

平成 21 年 3 月 31 日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2007～2008

課題番号：19750018

研究課題名 (和文)

ナノクラスター化によって創出される金の触媒反応の起源解明

研究課題名 (英文)

Mechanism elucidations of catalytic reaction generated on gold nano-cluster

研究代表者

湊 丈俊 (MINATO Taketoshi)

東北大学・国際高等研究教育機構・助教

研究者番号：10415309

研究成果の概要：

化学的に不活性な金が、ナノサイズ化 (3 nm 程度) され、二酸化チタンなどの金属酸化物に担持された時に示す特異的な触媒活性の起源を明らかにするために、二酸化チタン担持金クラスターモデル触媒を用いて局所的電子状態と触媒活性との関連を調査した。二酸化チタン表面の性質を担う欠陥由来の電子状態について調べたところ、これまで信じられてきた酸素欠損サイトでの局在は見られず、その周りへ広く分布している事を初めて直接観察した。また、金クラスターは二酸化チタンの表面欠陥サイトに吸着し、そこで Ti 3d 電子を受け取っていること、さらに、その Ti 3d 電子の移動が、金の触媒活性発現に関わっていることを明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,200,000	0	2,200,000
2008年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	330,000	3,630,000

研究分野：物理化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：表面科学、触媒、金、ナノクラスター、二酸化チタン

1. 研究開始当初の背景

金 (Au) は化学的に不活性な金属であるが、2-3 nm 程度のナノクラスターを二酸化チタンなどの金属酸化物に担持すると、一酸化炭素の酸化反応などの触媒反応に対して突如として高い触媒活性を示すことが知られている。世界中でこの触媒活性発現機構を明らかにするために研究が行われているが、その

発現機構は明らかではない。

2. 研究の目的

化学的に不活性な物質である Au が、ナノサイズ化され、二酸化チタンなどに担持されることによって生じる触媒活性の起源を、表面科学的な実験手法 (走査トンネル顕微鏡 (STM)、光電子分光法

(PES)、触媒活性試験など)と、理論計算(密度汎関数法など)を用いて、調べることを目的とする。

3. 研究の方法

これまで不明であった Au の触媒活性発現機構を明らかにするために、原子レベルでの物性観測が可能な表面科学的な実験手法

(走査トンネル顕微鏡 (STM)、光電子分光法 (PES)、触媒活性試験など)と、理論計算(密度汎関数法など)を組み合わせた。申請者は、Au クラスタと担体との相互作用についてこれまで調べてきたが、その相互作用の Au クラスタサイズの変化に伴う変化、および相互作用の変化が触媒作用に与える影響を明らかにする。

4. 研究成果

(1) 二酸化チタンの欠陥由来の電子状態の空間分布

金の触媒作用において最も良い担体効果を示す二酸化チタンの局所的な電子状態について、原子レベルで調べた。特に、表面の状態を支配する表面欠陥由来の電子状態の空間分布について STM、STS などを用いて直接観察したところ、これまで信じられてきた欠陥付近での電子の局在は見られず、その周りの 5 配位 Ti への広い分布が明らかとなった(図 1)。さらに、密度汎関数 (DFT) 計算の結果(ピッツバーグ大学との共同研究)から、酸素欠損導入によって引き起こされた局所的な構造歪みによって、この欠陥由来の電子状態の特異的な空間分布が生じたことが分かった。こういった欠陥導入による局所的な構造の歪み自体は、これまでの理論的な研究からも予測されていたが、それに伴う電子状態の空間分布の変化を実験、理論の両面から初めて明らかにした。

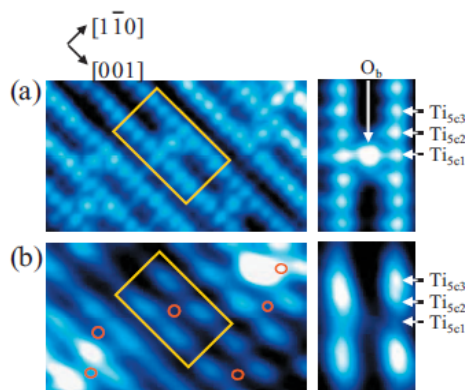


図 1. TiO_2 の電子状態の原子レベル直接観察(a) 非占有状態、(b)占有状態

(2) 金クラスターと二酸化チタンの電子的相互作用

金クラスターと二酸化チタン表面の電子的な相互作用について、光電子分光法 (PES) と STM を用いて研究した。二酸化チタン上の金クラスターの電子状態は、未だ不確定であったが、我々は、金クラスターが吸着されることによる二酸化チタン表面の電子状態の変化を観測することによって、金クラスターの電子状態を調べた。PES を用い、金が蒸着することによる二酸化チタンのバンドの歪み、欠陥由来の電子状態の変化について調べ

