

CORRESPONDENCE (1)

SMSI (Strong Metal-Support Interaction)は Charge transfer によるのか?

福田 安生

日本鋼管(株)中央研究所
〒210 川崎市川崎区南渡田1の1

(1984年4月7日 受理)

Is SMSI (Strong Metal-Support Interaction) due to the charge transfer?

Yasuo FUKUDA

Central Research Center, Nippon Kokan 1-1
Minami Watarida, Kawasaki 210 Japan

(Received April 7, 1984)

最近、新材料の開発が方々で話題となっているが、金属微粒子もそのうちの1つであろう。微粒子は読んで字のごとく微小な粒子であり、構成原子数が少ないために固体のバルク電子状態と原子の電子状態の中間の電子状態が予想され、通常の固体バルク状態と全く異なる物性が出現する可能性がある。種々の基盤上に Au^{11} , Pd^{21} , Cu^{21} , Ni^{21} , Rh^{31} , Pt^{31} の各種サイズ微粒子を作製し、XPS, UPS で電子状態を研究した例はかなりある。

一方触媒の分野においては古くから SiO_2 , Al_2O_3 などに金属を分散担持し、水素還元後金属担持触媒として使用されて来た。近年、種々の担体を用いて担持効果を調べるうちに TiO_2 などに担持させた貴金属の吸着能が還元温度によりいじりく変化することが見出された。この理由として金属と担体間で電子移動 (Charge transfer) が起り、金属の電子状態が変化したためと説明された⁵⁾。すなわち金属と担体の間に強い相互作用 (Strong Metal-Support Interaction) が存在するという。

さて光電子分光法は原子の電子状態 (特に表面の) に敏感であることから触媒表面のキャラクタリゼーションにも手軽に利用されている。担持触媒における SMSI についても XPS を用いた研究が増加している。しかしながらその解釈には大きな問題をはらんでいるように思える。以下に問題となる XPS の結合エネルギーについて簡単にふれ、担体上の金属クラスターについての研究例を挙げる。

N 個の電子を持つ原子に $h\nu$ のエネルギーを持つ X 線を照射すると運動エネルギー E_k を持つ電子が放出される。初期状態 (N 個の電子を持つ系) と、終状

態 ($N-1$ 個の電子を持つ系) のエネルギーを E_i^N , E_f^{N-1} とすると、

$$E_k = h\nu - E_f^{N-1} + E_i^N \quad (1)$$

結合エネルギー E_B は

$$E_B = E_f^{N-1} - E_i^N \quad (2)$$

と定義されるがこれだけでは不充分である。結合エネルギーはより詳しく次式で表わせる⁶⁾。

$$E_B(j) = -\varepsilon_j - E_R(j) - \Delta E_{\text{corr}} - \Delta E_{\text{rel}} \quad (3)$$

ここで ε_j は j レベルでの電子の軌道エネルギー、 $E_R(j)$ は緩和エネルギー (relaxation energy, intra-atomic と extra-atomic relaxation があるがここでは細かい議論はしない)、 ΔE_{corr} は相関エネルギー (Correlation energy)、 ΔE_{rel} は相対論的エネルギー (relativistic energy) である。 ΔE_{corr} と ΔE_{rel} は非常に小さいので、次式のように近似出来る。

$$\Delta E_B(j) = -\varepsilon_j - E_R(j) \quad (4)$$

従ってバルク金属状態を a 、担体上の微粒子状態を b とすると測定される結合エネルギーの差 ΔE_{B^a-b} は

$$\Delta E_{B^a-b} = -(\varepsilon_j^a - \varepsilon_j^b) - \{E_R^a(j) - E_R^b(j)\} \quad (5)$$

