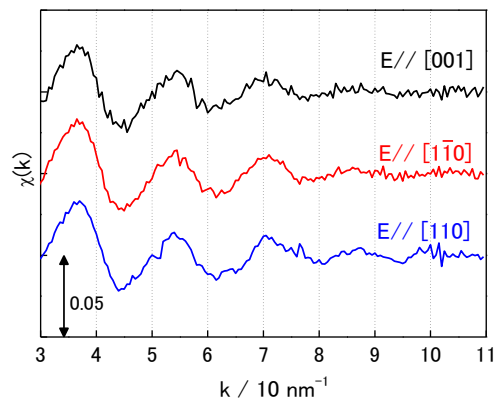


図 6.  $Au/o$ -MBA/ $TiO_2(110)$  の偏光全反射蛍光 EXAFS スペクトル。



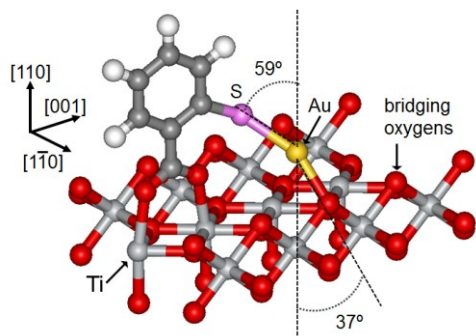


図 7. Au/ $\sigma$ -MBA/TiO<sub>2</sub>(110)の構造モデル。

(3) 有機保護 Au<sub>10</sub> クラスタと酸素プラズマによる Au ナノ粒子の形成と粒径制御

続いて、さらなるクラスターサイズ制御を目指し、有機保護 Au<sub>10</sub> クラスタと酸素プラズマ照射による制御法を検討した。

図 8 は、有機保護 Au<sub>10</sub> クラスタの溶液濃度を、(a) 10  $\mu$ M、(b) 50  $\mu$ M、(c) 100  $\mu$ M として TiO<sub>2</sub>(110) 基板の上にスピコートしたときの AFM 像である。溶液濃度 10  $\mu$ M では、TiO<sub>2</sub> 基板のテラス上に有機保護 Au<sub>10</sub> クラスタ 1 層分と同程度である高さ 1.5 nm の島状クラスタ膜が観測された。一方、溶液濃度 50  $\mu$ M・100  $\mu$ M では、TiO<sub>2</sub> 基板のステップラインが観測されず、クラスタは多層膜として担持されたと考えられる。

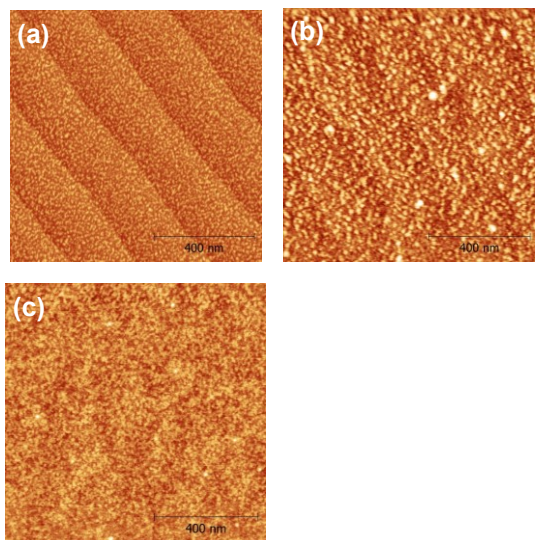


図 8. 有機保護 Au<sub>10</sub> クラスタ溶液濃度を (a) 10  $\mu$ M、(b) 50  $\mu$ M、(c) 100  $\mu$ M として TiO<sub>2</sub>(110) 基板の上にスピコートしたときの AFM 像 (1  $\mu$ m $\times$ 1  $\mu$ m)。

図 9 は、図 8 (a) ~ (c) の試料を酸素プラズマ中で 10 分間処理した後の AFM 像と粒子高さヒストグラムである。AFM 像より求めた平均粒子高さは、(a) 6.5 $\pm$ 2.0 nm、(b) 3.2 $\pm$ 1.0 nm、(c) 2.5 $\pm$ 0.9 nm であり、酸素プラズマを照射することにより、個々の粒子が表面上に均一に分散している様子が観察された。特に注目すべきことは、スピコート時の金担持量が多くなるにつれて、粒子サイズが小さくなるこ

