

## 実用材料をめざした複合ナノ粒子の化学状態分析

### Investigation of the chemical state of the composite nanoparticle for the practical use

小川 智史<sup>a</sup>, 水谷 剛志<sup>a</sup>, 藤本 太志<sup>b</sup>, 小川 雅裕<sup>c</sup>, 与儀 千尋<sup>c</sup>,  
太田 俊明<sup>c</sup>, 吉田 朋子<sup>d</sup>, 八木 伸也<sup>d</sup>  
Satoshi Ogawa<sup>a</sup>, Tsuyoshi Mizutani<sup>a</sup>, Taishi Fujimoto<sup>b</sup>, Chihiro Yogi<sup>c</sup>,  
Toshiaki Ohta<sup>c</sup>, Tomoko Yoshida<sup>d</sup>, Shinya Yagi<sup>d</sup>

<sup>a</sup>名古屋大学大学院工学研究科量子工学専攻, <sup>b</sup>名古屋大学工学部物理工学科,

<sup>c</sup>立命館大学 SR センター, <sup>d</sup>名古屋大学エコトピア科学研究所

<sup>a</sup>Graduate School of Engineering, Nagoya University,

<sup>b</sup>Division of Quantum Science and Energy Engineering, Nagoya University,

<sup>c</sup>The SR Center, Ritsumeikan University, <sup>d</sup>EcoTopia Science Institute, Nagoya University

ガス中蒸発法によって Mg と Pd の二元ナノ粒子を作製し、その水素ガス曝露による化学状態変化を Mg K 吸収端及び Pd L<sub>3</sub> 吸収端近傍 X 線吸収微細構造 (NEXAFS) 法によって明らかにした。Mg K-及び Pd L<sub>3</sub>-edge NEXAFS スペクトルの双方において Mg-Pd 合金相の形成が確認された。さらに水素ガスの曝露と排気を繰り返すことによって、ナノ粒子中の Mg-Pd 合金相が相分離することが明らかになった。

We have fabricated the composite nanoparticle composed of Mg and Pd by the gas evaporation method and the variation of the chemical state of Mg and Pd in the Mg-Pd nanoparticles as the cycles of the exposure to the H<sub>2</sub> gas has been investigated by means of the near Mg K- and Pd L<sub>3</sub>-edges X-ray absorption fine structure (NEXAFS) method. Both the Mg K- and Pd L<sub>3</sub>-edges NEXAFS spectra for the Mg-Pd nanoparticles have revealed the chemical state of Mg-Pd alloy and the dissociation of this alloy phase has depended upon the cycles of the exposure to the H<sub>2</sub> gas.

**Keywords:** Mg-Pd nanoparticle, Mg K- and Pd L<sub>3</sub>-edges NEXAFS, hydrogen storage material

**背景と研究目的:** マグネシウム (Mg) は数多くの水素吸蔵材料の中でも比較的軽量かつ安価な金属であり、水素と反応して Mg 水素化物 (MgH<sub>2</sub>) が生成されることで 7.6 wt% もの水素を貯蔵することが可能である。しかし、その実用においては Mg の水素化・脱水素化反応を 100 °C 以下の温度領域で実現する必要がある。これに関して、数 nm 程度の

粒径を有した Mg ナノ粒子の水素化・脱水素化が 200 °C 程度で生じることが報告された [1, 2]。更なる反応温度の低下のためには Mg ナノ粒子に触媒金属を添加することが有効であると考え、我々は高い水素分子解離活性を示すパラジウム (Pd) を添加した Mg-Pd ナノ粒子をガス中蒸発法によって作製した。本研究では Mg-Pd ナノ粒子の水素ガス曝露による化学状態変化を Mg K 吸収端及び Pd L<sub>3</sub> 吸収端近

