

酸化物上の金属粒子のエネルギーシフト

磯村典武, 堂前和彦, 広瀬美治, 木村希夫
株式会社 豊田中央研究所

〒480-11 愛知県愛知郡長久手町長湫横道 41-1

Binding Energy Shift of Metal Particles on Oxide Surfaces

Noritake Isomura, Kazuhiko Dohmae, Yoshiharu Hirose, Mareo Kimura
Toyota Central R&D Labs., inc.

41-1, Yokomichi, Nagakute, Nagakute-cho, Aichi-gun, Aichi-ken 480-11

少量の添加物を加えた酸化物中に微小な金属粒子が分散している担持貴金属触媒のような試料では、各種添加物によって金属粒子の XPS による結合エネルギーがシフトする。一般的に、金属酸化物は電気陰性度で表されるように電子を引きつける力が異なる。また、その表面は酸点・塩基点として表されるように、正や負に帯電していると言われている。よって、金属粒子・酸化物間では何らかの電子のやりとりが起こりうる可能性がある。

酸化物から金属粒子に電子が供与される場合を例にとると、その金属の結合エネルギーはエネルギー基準の取り方によって次のように異なるシフトを示すことが予想される。(1)金属の価電子帯に電子が流入するとフェルミ・レベルが増加し、フェルミ・レベルと内殻とのエネルギーの差が大きくなる。したがって、フェルミ・レベルをエネルギー基準にとったときの内殻の結合エネルギーは高結合エネルギー側にシフトする。(2)金属粒子が負に帯電することによって、酸化物の光電子ピークをエネルギー基準にとったときの金属粒子の結合エネルギーは低結合エネルギー側にシフトする。

本研究は、酸化物上の金属粒子の XPS による結合エネルギーがシフトする機構を明らかにすることを目的としている。そこで、添加物の種類を変えることによって酸化物(担体+添加物)の性質を変化させ、酸化物上の金属粒子の結合エネルギーシフトを系統的に調べた。その結果、シフト量は添加物の種類によらず、XPS による添加物濃度と相関があった。

1. 実験

電気陰性度の異なる酸化物(SrO , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , V_2O_5)上に Pd を蒸着した試料を用い、金属粒子のフェルミレベルをエネルギー基準にとった場合の結合エネルギーシフトを調べた。Pd の蒸着量は、粒径効果によるエネルギーシフトがなくなる程度の 0.8nm とした。

Pd/ γ - Al_2O_3 触媒に添加物塩を所定量加え乾燥した後、空气中 500°C で 3 時間焼成した試料を用い、酸化物をエネルギー基準にとった場合の結合エネルギーシフトを調べた。Pd および添加物の量は Al に対して原子比でそれぞれ 1.2%、8.3% である。TEM 観察より、Pd の粒径は添加物の種類によらず 5nm 程度であることを確認した。

XPS 装置は、アルバック・ファイ社製 PHI-5500MC を用いた。X 線源には非単色化 $\text{MgK}\alpha$ ($h\nu=1253.6\text{eV}$) を使用し、出力は 15kV-400W とした。この装置には直結した試料準備室が取り付けられており、ガス中での熱処理ができるようになっている。測定前には、準備室内で試料を圧力 10Torr の水素中 400°C で 30 分間加熱することによって Pd を金属状態にした。

2. 結果

5 種類の酸化物上に Pd を蒸着し、Pd のフェルミレベルをエネルギー基準にとった場合の各種酸化物に対する $\text{Pd}3d_{5/2}$ の結合エネルギーを図 1 に示す。図 1 より、酸化物の電気陰性度が異なっても $\text{Pd}3d_{5/2}$ の結合エネルギーは誤差範囲内にあり、結合エネルギーのシフトは見られなかった。

