

酸化物上の金属ナノ微粒子とガス吸着

北大触媒セ 朝倉清高

序

水素は、触媒表面、電極表面に広く分布し、重要な中間体である。水素をキャラクタリゼーションする場合に、電子の数が少ないため分光学的に観測することは難しい。一般には、水素核スピンをみる NMR、核により散乱をみる中性子線や水素の結合の強さを知る振動分光など限られている¹。特に X 線では高エネルギー光子を使うので、相互作用が非常に弱く、水素を直接観測することはできない。しかし、水素の吸着に伴い、水素を吸着した金属の X 線吸収スペクトルにわずかな変化が現れる場合があり、これを利用して、水素の同定を行うことができる可能性がある。本講演において、Pt ナノ粒子に水素が吸着するとその X 線吸収端スペクトル (XANES) が変化するが、この変化に関する知見を述べ、水素吸着測定法として電気化学への応用を議論したい。

Pt L₃ edge のピークと水素吸着^{2,3,4}

図 1 に Pt ナノ粒子の Pt L₃ 吸収端を示す。吸収端直上に 2p から 5d への遷移にともなう white line が現れる。このピーク強度は一般に d 空軌道密度に関係していると言われている。このナノ粒子に水素を吸着させると、edge が高エネルギー側にシフトし、さらに、高エネルギー側にピークが生じる。二つのスペクトルの差をとると、丁度 edge から 8eV のところに Peak B が現れる。このピークについては、H と Pt との結合に基づくピークであることが DFT 計算で示されている^{5,6}。また多重散乱による計算によってもピークの出現が予想される⁷。いずれにせよ水素吸着に伴い出現したピークである。

大変興味深いことに、このピークの出現するエネルギーは水素の吸着量や担体に依存しない。さらに CO の白金微粒子のサイズや共存する CO の量に依存しない⁸。すなわち、電子状態に依存せず同じ場所に現れることを意味している。これは、水素の電子状態の分析に用いることができないということの意味する。一方、この差スペクトルに現れるピークの高さを水素の吸着量に対してプロットしたのが、図 2 である。ピークの高さと水素吸着量がほぼ比例関係にある。注目すべきことは、この直線関係は担体にも依存しないし、粒子サイズにも依存しない。すなわち、ピークの高さから、Pt 1 個あたりの水素吸着量を見積もることができることを意味している。実際に、CO と水素を共吸着させたときの吸着水素量と L₃ edge にあらわれる peak B の間には良い相関があり、しかも独立に求めた吸着水素量とも一致することがわかった。この事実から、in-situ 条件下の水素吸着量の定量法として使える方法と考えられる。

Pd ナノ粒子への吸蔵吸着水素と XANES⁹

図 3 に Pd ナノ粒子への水素吸蔵あるいは吸着に伴う L₃ 吸収端の変化を示した。Pt 同様、高エネルギー側

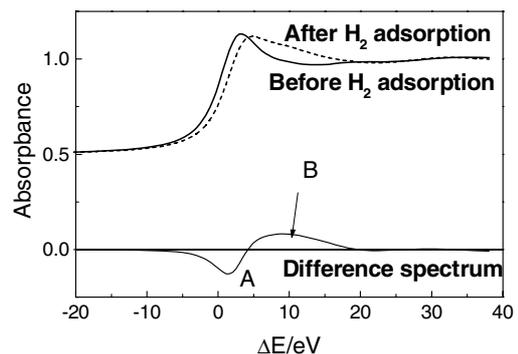


図 1 Pt の L₃ edge のスペクトル

にピークが生じる。水素共存下の場合，Pd ナノ粒子には吸蔵水素が存在するが，これを排気するとバルクの吸蔵水素がすべてなくなり，吸着水素のみになる。水素共存下のスペクトルから排気後のスペクトルを取り除いたものは，吸蔵水素に起因する変化である。また排気後のスペクトルと水素吸着前のスペクトルの差が吸着水素に伴う変化である。この両者の差スペクトルに現れるピークを吸着水素量，吸蔵水素量に対してそれぞれプロットすると，吸着水素と差スペクトルの間には，誤差が多いものの直線関係がある。吸蔵水素の場合には，吸蔵量と必ずしも良い直線関係にない。ところが，サブサーフェスにあると考えられる水素の寄与を差し引くと，今度は直線関係を与える。これから，吸蔵水素のうちサブサーフェスに存在する水素は，XANES に影響を与えないという解釈を提出した。

まとめ

Pt や Pd などの d^9 元素に対して，その L_3 edge の white line より高エネルギーに水素吸着に伴うピークが現れる。このピークの強さは吸着量に比例し，定量解析に使える可能性を示している。例えば電気化学反応中に生成する吸着水素の定量などには，有力な手法と考えられる。

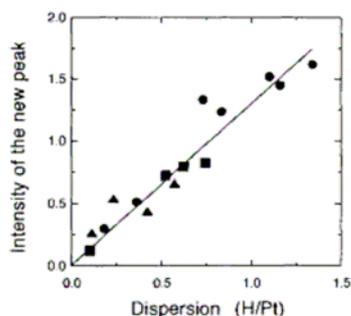


図2 Pt L_3 edge peak B と H/Pt の関係， SiO_2 (\square), Al_2O_3 (\triangle)， MgO (\circ)

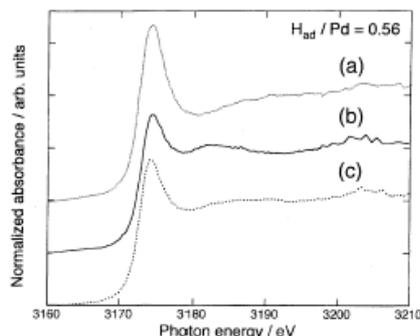


図3 Pd L_3 edge XANES (a) 還元後，(b) 水素共存下，(c) 室温排気後

- ¹ Z. Paal, and P. G. Menon, *Hydrogen effects in catalysis*. (Marcel Dekker Inc., New York, 1988).
- ² T. Kubota, Doctor Thesis, The University of Tokyo, 1998.
- ³ T. Kubota, K. Asakura, N. Ichikuni, and Y. Iwasawa, *Chem. Phys. Lett.* **256**, (4-5), 445 (1996).
- ⁴ K. Asakura, T. Kubota, N. Ichikuni, and Y. Iwasawa, in *Stud. Surf. Sci. Catal. (Proc. 11th Int. Congr. on Catal.)*, eds. Hightower, J. W.; Delgass, W. N.; Iglesia, E.; Bell, A. T., Elsevier Science B.V.: Baltimore, USA, 1996; Vol. 101, pp 911.
- ⁵ N. Watari, Doctor thesis The University of Tokyo: Tokyo, 1998; p 187.
- ⁶ N. Watari, and S. Ohnishi, *J. Chem. Phys.* **106**, 7531 (1997).
- ⁷ K. Ohtani, T. Fujikawa, T. Kubota, K. Asakura, and Y. Iwasawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, (Oct), 6504 (1997).
- ⁸ T. Kubota, K. Asakura, and Y. Iwasawa, *Catal. Lett.* **46**, 141 (1997).
- ⁹ T. Kubota, Y. Kitajima, K. Asakura, and Y. Iwasawa, *Bull. Chem. Soc. Japan* **72**, 673 (1999).