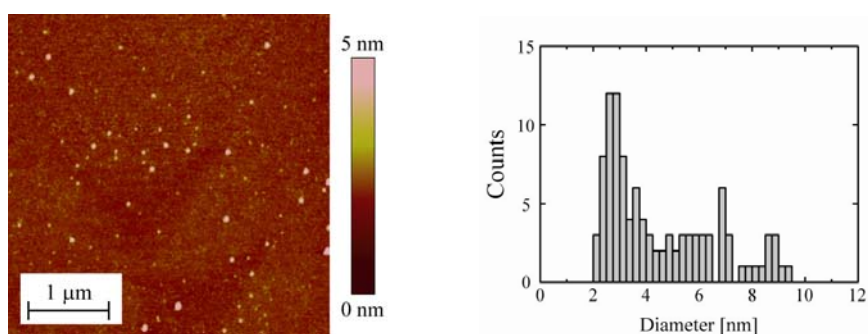
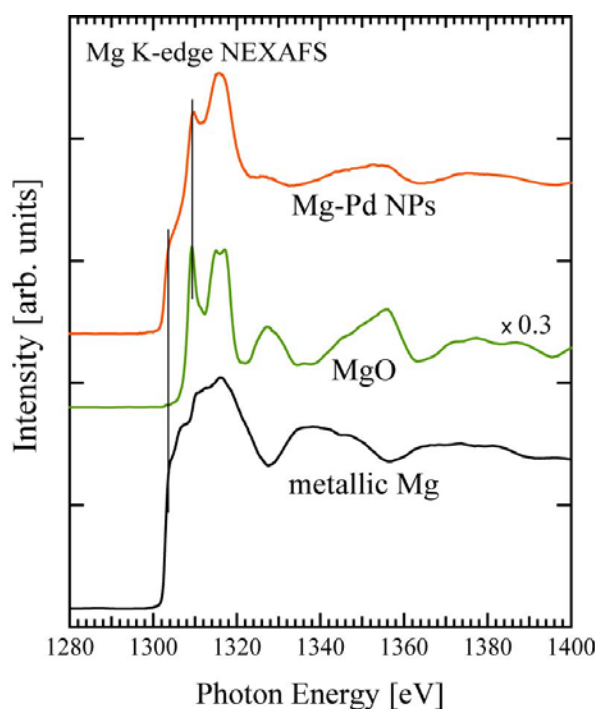


Fig. 1. AFM image and the size distribution of the Mg-Pd nanoparticles.



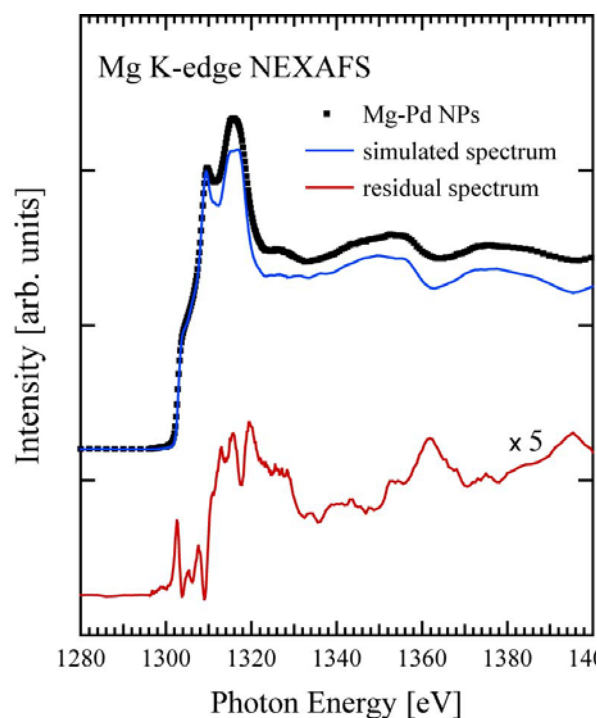
**Fig. 2.** Mg K-edge NEXAFS spectra for the Mg-Pd nanoparticles (as-fabricated), MgO and metallic Mg.

