

# カーボンナノチューブに担持した白金クラスターの電子構造の サイズ依存性

## Dependence of Electronic Structure on the Size of Pt Clusters Supported on Carbon Nanotubes

金 容兌<sup>1</sup>、大島和佳<sup>1</sup>、田嶋公夫<sup>1</sup>、Dam Hieu Chi<sup>1</sup>、金 正鎮<sup>2</sup>、池永英司<sup>2</sup>、小島雅明<sup>2</sup>、三谷忠興<sup>1</sup>  
Y.-T. Kim<sup>1</sup>, K. Ohshima<sup>1</sup>, K. Tajima<sup>1</sup>, D. H. Chi<sup>1</sup>, J. Kim<sup>2</sup>, E. Ikenaga<sup>2</sup>, M. Kobata<sup>2</sup>, T. Mitani<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 北陸先端科学技術大学院大学、<sup>2</sup> 高輝度光科学研究センター

<sup>1</sup> Japan Advanced Institute of Science and Technology, <sup>2</sup> Japan Synchrotron Radiation Research Institute

本研究では白金クラスターの電子構造のサイズ依存性について調べた。クラスターのサイズが小さくなるほどフェルミエネルギー付近の状態密度が下がることが SPring-8 の BL29XU での HX-PES 実験を通じて明らかになった。この現象は s-d mixing の変化や白金クラスターと名のチューブの間で起こる charge transfer の影響であると考えられる。

In this study, we have investigated the size dependence on the electronic structure of Pt clusters. It was revealed that the density of state (DOS) around Fermi energy of Pt clusters was decreased with the size. This phenomenon could be elucidated with the following two concepts: the change of s-d mixing or the charge transfer between Pt clusters and carbon nanotubes.

昨年度からの XRD 測定による SPring-8 ナノテクノロジー総合支援プロジェクト「チオール化カーボンナノチューブに担持された白金クラスターの熱処理による in-situ 構造変化解析」の課題研究および SPring-8 における XAFS 測定によって、図 1 に示したように、カーボンナノチューブ上に形成される単原子分散層、さらに H<sub>2</sub> ガス雰囲気中で熱処理することによって得られるサイズ制御されたクラスターの構造を明らかにすることが出来た。  
[1] また、白金クラスターの触媒活性はサイズ依存性を持ち、クラスター内部で生じる d

電子欠損の量と密接な相関があることがわかった。

金属ナノクラスターの触媒活性とサイズ

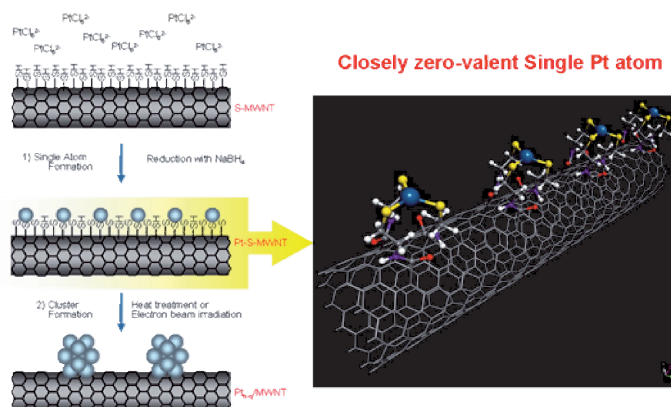


図 1 白金クラスターの形成メカニズム

効果との関連をより明確な情報を得るために、価電子帯の情報を与えるフェルミ面近傍の光電子分光スペクトルを測定する。さらに、内殻準位のシフトと幅から化学状態の変化、仕事関数の変化を求める。予備実験として、実験室レベルでの XPS と仕事関数測定を行った。白金クラスターについての XPS スペクトルにおける Pt4f ピークはバルク白金 (71.2eV) と比べサイズが大きいほどかなり高エネルギー (73.0eV) から低エネルギー方向へシフトしていることが判明している。また、図2に示したように仕事関数を測定した結果、サイズが大きくなるほど小さい仕事関数を示すことが分かった。これはサイズの変化により原子間距離、さらには s-d hybridization が変化していると考えられる。

従って、この仕事関数の変化をもっと明確にするために SPring-8、BL29XU での硬 X 線光電子分光 (HX-PES) 実験を行った。図3に示したように、クラスターのサイズが小さくなるほどフェルミエネルギー付近の状態密度が下がることが確認される。特に白金が単原子状態でナノチューブ上に分散されている Pt-S-MWNT の場合、大分違う構造を示してお

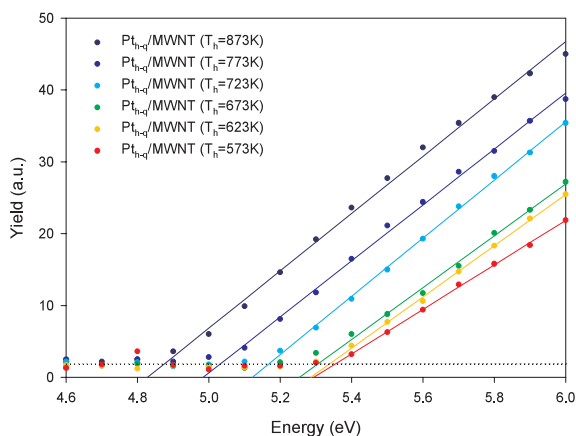


図2 白金クラスターのサイズによる仕事関数の変化

り、金属性を持たない状態にあると考えられる。しかし、白金が原子状態で存在すると、図のような形ではなく、spin-orbit coupling により分かれた二つのピークが見えるはずであるため、完全に孤立した単原子ではないことが確かめられる。これは単原子である白金が硫黄との結合していることで、新しい分子軌道を作っていると考えられる。

このような電子構造の変化の理由として次の二つの可能性が取り上げられる。一つはサイズが小さくなるほど d-band 欠損が増えることから s-d mixing の変化により d 電子が s-band へ移すことが考えられる。もう一つは白金の電子がカーボンナノチューブへの charge transfer が起こる可能性もある。この問題を正確に理解するためには現在のデータの解析だけではできず、密度汎関数を用いた第一原理計算を行うことで有意な情報を得ることができると考えられる。

[1] Y.-T. Kim, K. Ohshima, K. Higashimine, T. Uruga, M. Takata, H. Suematsu and T. Mitani, *Angew.Chem.Int.Ed.*, DOI:10.1002/anie.200501792, In Press (2005).

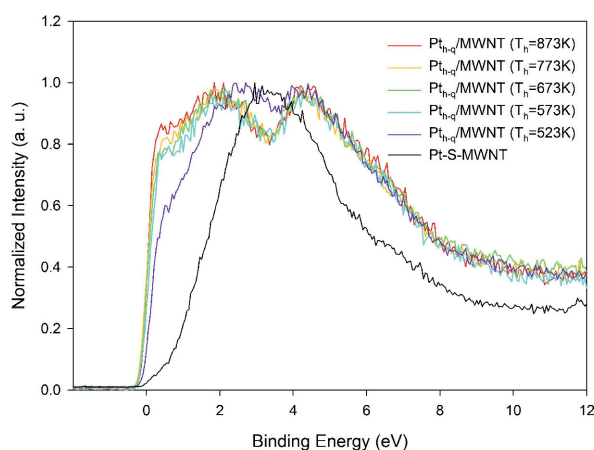


図3 フェルミエネルギー付近の状態密度