

R1316

金属ナノ粒子から成る水素吸蔵材料の水素ガス雰囲気下における XAFS 測定

XAFS analysis of the hydrogen storage material composed of nanoparticles under the hydrogen atmosphere

小川 智史^a, 藤本 大志^a, 水谷 剛士^a, 小川 雅裕^b, 太田 俊明^b, 吉田 朋子^{a,c}, 八木 伸也^{a,c}
Satoshi Ogawa^a, Taishi Fujimoto^a, Tsuyoshi Mizutani^a, Masahiro Ogawa^b, Toshiaki Ohta^b,
Tomoko Yoshida^{a,c}, Shinya Yagi^{a,c}

^a名古屋大学大学院工学研究科, ^b立命館大学 SR センター, ^b名古屋大学エコトピア科学研究所
^aGraduate School of Engineering, Nagoya University, ^bThe SR Center, Ritsumeikan University,
^cEcoTopia Science Institute, Nagoya University

水素吸蔵材料である Mg-Pd ナノ粒子に対して、希釈水素ガス雰囲気下における Mg K-および Pd L₃-edge NEXAFS 測定を行い、その化学状態変化を調べた。大気酸化しやすい Mg-Pd ナノ粒子の大気圧下における XAFS 測定を行うために、試料表面をフッ素樹脂によって被覆する試みを行った。Mg K-edge NEXAFS からは Mg の水素化を示すような結果は得られなかったが、その一方で Pd L₃-edge NEXAFS においては明瞭な化学状態変化が確認された。

We have investigated the change of the chemical state of the Mg-Pd nanoparticles (Mg-Pd NPs) under the diluted hydrogen gas atmosphere by means of Mg K- and Pd L₃-edges NEXAFS analyses. In order to avoid the air oxidation of the Mg-Pd NPs, these have been covered with the fluorine resin prior to the NEXAFS measurements. Unfortunately, we have been not able to obtain the Mg K-edge NEXAFS for the hydrogenated Mg in the Mg-Pd NPs. On the other hand, the Pd L₃-edge NEXAFS has changed obviously during the exposure to the diluted hydrogen gas atmosphere.

Keywords: Hydrogen storage material, Mg-Pd NPs, Mg K-edge NEXAFS, Pd L₃-edge NEXAFS

背景と研究目的: マグネシウム (Mg) は水素化物 MgH₂ を形成することで理想的に 7.6 wt% の水素を吸蔵することが可能な材料である。しかし、その表面上における水素分子の解離活性と水素化物中における水素拡散率の双方が極めて低いために、水素吸蔵に 350 °C 以上の高温と 3 MPa 以上の高圧条件が必要であり、実応用における問題となっている[1]。

Mg の表面活性と水素拡散率の向上に関して、パラジウム (Pd) の添加とナノ粒子化が有効であると考えられる。Pd は高い水素分子解離活性を有しており、Pd で被覆された Mg 薄膜は常温常圧で水素を吸放出できることが報告されている[2]。さらにこの材料をナノ粒子化することで、比表面積が増加し、材料中における水素の拡散距離をナノ粒子の粒径程度まで短距離化できるため、迅速な水素吸放出が期待できる[3, 4]。

これまでにわれわれはガス中蒸発法を用いて Mg-Pd ナノ粒子を作製し、その化学状態分

析を真空中における吸収端近傍 X 線吸収微細構造 (NEXAFS) 分析によって行ってきたが、

水素ガス曝露前後における分析しか行えておらず、水素ガス曝露中の化学状態変化は未解明である。Mg-Pd ナノ粒子の水素吸蔵、放出時における化学状態の動的変化は大変興味深い。Mg-Pd ナノ粒子は空気中で速やかに酸化してしまうため、試料を空気に触れさせることなく大気圧下で測定を行うことは難しい。そこで本研究では、Mg-Pd ナノ粒子試料をフッ素樹脂によって被覆し、大気酸化を抑制する試みを行った。その上で、水素ガス雰囲気下における Mg-Pd ナノ粒子の化学状態変化を Mg K 端および Pd L₃ 端における吸収端近傍 X 線吸収微細構造 (Mg K- and Pd L₃-edges NEXAFS) 分析によって調べ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[5, 6]で作製した。60 Torr の He ガス雰

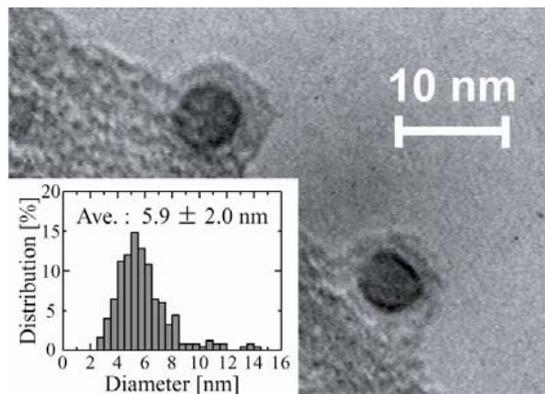


Fig. 1. TEM bright field image and the size distribution of the Mg-Pd NPs.

