

Mg-Pd 二元複合ナノ粒子から成る水素吸蔵材料の *in-situ* NEXAFS 分析

In-situ NEXAFS analysis of the hydrogen storage material composed of the binary composite Mg-Pd nanoparticles

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, ^c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 Pd L₃-edge NEXAFS 測定を行い、その化学状態変化を調べた。希釈水素ガスの曝露に対して Mg-Pd ナノ粒子中の金属 Pd 相が徐々に水素化の様子が確認されたが、その後の He ガス曝露において Pd 層の脱水素化は確認されなかった。この不可逆的な水素化反応は、水素化に伴って Pd 相が MgH₂ などによって被覆されてしまったためであると考えられる。

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 Pd L₃-edge NEXAFS analysis. The metallic Pd phase is hydrogenated gradually under the diluted hydrogen atmosphere. However, the consequent dehydrogenation of the hydrogenated Pd phase has not been observed under the He gas atmosphere. It seems that this irreversible hydrogenation reaction has been caused by the covering the Pd phase with the MgH₂.

Keywords: Hydrogen storage material, Mg-Pd NPs, *In-situ* 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 以上の高压条件が必要であり、これは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、その水素吸放出特性を水晶振動子微量天秤 (QCM) によって調べてきた。Fig. 1 に大気非曝露条件下で

QCM を用いて得られた、303 K における Mg-Pd ナノ粒子の圧力-組成等温線 (P-C 等温線) を示す。Fig. 1 上の 0.3 Torr 付近と 60 Torr 付近におけるプラトー領域はそれぞれ Mg と Pd の水素吸蔵によるものである。1 気圧の水素雰囲気下における吸蔵量は 4.6 wt% であり、既往の研究で報告されている温度条件 (573 K 以上) よりはるかに低い温度での水素吸蔵を確認した[5, 6]。しかし、水素ガスの減圧に伴う水素放出は確認されず、Mg-Pd ナノ粒子の水素化は不可逆的であることがわかった。

そこで、われわれは、Mg-Pd ナノ粒子の水素吸放出反応を明らかにするために、その希釈水素ガス雰囲気下における吸収端近傍 X 線吸収微細構造 (NEXAFS) 分析を行った。これまでの NEXAFS 分析から (採択番号: R1316)、Mg-Pd ナノ粒子をフッ素樹脂によって被覆することでその大気酸化を抑制することができ、これにより大気圧下での XAFS 測定が可能になることを確認した。

本研究では、Mg-Pd ナノ粒子試料に対して希釈水素ガス雰囲気下における Pd L₃ 端での NEXAFS (Pd L₃-edge NEXAFS) 分析を行うこ

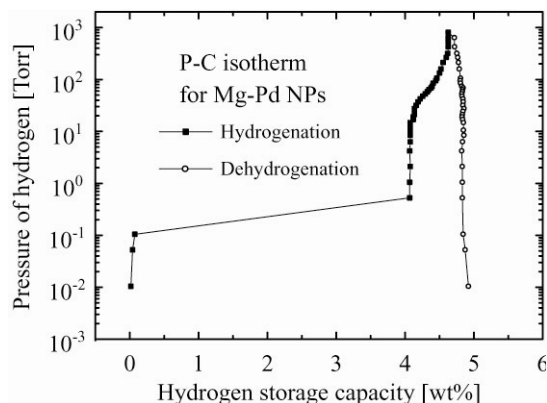


Fig. 1. Pressure-Composition isotherm for the hydro-/dehydrogenation of the Mg-Pd NPs at 303 K.