Pd/ γ - Al_2O_3 触媒において、12 種類の電気陰性度

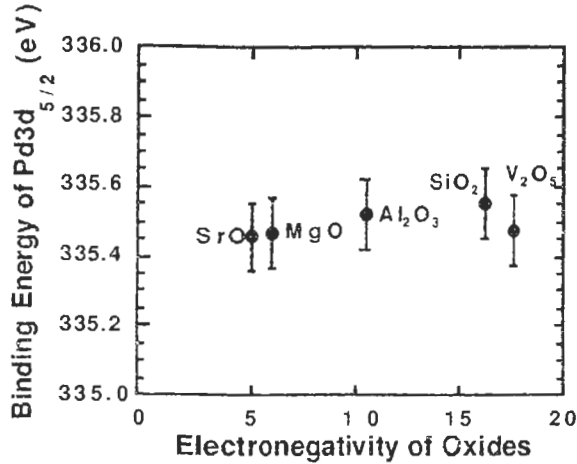


図1. 各種酸化物上に蒸着したPdにおけるフェルミレベルをエネルギー基準としたときのPd3dの結合エネルギー

の異なる添加物について γ -Al₂O₃をエネルギー基準にとった場合の各種添加物に対するPd3dの結合エネルギーシフトを図2に示す。図2より、Pd3dのシフトは電気陰性度の小さい添加物ではマイナス、大きい添加物ではプラスにシフトした。

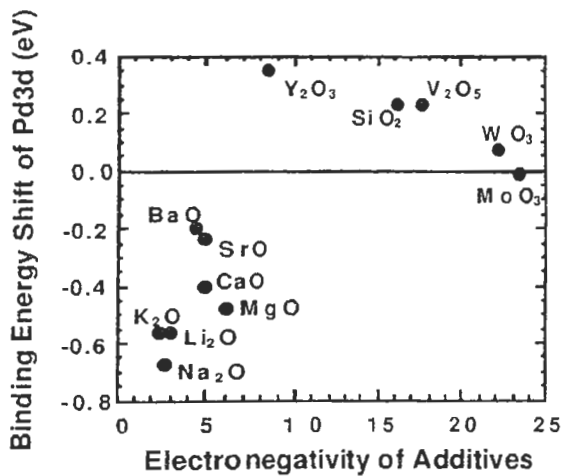


図2. 各種添加物における酸化物の光電子ピークをエネルギー基準としたときのPd3dの結合エネルギーシフト

マイナスのシフトを示した電気陰性度の小さい添加物について、XPSによる添加物濃度に対するPd3dの結合エネルギーシフトを図3に示す。図3より、Pd3dの結合エネルギーシフトは添加物の種類によらずXPSによる添加物濃度に依存していた。

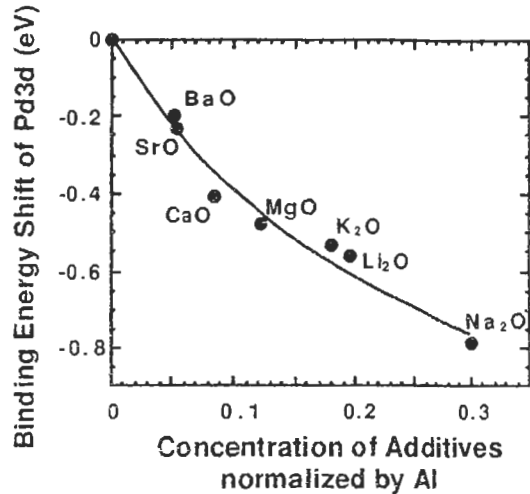


図3. XPSによる添加物濃度に対するPd3dの結合エネルギーシフト

3. 討論

Pd原子の価電子帯に1個の電子が流入したとき、フェルミレベルの変化量は約0.6eVと見積もることができる。しかし、本実験の試料のように直径5nm程度のPd粒子の場合、数千個の原子を含むために電子が1個どころか数十から百個程度流入したとしても大半のPd原子のフェルミレベルは変化しない。したがって、粒子全体として見たときのフェルミレベルはほとんど変化せず、図1のようにPd粒子のフェルミレベルをエネルギー基準としたときの結合エネルギーが変化しないことと一致する。一方、直径5nmのPd粒子に1個の電子が流入したとき、Pd粒子が負に帯電することによる金属粒子と酸化物の電位差は約0.6eVと見積もることができる。電子はせいぜい数個流入する程度と考えると、図3に見られる酸化物をエネルギー基準としたときのPdの結合エネルギーシフトは妥当な値である。

図2に示されるように、シフトの方向と電気陰性度の大小が一致するという事は、シフトの機構が一般に言われる酸化物の酸塩基性と深い関わりがあると考えられる。

図3に示されるように、マイナスのシフトを示した添加物については、シフト量が添加物の種類によらずXPSによる添加物濃度に依存していることから、添加物の性質による影響はある程度の添加量で飽和していると考えられる。