傍X線吸収微細構造 (NEXAFS) 法によって明らかにすることを目的として行った。

**実験:** Mg-Pdナノ粒子はHeを用いたガス中蒸発法[3, 4]で作製した。8.0 kPaのHe雰囲気下においてMgとPdを同時に蒸発させることでMg-Pdナノ粒子を作製し、それをSi単結晶基板に固着させることで試料を作製した。Si単結晶基板上に単分散に固着したMg-Pdナノ粒子に対して原子間力顕微鏡 (AFM) 観察を行い、AFM像における高さ方向の値をナノ粒子の粒径として評価した(Fig. 1)。その結果、Mg-Pdナノ粒子の平均粒径は4.5 nmであった。

Mg K吸収端及びPd L<sub>3</sub>吸収端におけるNEXAFS測定は立命館大学SRセンターBL-10にて行った。これまでに我々はMgナノ粒子が大気に曝されることで速やかに酸化されることを明らかにしてきた[5-7]。Mg-Pdナノ粒子に関してもMgナノ粒子と同様の大気酸化反応が予想されるため、ナノ粒子作製装置をBL-10末端装置に接続することで大気非曝露条件下 (*in-situ*条件下) でのNEXAFS測定を行った。

Mg-Pdナノ粒子試料に対する水素ガス曝露にはトランスファーベッセルを用いた[8]。水素ガス曝露前の測定を行なった後に真空中で試料をトランスファーベッセルに格納した。



**Fig. 3.** The simulation of Mg K-edge NEXAFS spectra for the Mg-Pd nanoparticles by the linear combination of the spectra for the metallic Mg (0.61) and MgO (0.14).

その後、ベッセル内を2気圧の水素ガスで満たし、5分後に真空排気するという一連の操作を1サイクルの水素ガス曝露として行なった。

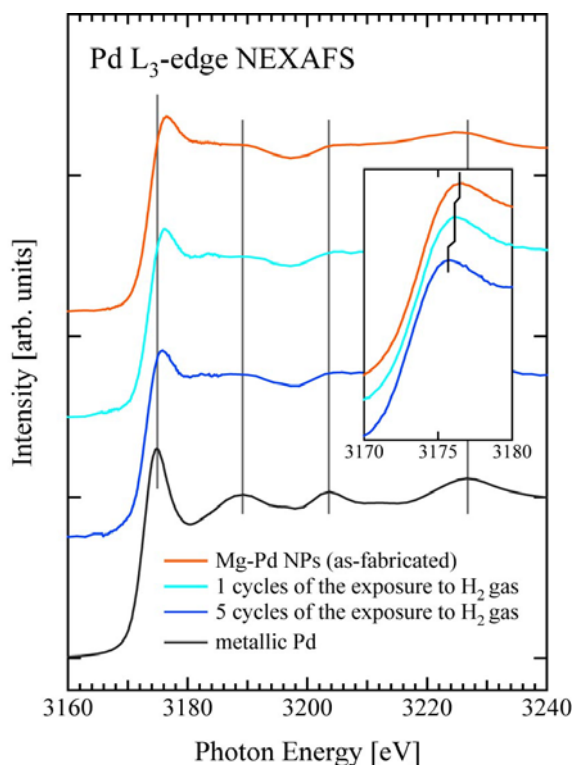
NEXAFS測定におけるX線の単色化にはBeryl(10-10)単結晶を用いたゴロブチェンコ型二結晶分光器を使用した。入射X線エネルギーの校正は、Mg K吸収端に関してはMgO粉末 (純度: 99%) の第一ピークのエネルギー位置を1309.3 eVに、Pd L<sub>3</sub>吸収端に関してはPdO粉末の第一ピークを3175.9 eVにすることでそれぞれ行った。測定は高真空下 ( $\sim 1 \times 10^{-6}$  Pa) において、試料電流による全電子収量法 (Total Electron Yield: TEY) を用いて行なった。

**結果、および、考察:** Fig. 2にMg-Pdナノ粒子のMg K-edge NEXAFSスペクトルを示す。標準試料であるMgOと金属Mgのスペクトルも同様に示す。Mg-Pdナノ粒子のスペクトルに見られる 1304 eV付近の肩構造と 1309, 1316 eV付近のピーク構造はそれぞれ金属MgとMgOのスペクトル中にも見られ、Mg-Pdナノ粒子中のMg周りの化学状態は金属と酸化物のみで占められているように見える。もしそうであるならば、Mg-Pdナノ粒子のスペクトルを金属MgとMgOのスペクトルの線形結合で再現できるはずである。そのような試み