とで、その不可逆的な水素吸蔵反応を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[7, 8]で作製した。60 TorrのHeガス雰囲気下においてMgとPdを同時に蒸発させることによってMg-Pdナノ粒子を作製し、2.8 μm 厚のポリプロピレン (PP) 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[9]内に格納し、これを窒素ガスで雰囲気を置換したグローブボックス内に輸送した後に、フッ素樹脂によって被覆した。

Pd L₃-edge NEXAFS測定は立命館大学SRセンターBL-10にて行った。ゴロブチェンコ型二結晶分光器を用いてX線を単色化し、分光結晶としてGe(111)を用いた。PdO粉末のスペクトルにおける第一ピークを3175.9 eVにすることで入射X線エネルギーを校正した。

水素ガス雰囲気下におけるNEXAFS測定にはBL-10末端装置における大気圧XAFS室内で蛍光X線収量法を用いて行った。Mg-Pdナノ粒子試料を大気圧XAFS室内に固定した後に、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% H₂) 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。このときのそれぞれのガスの流量は、Heガスに関しては500 cc/min、希釈水素ガスに関しては100 cc/minとした。1つのスペクトルを取得するのに要した時間は3.5分であった。

結果および考察: まず、希釈水素ガスをPdナノ粒子に対して曝露することで得られたPd L₃-edge NEXAFSスペクトルをFig. 2に示す。この測定に用いたPdナノ粒子も、Mg-Pdナノ粒子と同様にPPフィルム上に固着させた後にフッ素樹脂によって被覆した。Fig. 2において、Pdナノ粒子のNEXAFSスペクトルのピークトップが希釈水素曝露に伴って明らかに高エネルギー側にシフトしており、3182 eV付近におけるPd-H反結合性軌道への遷移によるピークの成長が見て取れる [10]。Heガス曝露時においては、希釈水素ガスを曝露した際の変化と逆の変化が見られ、Pdナノ粒子の可逆的な水素吸蔵を確認することができた。

Fig.3にMg-Pdナノ粒子に対して希釈水素曝露を行った際のNEXAFSスペクトルの変化を示す。水素曝露前におけるMg-Pdナノ粒子のスペクトルは金属的なPdとは異なり、3176 eVと3183 eVのそれぞれにピーク構造が見られる。3183 eVにおけるピーク構造はPdOにも見られない構造のため、Pd-Mg結合に由来する構造であると考えられる。すなわち、Mg-Pd合金がナノ粒子中で形成されていることを示唆している。3176 eVにおけるピーク位置はPdOの第一ピークのそれとほぼ

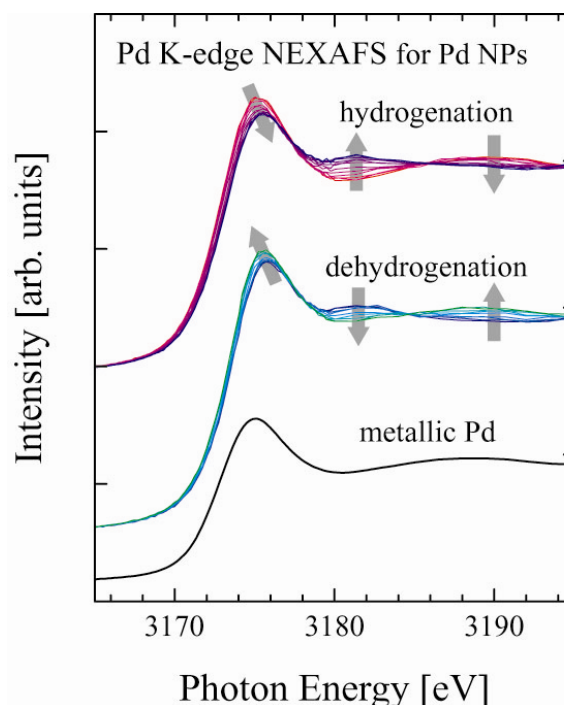


Fig. 2. Pd K-edge NEXAFS spectra for the Pd NPs during the hydro-/dehydrogenation. The NEXAFS spectrum for the metallic Pd is shown as the standard spectra.