雰囲気において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、2.8 μm 厚のポリプロピレンフィルム上に固着させることでNEXAFS測定用試料とした。作製したMg-Pdナノ粒子試料を真空中においてトランスファーベッセル[7]内に格納し、これを窒素ガスで雰囲気置換したグローブボックス内に輸送し、Mg-Pdナノ粒子をフッ素樹脂によって被覆した。

作製したMg-Pdナノ粒子のTEM像をFig. 1に示す。この試料は大気曝露を経ているために、MgOによるものと思われる被膜がナノ粒子表面に見られる。このナノ粒子の平均粒径は5.9 nmであった。

Mg K-及びPd L_3 -edges NEXAFS測定は立命館大学SRセンターBL-10にて行った。グローブチェンコ型二結晶分光器を用いてX線の単色化を行い、分光結晶としてMg K-edgeに関してはBeryl(10-10)単結晶を、Pd L_3 -edgeに関してはGe(111)を用いた。入射X線エネルギーの校正は、MgO粉末（純度：99%）とPdO粉末のスペクトルにおける第一ピークのエネルギー位置をそれぞれ1309.3 eVと3175.9 eVにすることで行った。NEXAFSスペクトルは蛍光X線収量法を用いて取得した。

水素ガス雰囲気下におけるNEXAFS測定はBL-10末端装置における大気圧XAFS室にて行った。Mg-Pdナノ粒子試料を大気圧XAFS室に固定した後、Heガスにて雰囲気を置換することで水素化前のNEXAFS測定を行った。その後、希釈水素ガス（4 wt% H_2 ）によって雰囲気を置換しながらNEXAFS測定を行うことでMg-Pdナノ粒子の化学状態変化を分析した。

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。このMg-Pdナノ粒子は1気圧の純水素ガスに曝露後、Heガスを曝露するというサイクルを3サイクル経た試料である。Mg-Pdナノ粒子表面上をフッ素樹脂が覆っており、Mg K-edgeに対応するX線が樹脂によって大きく減弱されるためにS/N比の良好なスペクトルを得ることはできなかった。また、Mg K-edge NEXAFS測定における標準試料として、金属的なMgと酸化Mgのスペクトルを示しており、すべてのスペクトルはエッジジャンプで規格化されている。

Fig. 2において、1304 eVに見られる肩構造はMgの金属状態に起因する構造であり、Mg-Pdナノ粒子のスペクトル中にも見られることから、ナノ粒子中にMgの金属状態が存在していることがわかるが、金属的なMgのスペクトルにおける肩構造の強度と比較すると、その存在割合は少なく、ほとんどのMg原子は酸化物を形成していることが見て取れる。しかし酸化物の形成以降に生じる大気酸化過程（水酸化物、炭酸塩の形成）は確認されず、今回用いたフッ素樹脂による被覆処理は、大気酸化過程の進行を遅らせる効果をもっていることがわかった。

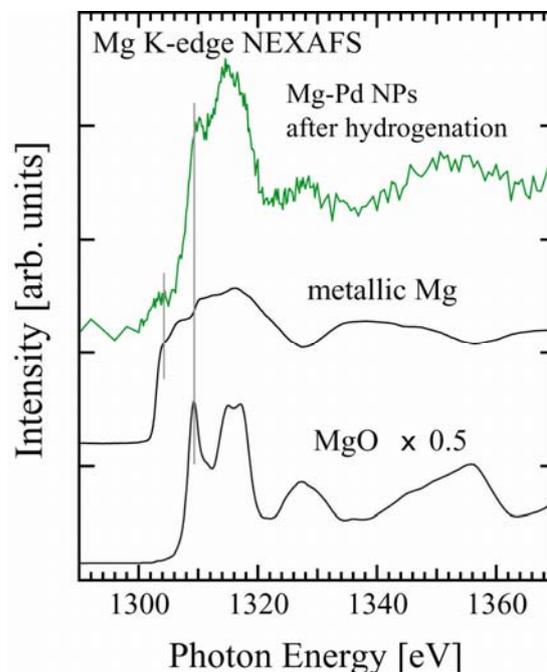


Fig. 2. Mg K-edge NEXAFS spectrum for the Mg-Pd NPs after 3 cycles of the hydro-/dehydrogenation. NEXAFS spectra for the metallic Mg and MgO are shown as the standard spectra.

