

課題番号 : 2016B-E19
利用課題名 (日本語) : 清浄表面を有する白金族ナノ粒子表面上における分子吸着反応化学の光電子分光分析
Program Title (English) : XPS analysis of the adsorption reaction of the platinum group nanoparticle with the clean surface
利用者名 (日本語) : 小川智史¹⁾, 八木伸也²⁾, 塚田千恵³⁾, 國府田由紀⁴⁾
Username (English) : S. Ogawa¹⁾, S. Yagi²⁾, T. Tsukada³⁾, Y. Kouda⁴⁾
所属名 (日本語) : 1) 名古屋大学大学院工学研究科, 2) 名古屋大学未来材料・システム研究所, 3) 日本原子力研究開発機構物質科学研究センター, 4) 広島大学大学院理学研究科
Affiliation (English) : 1) Graduate School of Engineering, Nagoya University, 2) Institute of Materials and Systems for Sustainability, Nagoya University, 3) Materials Science Research Center, Japan Atomic Energy Agency, 4) Graduate School of Science, Hiroshima University
キーワード : Pd ナノ粒子, X線光電子分光法, ガス中蒸発法

1. 概要 (Summary)

Pd は触媒としてさまざまな反応系で高い活性を示し、学術的にも工業的にも広く利用されている。我々は特に Pd のナノ粒子状態 (Pd ナノ粒子) で見られる特異な水素吸蔵特性に注目し研究を行っている。Pd ナノ粒子の特異な水素吸蔵特性の起源はそのフェルミ準位近傍の電子構造に起因すると考えられており、その詳細な分析には X 線光電子分光法 (XPS) を用いることが最も有効である。本研究では、Pd ナノ粒子を HOPG 基板上に固着させ、その価電子帯電子構造を XPS によって明らかにした。ナノ粒子とバルクの価電子帯 XPS スペクトルに大きな差異は認められなかったが、ナノ粒子化による表面電子状態の増加が見られた。

2. 実験(目的,方法) (Experimental)

Pd ナノ粒子の価電子帯電子構造を XPS によって分析することを目的として、SPring-8 BL23SU 表面化学実験ステーションにおける Pd ナノ粒子の XPS 測定を行った。本研究では、分散財や界面活性剤などのない清浄な表面を有した金属ナノ粒子の作製手法として、ガス中蒸発法を用いた。この手法は希ガス中での金属の蒸発によってナノ粒子を作製する手法であり、試料作製に希ガスしか用いないため表面が汚染される恐れはない。さらに、ナノ粒子作製装置を BL23SU のロードロックチャンバーに取り付けることで、大気中での酸化の影響を排することを可能とした。本研究で作製した Pd ナノ粒子の透過型電子顕微

鏡 (TEM) 明視野像を図 1 に示す。TEM 像から、10 nm 以下の微細な Pd ナノ粒子の作製に成功したことが確認できる。

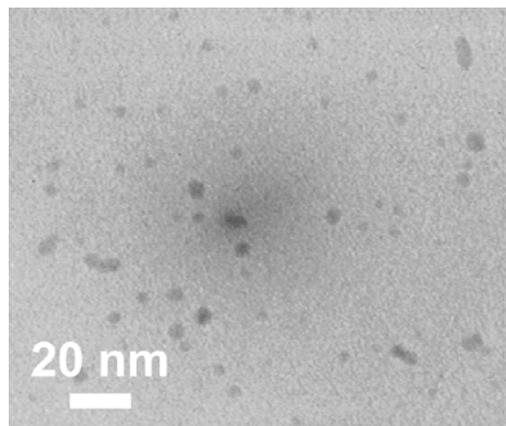


図 1. Pd ナノ粒子の TEM 明視野像

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

図 2 に $h\nu=710$ eV で得られた Pd ナノ粒子の価電子帯 XPS スペクトルを示す。比較のために測定した Pd 多結晶板 (Pd 板) のスペクトルも同様に示す。Pd ナノ粒子と Pd 板のスペクトルのそれぞれに見られる構造のエネルギー位置は非常によく似ており、A~D の 4 つの主な構造が見られる。FLAPW 法 (WIEN2k [2]) によって計算した Pd 完全結晶の価電子帯電子状態密度 (DOS) と比較すると、A、C、D のピークは計算によって得られた DOS にも見られるため、バルク由来の電子構造であると考えられる。しかし、B のピーク構造に関しては対応する構造が DOS に見られない。この構造は斜出射条件 ($\theta=20^\circ$) で得られた Pd 板のスペクトルで相対的に強く現れることから、表面近傍の電子状態に由来すると

4. その他・特記事項 (Others)

なし

いえる。 $E_{kin}=710\text{ eV}$ における Pd からの光電子の有効減衰長 (EAL [3]) は 0.93 nm であり、この値から斜出射条件での検出深さは 0.32 nm 程度と見積もられる。これは Pd 表面の第 1, 2 原子層程度に相当することから、B のピーク構造は Surface または Sub surface の電子状態を反映していると考えられる。ここで再び Pd ナノ粒子のスペクトルに注目すると、Pd 板のスペクトルと比較して A ピークに対する B ピークの相対強度が増している。このことは、Pd ナノ粒子の表面原子数割合がバルクに対して増加していることと定性的に一致している。

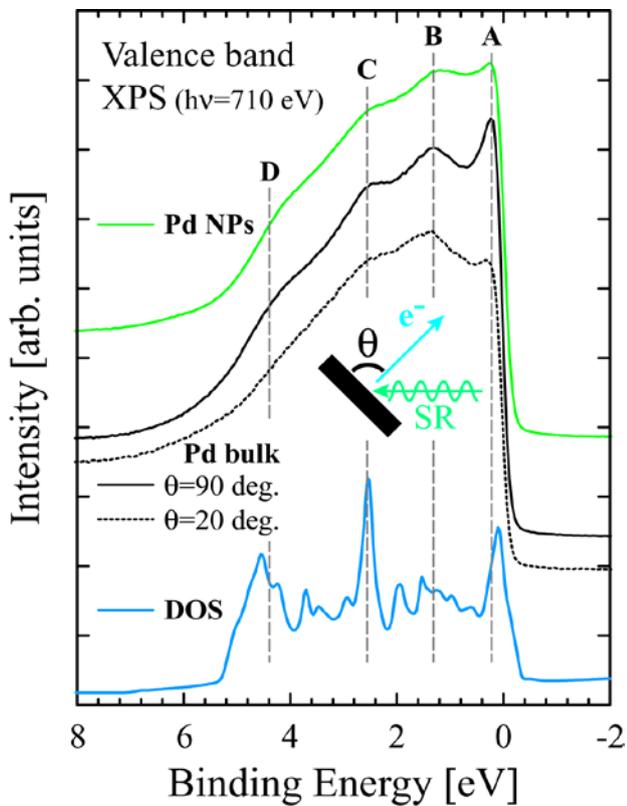


図 2. Pd ナノ粒子の価電子帯 XPS スペクトル