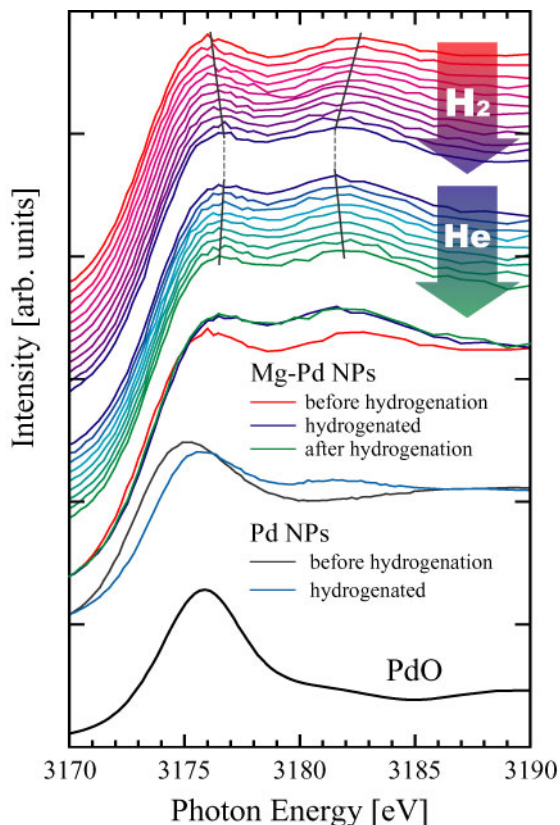


Fig. 3. The variation of the Pd L₃-edge NEXAFS during the exposure of the Mg-Pd NPs to the diluted hydrogen gas (4 wt% H₂). The NEXAFS spectrum for the PdO is shown as the standard spectra.

一致しているが、エッジジャンプに対するピーク強度が大きく異なるため、金属的な Pd 由来の第一ピークが高エネルギー側の Mg-Pd 合金由来の構造と一部重なったためにシフト

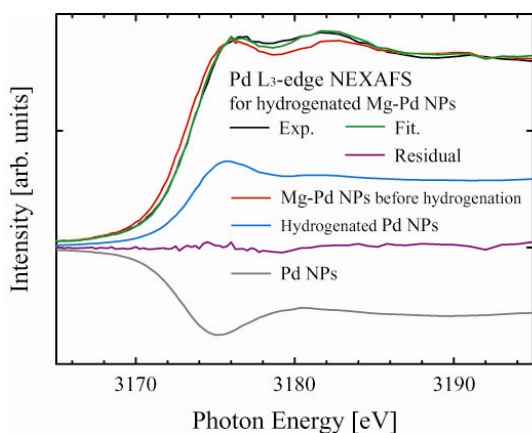


Fig. 4. The simulation of the Pd L₃-edge NEXAFS of the Mg-Pd NPs after hydrogenation by the linear combination fitting.

したと考えられる。

希釈水素ガスの曝露によって 3176 eV と 3183 eV のピーク構造はそれぞれ高エネルギー側へとシフトする。これは Pd の水素化または Mg-Pd 合金の組成変化のいずれかを示していると考えられるが、ピークシフトからだけでは判然としない。希釈水素ガス曝露の後、He ガスを曝露することで脱水素化を促したが、スペクトル形状に大きな変化は見られなかった。この結果は Fig. 1 の P-C 等温線の結果と一致しており、水素吸蔵反応の不可逆性を表している。

Fig. 3 における NEXAFS スペクトルの変化をより詳細に分析するために、He ガス雰囲気下で測定した Mg-Pd ナノ粒子および Pd ナノ粒子のスペクトルと、希釈水素ガス雰囲気下で測定した Pd ナノ粒子のスペクトルの線形結合フィッティングによって、希釈水素曝露中の Mg-Pd ナノ粒子のスペクトルの再現を試みた。フィッティングはエッジジャンプで規格化した各スペクトルを Athena ソフトウェアにおける Linear combination fitting によって実数倍した後に足し合わせることで行った [11]。

Fig. 4 に希釈水素曝露雰囲気下において得られた Mg-Pd ナノ粒子の NEXAFS スペクトルに関するフィッティング結果の一例を示す。希釈水素ガスの曝露によって金属的な Pd が水素化し、その存在割合が減少するため Pd ナノ粒子のスペクトルは負の係数が掛けられた後に足しあわされる。それを補うようにして水素化した Pd ナノ粒子のスペクトルが足しあわされる。希釈水素ガス曝露前の Mg-Pd ナノ粒子に関するスペクトルのエッジジャンプ強度はほぼ 1 となっている。以上の結果は、

