

(様式第4号)

光電子分光による PtRu 微粒子触媒の電子状態解析

Electronic structure of PtRu nanoparticle catalyst studied by photoemission spectroscopy

新井龍志, 工藤喜弘, 越谷直樹, 細井慎, 後藤習志

Ryoji Arai, Yoshihiro Kudo, Naoki Koshitani, Shizuka Hosoi, Shuji Goto

ソニー(株)先端マテリアル研究所

Advanced Materials Laboratories, Sony Corporation

1. 概要

軟 X 線光電子分光により PtRu 微粒子触媒の価電子帯スペクトルの測定を行った。イオン化断面積の光エネルギー依存性を利用することにより、Pt 5d 敏感価電子帯スペクトル、Ru 4d 敏感価電子帯スペクトルそれぞれが得られることを確認し、PtRu 微粒子触媒表面状態の電子状態解析が期待される。

We measured the valence band spectra of PtRu nanoparticle by soft X-ray photoemission spectroscopy. Using the photon energy dependence of the photoionization cross sections, both the Pt 5d sensitive spectra and Ru 4d sensitive spectra were obtained and the detailed evaluation of the surface electronic structure of PtRu nanoparticle is expected.

2. 背景と研究目的:

近年のエレクトロニクス機器の高機能化に伴う急速な消費電力増加に対して、ダイレクトメタノール燃料電池(DMFC)が新たな高エネルギー密度電源として期待されるのが、その実用化のためには負極触媒である PtRu 合金ナノ粒子の触媒活性の向上が必要となっている。PtRu 合金ナノ粒子触媒活性向上には、メタノール酸化過程で生成する CO の触媒粒子表面への強い吸着(CO 被毒)を防止することが重要であると考えられる。そこで、CO の吸着に強い影響を与えていると考えられる触媒表面電子状態を把握し、新規高活性触媒開発のための指針を得ることが求められている。

PtRu 合金のメタノール酸化は、一般的に bifunctional mechanism (Pt 上でメタノールが脱水素反応して生成した CO と、Ru 上で水から生成した OH とが反応してすることでメタノール

ルの CO₂ への酸化が起こるといもの)で説明されており、触媒表面に Pt と Ru が共存することの重要性、即ち表面組成の重要性が強調されてきているが、各表面組成に伴う電子状態変化の触媒活性への寄与は不明である。

本研究において、Pt, Ru 組成と触媒活性が明らかとなっている各種 PtRu 合金ナノ粒子を光電子分光法により測定し、Pt 5d 価電子および Ru 4d 価電子の電子状態を明らかにすることで、触媒活性と電子状態の関係を明確にし、高活性触媒開発のための指針を得ることを目的とした。

3. 実験内容:

測定試料はカーボン担持した PtRu 合金微粒子(組成比 1:1, 平均粒径 2.1nm)、カーボン担持した Pt 微粒子(平均粒径 2.7nm)、またリファレンスとして Pt 粉末および Ru 粉末を用いた。

BL12において、100eVおよび170eVの励起光による光電子分光測定を行い、主にPt 5d価電子帯およびRu 4d価電子帯からなるスペクトルを得た。Ru 4dのイオン化断面積は光エネルギー100eV付近に極小値を持つことから、100eVと170eVにおけるPt 5dとRu 4dのイオン化断面積の比率が大きく変化する。100eVでは $\frac{Pt_{5d}}{Ru_{4d}}=5$ 程度、170eVでは $\frac{Pt_{5d}}{Pt_{5d}}=0.25$ 程度となり、100eVではPt 5d敏感、170eVではRu 4d敏感なスペクトルを得ることができる。¹⁾