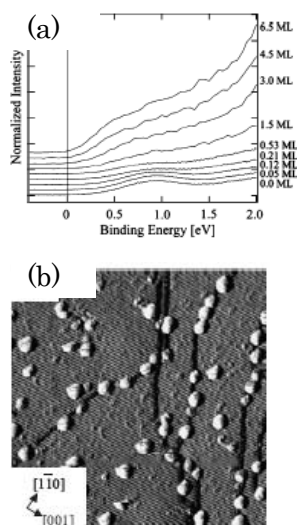


図 2. Au/TiO_2 の(a)PES スペクトル(b)STM 像

たところ、金は、二酸化チタン上でステップ、テラス上の酸素欠損などの欠陥に成長し、そこで、欠陥由来の電子を受け取り、負に電荷を帯びていることが分かった(図 2a)。さらに STM 観

察からも、金クラスターが欠陥サイトに成長することが確認された (図 2b)。

(3) 金ナノクラスターの触媒作用の起源

二酸化チタン上の金クラスターの CO 酸化反応に対する触媒作用を調べ、欠陥由来の電子移動の触媒作用への効果について検討した。金クラスターの触媒活性は、約 3.2nm で最大となり、そのサイズよりも小さな、あるいは大きな金クラスターでは触媒活性が低下した (図 3)。

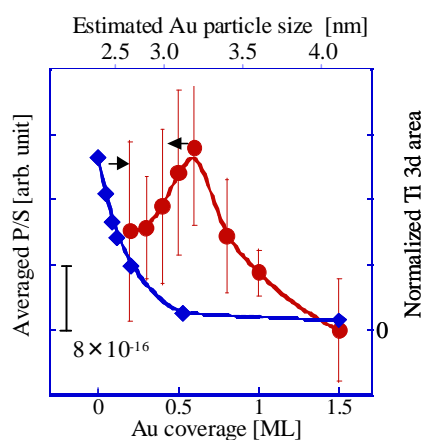


図 3. Au/TiO₂における電子移動量と触媒活性の関係

O₂は負に電荷を帯びた金に安定に吸着するが、COは中性、あるいは正に電荷を帯びた金に安定に吸着することが理論的な研究から予測されており、この触媒活性の変化は、クラスターサイズの変化による、クラスターの負の電荷の変化に起因すると考えられた。触媒活性が最大となるサイズでは、クラスターの負の電荷が、O₂、CO双方の吸着に対し、適切になっていると考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者に

は下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

- ① T. Minato, Y. Sainoo, Y. Kim, H. S. Kato, K.-i. Aika, *M. Kawai, J. Zhao, *H. Petek, T. Huang, W. He, B. Wang, Z. Wang, Y. Zhao, *J. Yang, and *J. G. Hou
“The Electronic Structure of Oxygen Atom Vacancy and Hydroxyl Impurity Defects on Titanium Dioxide (110) Surface”
J. Chem. Phys., 査読有, accepted (2009).
- ② S. Kajita, T. Minato, H. S. Kato, *M. Kawai and T. Nakayama
“First-principles calculations of hydrogen diffusion on rutile TiO₂(110) surfaces”
J. Chem. Phys., 査読有, **127**, 104709 1-5 (2007).