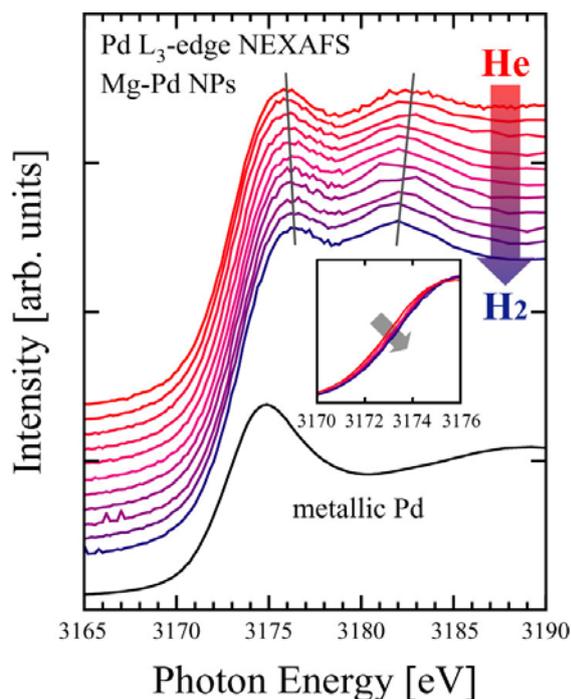


Fig. 3. The variation of the Pd L₃-edge NEXAFS during the exposure of the Mg-Pd NPs to the diluted hydrogen gas (4 wt% H₂). The inset figure is the magnification of the NEXAFS spectra in the absorption edge region.

Fig. 3 に Mg-Pd ナノ粒子の Pd L₃-edges NEXAFS における希釈水素ガス曝露時の変化を示す。挿入図は吸収端のシフトを示しており、標準試料として金属的な Pd の NEXAFS スペクトルを示している。

水素化前のスペクトルは金属的な Pd とは大きく異なっており、3183 eV 付近に新たなピーク構造が見て取れる。この構造は酸化物のスペクトル中においても見られず、Mg 原子と Pd 原子との結合に起因する構造と考えられ、Mg-Pd 合金相の存在を示唆している。3176 eV 付近のピーク構造は金属的な Pd による構造と考えられ、標準試料のそれに対して高エネルギー側にシフトしているのは Mg-Pd 合金によるピーク構造に一部重なっているためと考えられる。

希釈水素ガスの曝露によって 3176 eV および 3183 eV 付近のピーク構造はそれぞれ高エネルギー側と低エネルギー側へとシフトしており、Pd 原子周りの化学状態が顕著に変化している様子が見て取れる。しかし、このスペクトル構造の変化が Pd の水素化によるものなのか、Mg-Pd 合金の化学状態変化かは判然とせず、この詳細を明らかにするためには更なる分析を必要とする。

文献

- [1] I.P. Jain, C. Lal, A. Jaini, *Int. J. Hydro. Ener.* **35** (2010) 5133.
- [2] 吉村和記, *表面技術* **56** (2005) 882.
- [3] 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.
- [4] Ki-Joon Jeon, H.R. Moon, A.M. Ruminski, B. Jiang, C. Kisielowski, R. Bardhan and J.J. Urban, *Nature Materials* **10** (2011) 286.
- [5] 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.
- [6] S. Ogawa, T. Mizutani, M. Ogawa, C. Yogi, T. Ohta, T. Yoshida, S. Yagi, *Confer. Proc. NANOCON 2012* (2012) ISBN 978-80-87294-32-1, 274.
- [7] 中西康次, 八木伸也, 太田俊明, *電気学会論文誌C* **130** (2010) 1762.

論文・学会等発表

- [1] 小川智史, 藤本大志, 水谷剛士, 小川雅裕, 与儀千尋, 加藤和男, 太田俊明, 吉田朋子, 八木伸也,
第 16 回 XAFS 討論会
(2013 年 9 月 5 - 7 日, 東京大学, 化学本館)