を行なった結果をFig. 3 に示す。結果的に、スペクトルの完全な再現は困難であり、Fig. 3 中の赤実線で示すような残差スペクトルが得られた。この残差スペクトルは金属と酸化物以外の化学状態を示唆しており、Mg-Pd合金相がMg-Pdナノ粒子中に形成されていると考えられる。

Fig. 4 に Mg-Pd ナノ粒子と標準試料である金属 Pd の Pd  $L_3$ -edge NEXAFS スペクトルを示す。水素ガス曝露前の Mg-Pd ナノ粒子のスペクトルのピークトップは金属 Pd のそれに比べて高エネルギー側にシフトしているが、3180~3240 eV の振動構造は金属 Pd のスペクトルと一致している。これらのことは、Mg-Pd ナノ粒子中の Pd 周りの化学状態は金属 Pd とそれ以外の化学状態で占められていることを示しており、Mg K-edge NEXAFS の結果も踏まえると、前述のピークトップのエネルギーシフトは Mg-Pd 合金相の化学状態によるものであると考えられる。

Mg-Pd ナノ粒子に水素ガス曝露を 1 サイクル及び 5 サイクル行なったスペクトルでは、水素ガス曝露前に比べてスペクトルの概観に大きな変化は見られないが、水素ガス曝露サイクルを経ることでピークトップが低エネルギー側にシフトしていくことが見て取れる。

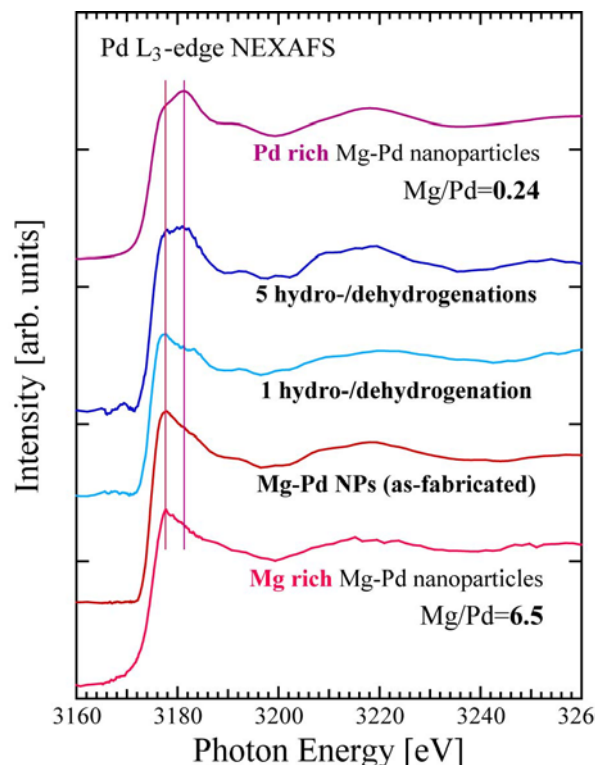


**Fig. 4.** The variation of the Pd  $L_3$ -edge NEXAFS spectra of the Mg-Pd nanoparticles as the cycles of the exposure to the  $H_2$  gas.

このようなシフトは金属 Pd の合金相に対する相対量が増えたためであると考えられる。

水素ガス曝露サイクルによる Mg-Pd 合金相の化学状態変化を調べるために、Fig. 4 中の Mg-Pd ナノ粒子のスペクトルから金属 Pd のスペクトルを差し引くことで得た残差スペクトルを Fig. 5 に示す。残差スペクトルに加えて、Pd リッチ及び Mg リッチな Mg-Pd ナノ粒子の Pd  $L_3$ -edge NEXAFS スペクトルを標準スペクトルとして示す。水素ガス曝露前においては、Mg-Pd ナノ粒子中の合金相は Mg リッチな相を形成しているが、水素ガス曝露サイクルを経ることでスペクトル形状が Pd リッチな合金相のそれに近づいていく。このことから、Mg-Pd 合金相は水素吸放出過程に対して安定ではなく、相分離してしまうことが分かった。