と表わせる。(5)式を用いて担体と担持金属クラスターとの間に、(i) Charge transfer がある場合、(ii) ない場合に分けて考える。(i) では a 、と b の初期状態は異なるので $\varepsilon_j^a \neq \varepsilon_j^b$ 、すなわち結合エネルギー差は(5)式の第1, 2項の大小関係による。(ii) では $\varepsilon_j^a = \varepsilon_j^b$ であるが、 b では電子数が少ないことから $E_R^b(j)$ の値は大きい。従って、Charge transfer が起ろうが起るまいが関係なく結合エネルギーは変化する (特別な場合として $-(\varepsilon_j^a - \varepsilon_j^b) = \{E_R^a(j) - E_R^b(j)\}$ の時 0 となるが)。すなわち担体上の微粒子の結合エネルギーとバルク金属の結合エネルギーを比較しても charge transfer についての知見はえられない。

ケミカルシフトの実測例を次にあげる。

1) Pt/TiO_2 ⁵⁾, $\text{Pt}/\text{Y-ゼオライト}$ ⁷⁾。

2% Pt/TiO_2 (200°C, H_2 処理) では $\text{Pt } 4f_{7/2}$ は 1.4 eV 高エネルギー側にシフトした。これらの結果から Ti^{3+} より Pt への Charge transfer が起り SMSI を発現すると推論された。 $\text{Pt}/\text{Y-ゼオライト}$ 系でのケミカルシフトは Pt のサイズによらず +0.7 eV であった。XPS と ESR との結果を考慮すると Charge transfer は Pt 金属から担体へ起っていると結論された。

2) $\text{Ni}/\text{TiO}_2(110)$ ⁸⁾。

Fig. 1 に $\text{TiO}_2(110)$ に担持した Ni の $2p_{3/2}$ とオージェスペクトルを示す。これらのエネルギー差と次式より ΔE ((4)式における ε_j に対応する) を求めることが出来る。

$$\Delta BE = \Delta E - \Delta R + \Delta E_{\text{ben}} \quad (6)$$

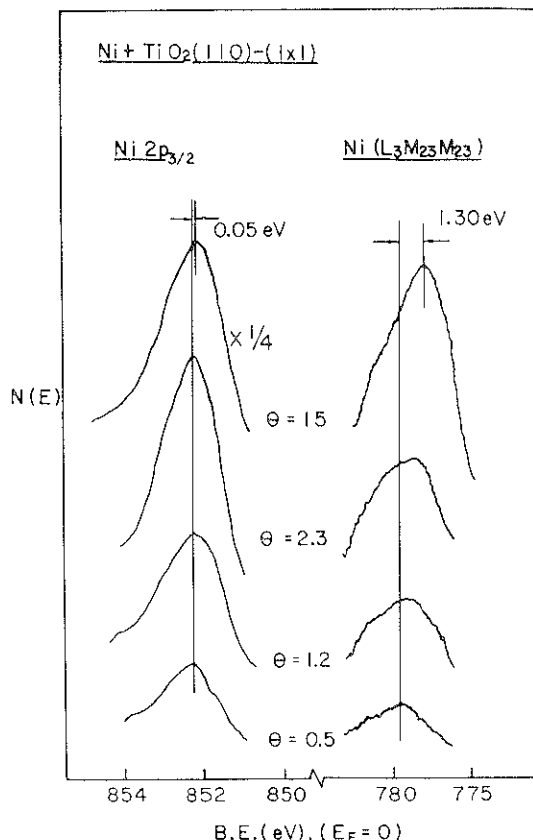


Fig. 1 The $Ni_{3/2}$ peak and the $Ni L_3 M_{2.3} M_{2.3}$ Auger peak for Ni deposited on the TiO_2 (110)-(1 $\times$ 1) surface as a function of Ni coverage⁸⁾.

$$\Delta K = -\Delta E + 3\Delta R - \Delta E_{ben} \quad (7)$$

ここで ΔE : 結合エネルギー差, ΔE : 電子軌道エネルギー差, ΔR : 緩和エネルギー差, ΔE_{ben} : バンド bending によるシフト, ΔK : 運動エネルギー差である。 $\Delta E = 0.75$ の値から担体より Ni へ1原子当たり約 0.13 個の Charge transfer が起っていると推論された。

3) Pt, Rh/ γ - Al_2O_3 , TiO_2 ⁹⁾.