[学会発表] (計 26 件)

- ① 湊 丈俊、青木洋人、T. Wagner、繪面健、板谷謹悟
“極微電流走査トンネル顕微鏡および非接触原子間力顕微鏡による有機単結晶の構造観察”
電気化学会第 76 回大会, 2009 年 3 月 31 日, 京都府京都市 (京都大学吉田キャンパス)
- ② 吉田浩二、繪面健、葛目義陽、湊 丈俊、板谷謹悟
“金清浄表面の電気化学エッチング過程の原子レベル観察”
電気化学会第 76 回大会, 2009 年 3 月 31 日, 京都府京都市 (京都大学吉田キャンパス)
- ③ 湊 丈俊、繪面健、吉田浩二、葛目陽義、板谷謹悟
“電極表面反応の動的過程を解明する高速走査プローブ顕微鏡”
電気化学会第 76 回大会, 2009 年 3 月 30 日, 京都府京都市 (京都大学吉田キャンパス)

- ④R. Wen, H. Aoki, A. Kuzume, T. Minato, K. Itaya
“Etching process of Si(111) surface in NH_4F solution”
電気化学会第76回大会, 2009年3月29日, 京都府京都市 (京都大学吉田キャンパス)
- ⑤爲谷伊佐央、青木洋人、葛目陽義、合志憲一、湊 丈俊、佐崎元、板谷謹悟
“レーザー共焦点微分干渉顕微鏡による新たな界面構造決定法”
電気化学会第76回大会, 2009年3月29日, 京都府京都市 (京都大学吉田キャンパス)
- ⑥青木洋人、爲谷伊佐央、葛目陽義、合志憲一、湊 丈俊、佐崎元、板谷謹悟
“レーザー共焦点微分干渉顕微鏡及び原子間力顕微鏡による有機単結晶の成長過程の分子レベル観察”
電気化学会第76回大会, 2009年3月29日, 京都府京都市 (京都大学吉田キャンパス)
- ⑦湊 丈俊
“固液界面の原子・分子レベルでの解明 (依頼講演)”
東北大国際高等融合領域研究所セミナー
“表面・界面の原子レベルでの解明と応用”, 2009年3月18日, 宮城県仙台市 (東北大学)
- ⑧ T. Minato, H. Aoki, T. Wagner, S. Shiraishi, and Kingo Itaya
“Molecular Structures of Organic Single Crystals Investigated by Scanning Probe Microscopes”
WPI-AIMR March Annual Workshop 2009, 2009年3月2日, 宮城県蔵王町 (蔵王ロイヤルホテル)
- ⑨R. Wen, A. Kuzume, T. Minato, K. Itaya
“ NH_4F Etching of Ultra-flat Si (111) Surface Investigated by Laser Confocal Microscope and Scanning Probe

Microscope”
WPI-AIMR March Annual Workshop 2009, 2009年3月2日, 宮城県蔵王町 (蔵王ロイヤルホテル)

⑩湊 丈俊

“世相が求める融合研究 (依頼講演)”
国際高等融合領域研究所セミナー “融合研究とは何か”, 2009年2月25日, 宮城県仙台市 (東北大学)

⑪湊 丈俊

“固体・液体・気体・真空の融合界面が創成する極限現象 (依頼講演)”
国際高等融合領域研究所セミナー
“独創する若手研究者の融合 -表面・界面が創成する融合科学-”, 2009年1月15日, 宮城県仙台市 (東北大学)

⑫M. Ishiguro, T. Morii, T. Minato, K. Itaya and T. Okada

“The resonance properties of LC resonator circuit in the RF-STM system”, 16th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, 2008年12月12日, 静岡県賀茂郡東伊豆町 (伊豆熱川熱川ハイツ)

⑬板谷謹悟、湊 丈俊

“固液界面反応の原子・分子レベルでの解析法 (招待講演)”
JCII 界面制御による化学と電子工学の融合研究会第四回、“界面制御による化学と電子工学の融合” ~原子・分子レベルでの界面構造制御~, 2008年12月11日, 東京都神田神保町 (財団法人化学技術戦略推進機構(JCII))

⑭梶田晴司、中山隆史、湊 丈俊、加藤浩之、川合眞紀

“第一原理荷電表面計算法による TiO_2 表面の光誘起親水性メカニズム解析 (招待講演)”

第7回 水素量子アトミクス研究会プログラム, 2008年11月21日, 新潟県新潟市(新潟大学)

⑮ 湊 丈俊, 吉田浩二, 青木洋人, T. Wagner, 板谷謹悟

“電気化学走査プローブ顕微鏡を用いた固液界面反応の動的観察”