4. 結果、および、考察：

図1にリファレンスのPt粉末、Ru粉末の100eVおよび170eV励起光による価電子帯スペクトルを示す。スペクトルは100eV、170eVそれぞれの入射光強度で規格化している。Pt粉末は100eV励起において強度が全体的に顕著に強くなっており、Pt 5dのイオン化断面積の光エネルギー依存性を反映している。一方、Ru粉末のフェルミ面近傍状態(0~2eV)は170eV励起が強く、2~12eVの状態は100eV励起が強くなっている。このフェルミ面近傍状態はRu 4dの寄与であり、イオン化断面積の光エネルギー依存性を反映している。2~12eVの状態は主に0 2p状態の寄与と推測され、X線光電子分光からもRuの自然酸化が確認されている。理論的にも、この光エネルギー領域の0 2pのイオン化断面積はPt 5dやRu 4dと同水準で、170eVよりも100eVの方が5倍程度高くなっていることが示されている。このように励起光エネルギーを変えることにより、PtRu合金に対してPt 5d敏感とRu 4d敏感なスペクトルを得ることが可能である。

図2にPtRu合金微粒子、Pt微粒子の100eVおよび170eV励起光による価電子帯スペクトルを示す。スペクトルは100eV、170eVそれぞれの入射光強度で規格化している。Pt微粒子はPt粉末と同様に、Pt 5dイオン化断面積を反映し、100eV励起の強度が全体的に強くなっている。一方、PtRu微粒子はフェルミ面近傍状態(0~

2eV)の形状が変化しているが、強度に顕著な差異はない。また、2eV~12eVの状態は100eV励起で顕著に強くなっている。2~12eVの強度変化はPt 5d状態や0 2p状態を反映しているが、フェルミ面近傍状態の強度変化はRu 4d状態を強く反映しているため、強度の変化が小さいと推測される。また、形状も粉末Ruに類似している。以上から、PtRu合金微粒子の表面は理想的な合金状態を形成しておらず、酸化したRuがリッチになっていると推測される。

今回の実験により、最適な励起光エネルギーを選択した光電子分光測定はPtRu合金微粒子表面の電子状態評価に有効であると考えられ、今後は組成比が異なるPtRu合金微粒子の電子状態の評価に期待できる。

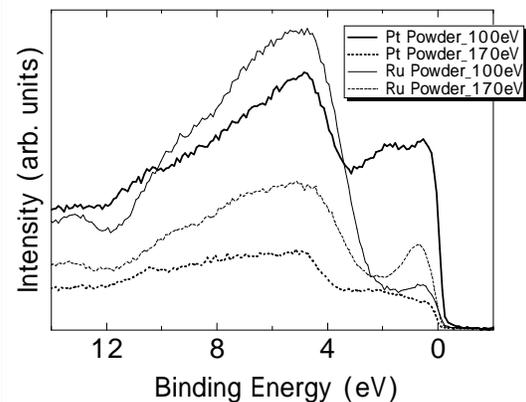


図1 Pt粉末、Ru粉末の価電子帯スペクトル

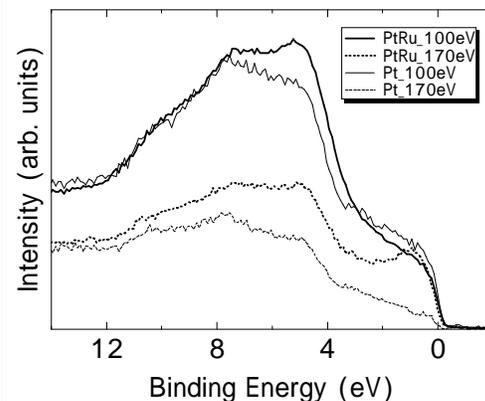


図2 PtRu合金微粒子、Pt微粒子の価電子帯スペクトル

5 . 今後の課題 :

試料の酸化、特に Ru の酸化が予想以上に強かったため、酸化を抑制するような試料準備が必要であると考えている。今後、PtRu の組成比による電子状態変化をより詳細に評価するにあたり、電子状態計算との比較評価を進めていく。

6 . 論文発表状況・特許状況

現時点で特になし。

7 . 参考文献

1) J. J. Yeh and I. Lindau, Atomic Data and Nuclear Data Tables, Vol. 32, No.1 (1985)

8 . キーワード

・光電子分光

物質に光を照射し、光電効果により真空中に放出された電子(光電子)の運動エネルギー分布を分析することによって、物質の電子状態密度を直接的に計測する手法。光電子の平均自由行程は高々数 nm 程度であることから、物質表面の評価が可能である。