Pt, Rh のクラスターサイズを各担体上で広範囲に変化させ XPS スペクトルを測定している。又 H_2 処理温度も変えて結合エネルギーを測定した。Fig. 2 にクラスターサイズ (H/M : 金属原子1個当たりの吸着水素の個数), H_2 処理温度による Rh $3d_{5/2}$ の結合エネルギー変化を示す。サイズ, 処理温度が同じ場合, 結合エネルギーは誤差範囲内でほぼ一致している。従って著者らは Rh/ TiO_2 系では Charge transfer はほとんど起っていないと結論した。

以上3例をあげた。1) では Charge transfer の方向が TiO_2 とゼオライトでは逆である。担体の相違による

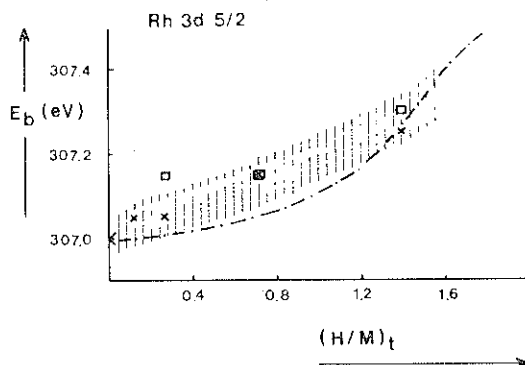


Fig. 2 Rh $3d_{5/2}$ binding energy of Rh/ TiO_2 catalysts as a function of dispersion: (x) rerduced in situ at 483 K; ($\square$) rerduced in situ at 823 K; (---) curve for Rh/ Al_2O_3 ⁹⁾.

のであろうか。2) のように ΔE と ΔE_R を分離して求めることは仮定をおけば可能であるが批判もある⁹⁾。3) では系統的に研究がなされていて大変興味深いのが単位金属当りの水素吸着量が粒子サイズに対応するのかどうか疑問が残る⁹⁾。最後に著者の素朴な疑問を記す。SMSI が発現するためには Charge transfer が必要なのであろうか? 例えば表面欠陥の減少などは考えられないのであろうか?

文 献

- 1) K. S. Liang, W. R. Salaneck, I. A. Aksay, Solid State Comm. **19** (1976) 329.
- 2) W. F. Egelhoff, Jr. G. G. Tibbetts, Phys. Rev. **B19** (1979) 5028.
- 3) T. Huizinga, H. F. J. Van't Blik, J. C. Vis, R. Prins, Surf. Sci. **135** (1983) 580.
- 4) S. J. Tauster, S. C. Fung, R. L. Garter, J. Am. Chem. Soc. **100** (1978) 170.
- 5) S. C. Fung, J. Catal., **76** (1982) 225.
- 6) D. A. Shirley "Photoemission in Solids I" edited by M. Cardona and L. Ley, Springer-Verlag, 1978.
- 7) J. C. Védrine M. Dufaux, C. Naccache, B. Imelik, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I **74** (1978) 440.
- 8) C. C. Kao, S. C. Tsai, M. K. Bahl, Y. W. Chung, Surf. Sci. **95** (1980) 1.
- 9) 吸着量は表面の電子状態のみならず表面の欠陥(点欠陥, ステップ, テラスなど)あるいは面((100), (111) など)に大きく依存することが多いので, それらを無視して吸着量から表面積や粒子サイズを決めることには疑問が残る。面により水素吸着量が異なる例として次のような文献がある。
M. El-Batanoun, M. Strongin, G. P. Williams, Phys. Rev. Lett. **46** (1981) 269.