とである。また数密度に着目すると、濃度 10  $\mu$ M の時  $9.4\times 10^9$  個/cm<sup>2</sup>、50  $\mu$ M の時  $1.2\times 10^{11}$  個/cm<sup>2</sup>、100  $\mu$ M の時  $3.0\times 10^{11}$  個/cm<sup>2</sup> となり、スピコート時の金担持量が増加すると数密度が多くなることがわかった。XPS 測定より、C1s ピークが顕著に減少したことから、有機保護 Au<sub>10</sub> クラスタの有機保護基が分解除去されたと考えられる。また、酸素プラズマ照射時間を長くすると Au 表面の酸化が進行することがわかった。従来の加熱による活性化では、担持量を増加させると平均粒子サイズは増加する。ここで観測された酸素プラズマ処理による金ナノ粒子の変化は、担持量が増えると粒子サイズが減少するという特異な現象であり、高密度かつ高分散な金ナノ粒子を調製する新しい方法と考えられる。今後スピコート時における金担持量や酸素プラズマ条件をより系統的に変化させることで、より精密なナノ粒子の粒径制御が可能な調整法へと発展すると期待される。

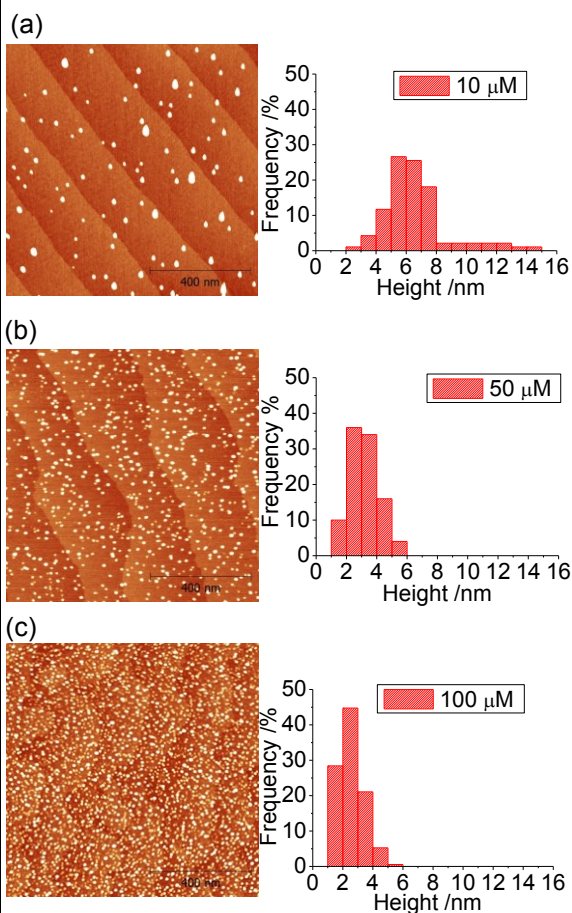


図 9. 図 8(a)~(c)の試料を酸素プラズマ処理 (酸素圧 0.50 mbar, 50 W, 10 分) 後の AFM 像 (1  $\mu$ m $\times$ 1  $\mu$ m) と粒子高さヒストグラム

以上 (1) ~ (3) の成果によって、単原子を初めとした 10 nm 程度までの Au 種や Au ナノ粒子を調製することができた。また、当初の計画では、調製した様々なサイズのナノ粒子試料に対して、触媒反応活性の評価を行う予定であったが、活性測定を行うた

めの超高真空装置の開発と立ち上げに時間を要したため、測定を終えることができなかった。今後、すべての試料に対して測定を行い、サイズと活性の相関を明らかにしていく。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 20 件)