以上の結果をまとめると、Mg と Pd で構成されたナノ粒子は金属 Mg 及び金属 Pd 相に加えてその界面に Mg-Pd 合金相を有している。この合金相の組成は明らかになっていないが、Mg リッチな合金相であることが分かった。Mg-Pd ナノ粒子に対して水素ガス曝露を行なうことで、水素吸放出に伴うと考えられる合金相の相分離が生じる。このとき、Mg のナノ粒子中の拡散速度が Pd に比べて速いため Mg-Pd 合金相の組成は Pd リッチに変化し



**Fig. 5.** The variation of the residual Pd  $L_3$ -edge spectra as the cycles of the exposure to the  $H_2$  gas.

ていくと考えられる。合金相は触媒金属から Mg 相への水素の拡散を促す効果を有する[9]。上記のような合金相の相分離は水素吸蔵材料のサイクル劣化を引き起こす要因となりうるため、今後は水素吸放出に安定な合金相をナノ粒子中に導入する工夫が必要である。

## 文 献

- [1] R.W.P. Wagemans, J.H. van Lenthe, P.E. de Jongh, A.J. van Dillen and K.P. de Jong, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 16675.
- [2] Ki-Joon Jeon, H.R. Moon, A.M. Ruminski, B. Jiang, C. Kisielowski, R. Bardhan and J.J. Urban, *Nature Materials* **10** (2011) 286.
- [3] S. Yagi, H. Sumida, K. Miura, T. Nomoto, K. Soda, G. Kutluk, H. Namatame and M. Taniguchi, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **4** (2006) 258.
- [4] S. Ogawa, H. Niwa, T. Nomoto and S. Yagi, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **8** (2010) 246.
- [5] S. Ogawa, H. Niwa, K. Nakanishi, T. Ohta and S. Yagi, *J. Surf. Anal.* **17** (2011) No.3, 319.
- [6] S. Ogawa, S. Murakami, K. Shirai, K. Nakanishi, C. Tsukada, T. Ohta and S. Yagi, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **9** (2011) 315.
- [7] S. Ogawa, S. Murakami, K. Shirai, K. Nakanishi, T. Ohta and S. Yagi, *Journal of Physics: Conference Series* **417** (2013) 012065.
- [8] 中西康次, 八木伸也, 太田俊明, *電気学会論文誌C* **130** (2010) No. 10, 1762.
- [9] K. Yoshimura, Y. Yamada, M. Okada, *Surf. Sci.* **566-568** (2004) 751.

## <投稿論文>

- [1] S. Ogawa, T. Mizutani, M. Ogawa, C. Yogi, T. Ohta, T. Yoshida, S. Yagi  
"IN-SITU MG K- AND PD L 3 -EDGES NEXAFS INVESTIGATION OF MG-PD NANOPARTICLES"  
Confer. Proc. NANOCON 2012,  
ISBN: 978-80-87294-32-1, pp. 274-279.

## <国際学会発表 (ポスター) >

- [1] S. Ogawa, T. Mizutani, M. Ogawa, C. Yogi, T. Ohta, T. Yoshida, S. Yagi  
Nanocon 2012, 4th International Conference  
(23-25 Oct. 2012, Brno, Czech Republic)

## <国内学会発表 (口頭) >

- [1]小川智史, 小川雅裕, 与儀千尋, 中西康次, 太田俊明, 八木伸也  
第 15 回 XAFS 討論会  
(2012年9月10 - 12日 鳥取市 白兔会館)
- [2] 小川智史, 水谷剛士, 与儀千尋, 太田俊明, 吉田朋子, 八木伸也  
第 48 回 X 線分析討論会  
(2012年10月31日 - 11月2日 名古屋大学 野依記念学術交流館)
- [3] 小川智史, 白井謙, 水谷剛士, 藤本大志, 与儀千尋, 太田俊明, 中西康次, 吉田朋子, 八木伸也  
第 44 回日本原子力学会中部支部研究発表会  
(2012年12月13 - 14日 名古屋大学 ベンチャー・ビジネス・ラボラトリ)
- [4] 小川智史, 水谷剛士, 小川雅裕, 与儀千尋, 中西康次, 太田俊明, 吉田朋子, 八木伸也  
第 26 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム  
(2013年1月12 - 14日 名古屋大学 ES 総合館)