

サイズ選別した貴金属ナノクラスターの 酸化物表面へのソフトランディングとその触媒作用

(慶大理工¹, JST ERATO²)

○関屋洋希¹, 小林諒太¹, 角山寛規^{1,2}, 中谷真人^{1,2}, 江口豊明^{1,2}, 中嶋敦^{1,2}

Catalytic activity of size-selected noble metal nanoclusters soft-landed on metal oxide surfaces

(Keio Univ.¹, JST ERATO²)

○Hiroki Sekiya¹, Ryota Kobayashi¹, Hironori Tsunoyama^{1,2}, Masato Nakaya^{1,2},
Toyoaki Eguchi^{1,2}, Atsushi Nakajima^{1,2}

【序】金属ナノクラスターは、その構成原子数(サイズ)によって触媒活性が著しく変化する[1]。この性質を利用して金属ナノクラスターを触媒へと展開する上では、単一サイズのナノクラスターを解離・凝集を抑制しつつ基板上に固定化し、ナノクラスターのサイズ特異的な触媒活性を引き出すことが必要である。本研究では、異なる酸化物表面上に銀ナノクラスターを蒸着し、その担持形態を比較した。その結果、自然酸化膜終端 Si(111)基板表面上ではナノクラスターの凝集が進行したのに対し、SrTiO₃(100)表面上では 11000 個/μm² 以下の蒸着量において凝集せず孤立して担持されていることが明らかとなった。さらに、SrTiO₃(100)表面上に白金ナノクラスターを担持し、その触媒活性の評価方法について検討した。

【実験】自然酸化膜終端 Si(111)基板については、市販のものを無洗浄で用いた。SrTiO₃(100)基板は、蒸着の直前に 50% HF 溶液と 40% NH₄F 溶液の混合液でエッチングすることで清浄化し、TiO₂ 面で終端して使用した[2]。具体的には、HF : NH₄F : H₂O = 3 : 7 : 10 の割合で混合したエッチング液(pH4.0)に基板を 2 分間浸漬した。銀ナノクラスターは、マグネトロンスパッタリング法によって生成した後、四重極質量選別器によって Ag₅₈⁻のみを選別して基板表面上に蒸着した。蒸着時における Ag₅₈⁻の衝突エネルギーが 0.26 eV/atom 以下になるように、基板に +5 V のバイアス電圧を印加した[3]。ナノクラスターの蒸着密度は、蒸着中に基板を固定する銅製のステージに流れるイオン電流を測定し、時間に対して積算することでイオン量を求め、10 mm 角の基板に全てのイオンが均一に蒸着されたと仮定して見積もった。作製した試料の表面を、真空中にて周波数変調原子間力顕微鏡(FM-AFM)によって観察し、観測された粒子の密度と平均高さから担持形態を評価した。平均高さは、蒸着前の表面と同様の凹凸をもつ領域を基準に、百個から数百個程度の粒子の高さを測定し、得られた高さ分布をガウス関数でフィッティングすることで求めた。

【結果と考察】図 1 は、清浄化した SrTiO₃(100)表面の AFM 像であり、0.1 nm 程度の凹凸をもつテラスが、高さ約 0.4 nm のステップを介して広がっているのが分かる。この高さは SrTiO₃単結晶の(100)面間隔に相当しており、表面が十分に清浄化できていることが確認できた。

図 2 は、Ag₅₈⁻を蒸着した SiO₂/Si(111)表面の AFM 像である。蒸着したナノクラスターと思われる

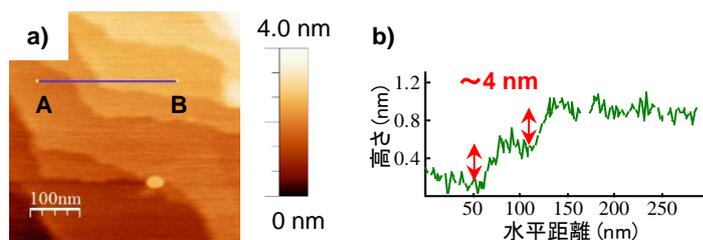


図 1(a)清浄化した SrTiO₃(100)表面の AFM 像。(b) (a)中の線分 A—B の断面プロファイル。

ドット状の粒子が孤立して多数存在しており、粒子が存在しない部分では、蒸着前と同様の凹凸(0.3 nm 程度)が観測された。

図 3 は、Ag₅₈⁻を蒸着した SrTiO₃(100)表面の AFM 像である。少ない蒸着量では、蒸着したナノクラスターと思われるドット状の粒子が列状に観測され(図 3a)、粒子が