- ① H. Tsunoyama, C. Zhang, H. Akatsuka, H. Sekiya, T. Nagase, A. Nakajime, “Development of High Ion Flux Source for Size-Selected Nanocluster Ions Based on High Power Impulse Magnetron Sputtering”, *Chemistry Letters*, **42**, 2013, 857-859, 査読有.  
DOI: 10.11246/cl.130247
  - ② S. Takakusagi, W.-J. Chun, H. Uehara, K. Asakura, Y. Iwasawa “Polarization-Dependent Total-Reflection Fluorescence X-ray Absorption Fine Structure for 3D Structural Determination and Surface Fine Tuning”, *Topics in Catalysis*, **56**, 2013, 1477-1487, 査読有.  
DOI: 10.1007/s11244-013-0134-y
  - ③ K. Asakura, S. Takakusagi, H. Ariga, W.-J. Chun, S. Suzuki, Y. Koike, H. Uehara, K. Miyazaki, Y. Iwasawa “Preparation and structure of a single Au atom on the TiO<sub>2</sub>(110) surface: control of the Au-metal oxide surface interaction”, *Faraday Discussions*, **162**, 2013, 165-177, 査読有.  
DOI: 10.1039/c2fd20131c
  - ④ W.-J. Chun, K. Miyazaki, N. Watanabe, Y. Koike, S. Takakusagi, K. Fujikawa, M. Nomura, Y. Iwasawa, K. Asakura “Au Clusters on TiO<sub>2</sub>(110) (1 × 1) and (1 × 2) Surfaces Examined by Polarization-Dependent Total Reflection Fluorescence XAFS”, *Journal of Physical Chemistry C*, **117**, 2013, 252-257, 査読有.  
DOI: 10.1021/jp308567e
  - ⑤ W.-J. Chun, K. Miyazaki, N. Watanabe, Y. Koike, S. Takakusagi, K. Fujikawa, M. Nomura, K. Asakura, “Angle resolved total reflection fluorescence XAFS and its application to Au clusters on TiO<sub>2</sub>(110)-(1x1)”, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **119**, 2011, 890-893, 査読有.  
DOI: 10.2109/jcersj2.119.890
- [学会発表] (計 18 件)
- ① Satoru Takakusagi, Hirotaka Nojima, Hiroko Ariga, Hiromitsu Uehara, Kotaro Miyazaki, Wang-Jae Chun, Yasuhiro Iwasawa, Kiyotaka Asakura, “Atomic dispersion of vacuum-deposited metals on TiO<sub>2</sub>(110) surface premodified with functional organic molecules”, The 9th International Workshop on Oxide Surfaces (IWOX IX), 2014 年 01 月 10 日, Granlibakken Conference Center (Tahoe, California).
  - ② 高草木達, 野島大孝, 宮崎晃太郎, 有賀寛子, 上原広充, 田旺帝, 岩澤康裕, 朝倉清高, “メルカプト基を有する機能性分子で修飾した酸化物表面での Au 単原子種の調製”, 日本化学会第 93 春季年会, 2013 年 03 月 24 日, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス (滋賀) .
  - ③ 高草木達, Imran Bin Abdul Rahman Mohamad Nabil, 木工淳, 上原広充, 有賀寛子, 朝倉清高, “プラズマ処理による酸化物上金粒子の高分散化”, 第 110 回触媒討論会, 2012 年 09 月 24 日, 九州大学伊都キャンパス (福岡) .
  - ④ Satoru Takakusagi, Kotaro Miyazaki, Takahiro Wada, Hirotaka Nojima, Hironori Tsunoyama, Tatsuya Tsukuda, Wang-Jae Chun, Masaharu Nomura, Kiyotaka Asakura, “Polarization Dependent Total-Reflection Fluorescence (PTRF) XAFS Study of Au<sub>10</sub> Clusters Deposited on TiO<sub>2</sub>(110) Surface”, GOLD2012, 2012 年 09 月 07 日, 京王プラザホテル (東京) .
  - ⑤ 高草木達, 長濱俊介, 宮崎晃太郎, 角山寛規, 佃達哉, 田旺帝, 野村昌治, 朝倉清高, “ウェット法によるサイズ制御した Au クラスタの TiO<sub>2</sub>(110)表面への担持と構造評価”, 第 31 回表面科学学術講演会, 2011 年 12 月 15 日, タワーホール船堀 (東京) .
- [その他]  
ホームページ等  
<http://www.cat.hokudai.ac.jp/kouzouseigy.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

高草木 達 (TAKAKUSAGI, Satoru)  
北海道大学・触媒化学研究センター・准教授  
研究者番号：30359484

### (2) 研究分担者

角山 寛規 (TSUNOYAMA, Hironori)  
慶應大学・理工学部・講師  
研究者番号：40390661

### (3) 連携研究者

朝倉 清高 (ASAKURA, Kiyotaka)  
北海道大学・触媒化学研究センター・教授  
研究者番号：60175164

有賀 寛子 (ARIGA, Hiroko)  
北海道大学・触媒化学研究センター・助教  
研究者番号：90570911