第28回表面科学学術講演会, 2008年11月13日, 東京都新宿区(早稲田大学)

⑯ 湊 丈俊

“秩序とダイナミクスが誘起する表面現象(依頼講演)”

国際高等融合領域研究所特別セミナー

“秩序とダイナミクスの融合研究“, 2008年11月5日, 宮城県仙台市(東北大学)

⑰ K. Sato, T. Sawaguchi, T. Minato and K. Itaya

“Growth of Perfect Single Crystals of Organic Semiconductors at Solid/Liquid Interface”

Pacific Rim Meeting on electrochemical and solid-state science (PRiME) 2008, 2008年10月16日, 米国ハワイ州(ヒルトンホテル)

⑱ K. Itaya, T. Minato, and A. Kuzume

“Evaluation of Atomic Processes in Electro-chemical reactions: Site-selective Anodic Dissolution of Metals and Semiconductors”

Pacific Rim Meeting on electrochemical and solid-state science (PRiME) 2008, 2008年10月16日, 米国ハワイ州(ヒルトンホテル)

⑲ T. Minato, H. Aoki, T. Wagner, K. Sato, and K. Itaya

“Molecular Structures of Organic Single Crystals Investigated by New Scanning Probe Microscopes”

Pacific Rim Meeting on electrochemical and solid-state science (PRiME) 2008, 2008年10月15日, 米国ハワイ州(ヒルトンホテル)

⑳ T. Minato, K. Yoshida, R. Mizuno, T. Morii, T. Okada, A. Kuzume and K. Itaya
“Video Rate AFM for Investigation of Dynamical Processes of Electrochemical Reactions”

Pacific Rim Meeting on electrochemical and solid-state science (PRiME) 2008, 2008年10月15日, 米国ハワイ州(ヒルトンホテル)

㉑ 湊 丈俊, 吉田浩二, 青木洋人, T. Wagner, 板谷謹悟

“超低ノイズSTMおよび高速AFMによる固液界面反応の原子・分子レベルでの解明”

平成20年度化学系学協会東北大会, 2008年10月11日, 青森県八戸市(八戸工業大学)

㉒ 佐藤一弥, 湊 丈俊, 吹留博一, 板谷謹悟

“非接触原子間力顕微鏡の絶縁性表面/界面への応用”

電気化学会第75回大会, 2008年3月29-31日, 山梨県甲府市(山梨大学)

㉓ 爲谷伊佐央, 吹留博一, 湊 丈俊, 佐崎元, 板谷謹悟

“共焦点レーザー走査型微分干渉顕微鏡による新たな表面/界面構造評価法の確立”

電気化学会第75回大会, 2008年3月29-31日, 山梨県甲府市(山梨大学)

㉔ R. S. Dasanayake-Aluthge, 湊 丈俊, Md. Z. Hossain, 加藤浩之, 川合真紀

“Si(100)-2X1-H表面上のスチレン単分子列形成過程: メチル基置換および置換部位における影響”

表面・界面スペクトロスコピー2007, 2007年12月14-15日, 宮城県仙台市(東北大)

学電気通信研究所および秋保リゾートホテルクレセント)

25 R. S. Dasanayake-Aluthge, 湊 丈俊, Md. Z. Hossain, 加藤浩之, 川合真紀

“水素終端 Si(001)表面上の単分子列形成過程における置換基の影響”

分子科学討論会 2007 仙台、仙台、9 月 (2007)

26 Minato T., Zhao J., Sainoo Y., Kim Y., Kato H.S., Susaki T., Shiraki S., Aika K.-i., Yang J., Petek H., and Kawai M., “*Electronic structure of titanium dioxide surfaces and its interactions with gold nano clusters*”, 17th International Vacuum Congress, Stockholm, Sweden, Jul. (2007).

[その他]

ホームページ等

http://www.iiare.tohoku.ac.jp/index_j.html

<http://www.che.tohoku.ac.jp/~atom/nihontop.html>

<http://www.riken.go.jp/lab-www/surf-chem/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

湊 丈俊 (MINATO Taketoshi)

東北大学・国際高等研究教育機構・助教
研究者番号：10415309

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：