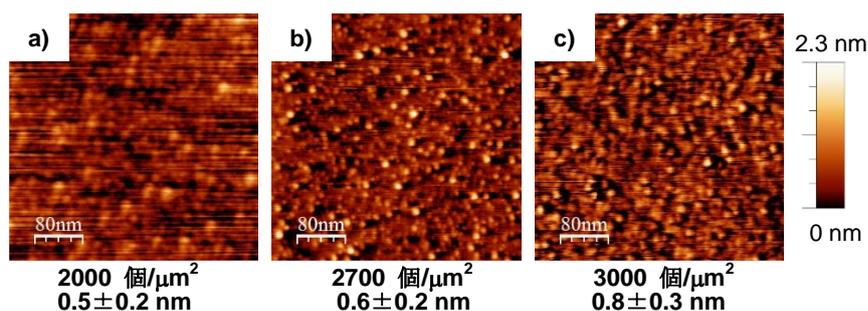


図 2 Ag_{58}^- を蒸着した $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ 表面の AFM 像。イオン量は、(a) 96 nC, (b) 160 nC, (c) 320 nC である。AFM 像の下に示した値は、観測された粒子の密度と平均高さである。

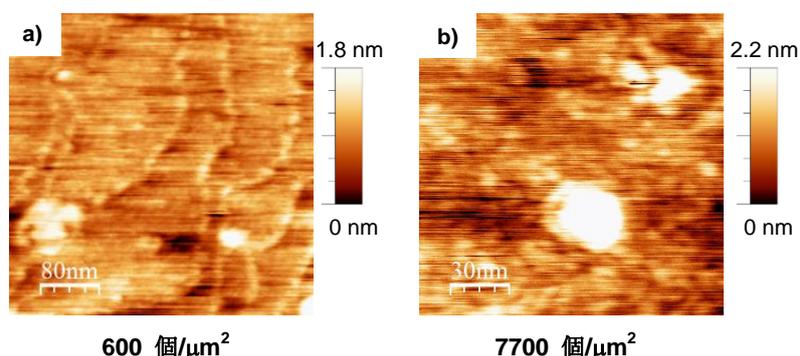


図 3 Ag_{58}^- を蒸着した $\text{SrTiO}_3(100)$ 表面の AFM 像。イオン量は、(a) 18 nC, (b) 170 nC である。AFM 像の下に示した値は、観測された粒子の密度である。

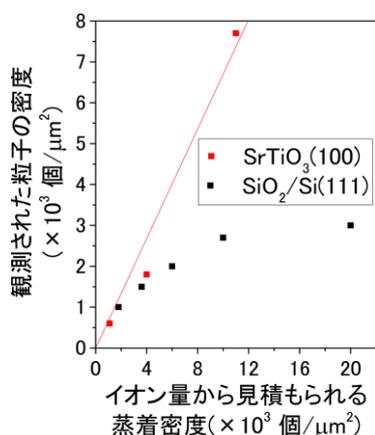


図 4 Ag_{58}^- の蒸着量と観測された粒子の密度の相関。

に基板外にイオンが散逸したこと、ならびに、クラスターの付着確率が 1 でないことが考えられる。

さらに、分散性良くナノクラスターを蒸着できる $\text{SrTiO}_3(100)$ 表面を用いて、酸化反応における金属ナノクラスターの触媒活性を評価したところ、1 時間程度の蒸着量で十分な活性評価ができるうえ、ナノクラスター由来の反応特異性が出現した。発表では、蒸着ナノクラスターの触媒活性のクラスターサイズ特異性についても、併せて議論する予定である。

【文献】 [1] U. Heiz, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 3214 (1999). [2] M. Lippmaa, *et al.*, *Mater. Sci. Eng. B* **56**, 111 (1998). [3] 関屋, 角山, 中谷, 江口, 中嶋, 第 6 回分子科学討論会, 3P-068 (2012). [4] B. Yoon, *et al.*, *Science* **307**, 403 (2005).

存在しない部分では、蒸着前と同様の凹凸 (0.1 nm 程度) が観測された。これは、表面上のステップが銀ナノクラスターの捕捉サイトとして働いていることを示唆している。

蒸着量を増すと、観測された粒子の密度が増加し、表面全体がナノクラスターで被覆されていた (図 3b)。図 4 に、 Ag_{58}^- のイオン量から算出した蒸着密度 (ρ_{dep}) と AFM で観測された粒子の密度 (ρ_{AFM}) の相関を示した。 $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ 表面上では、 ρ_{AFM} は ρ_{dep} に比例せず、 ρ_{dep} が増加するにつれ、 ρ_{AFM} の増加が徐々に緩やかになっていることがわかる。この結果は、蒸着量が増加するにつれて、 $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ 表面上の銀ナノクラスターは凝集し、島状構造を形成していくことを示唆している。また、蒸着量が増加するにつれ、粒子の平均高さが徐々に増加していることから、銀ナノクラスターは、表面を完全に被覆する前に、高さ方向に凝集するものと考えられる。

一方、 $\text{SrTiO}_3(100)$ 表面上では、 ρ_{AFM} は ρ_{dep} に比例して直線的に増加している。AFM で観測された粒子の高さも ρ_{dep} によらず一定 (0.3 nm 程度) であることから、この蒸着密度の範囲内では、銀ナノクラスターは凝集せず、孤立して担持されていると考えられる。このように $\text{SrTiO}_3(100)$ 表面においてナノクラスターの凝集が抑制される効果は、 $\text{SrTiO}_3(100)$ 表面上に多数存在する酸素欠陥 [4] に基づくものと考えられる。また、 ρ_{AFM} は ρ_{dep} の 6~7 割程度となっている理由は、クラスタービームが広がったため