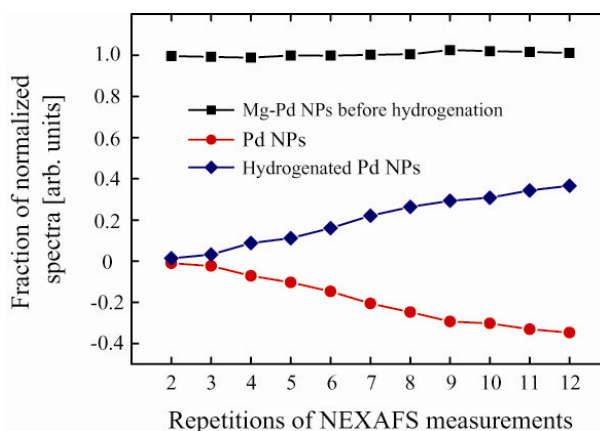


Fig. 5. The fraction of the normalized spectra for the components in the simulated spectra.

Mg-Pd ナノ粒子中の金属 Pd 相のみが水素化し、Mg-Pd 合金の割合は希釈水素ガス曝露中においてほとんど変化していないことを示している。

再現された各スペクトルにおける成分の割合を、繰り返し測定 of 順番に対してプロットした図を Fig. 5 に示す。上述のように、希釈水素ガス曝露前の Mg-Pd ナノ粒子に関するスペクトル強度はほぼ一定の値 1 を保っており、金属的な Pd の割合の減少に対して相補的に水素化物の割合が増加していることが見て取れる。

Fig. 2 の Pd ナノ粒子の可逆的な水素化、脱水素化反応に対して、Mg-Pd ナノ粒子においては Pd の水素化によるスペクトル形状の変化の後に、その脱水素化によるスペクトル形状の変化が見られなかった。このことは、Pd 水素化物が水素を放出できなくなるような変化が水素吸蔵中に生じたことに起因する。この原因として、水素拡散率の低い材料によって Pd 水素化物が覆われることで、水素を放出できなくなったと考えられる。たとえば、湿度 84 %RH の空気雰囲気下においては、室温でさえも Pd 水素化物表面に水分子が厚い層を形成し、その内部での分子の拡散が律速過程となるために Pd の脱水素化速度が遅くなることが報告されている[12]。Mg-Pd ナノ粒子の脱水素化の場合、この水素拡散を妨げているものとして MgH_2 が挙げられる。 MgH_2 は安定な水素化物であり、その内部における水素拡散率が低いことが知られている[1]。Pd 相がナノ粒子作製時においてすでに Mg 相によって覆われており、 MgH_2 の形成によって Pd の脱水素化が抑制された、または Kirkendall 効果[13]によってナノ粒子内部の Mg が表面上に析出し、安定な水素化物を形成することで、水素の放出が抑制された、という 2 つの可能性が考えられる。いずれにせよ、Mg 相と Pd 相が近接して存在していることが、脱水素化が生じない原因であると考えられるため、今後の材料設計指針としては Mg 相と Pd 相を完全に分離したナノ材料の作製が、室温付近で水素を放出可能な Mg 系ナノ粒子材料の開発において重要であると考えられる。

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] L. Pasquini, F. Boscherini, E. Callini, C. Maurizio, L. Pasquali, M. Montecchi, and E. Bonetti, *Phys. Rev. B* **83** (2011) 184111.
- [6] V. A. Vons, A. Anastasopol, W. J. Legerstee, F. M. Mulder, S. W. H. Eijt, A. Schmidt-Ott, *Acta Materialia* **59** (2011) 3070.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 中西康次, 八木伸也, 太田俊明, *電気学会論文誌 C* **130** (2010) 1762.
- [10] I. Davoli, A. Marcelli, G. Fortunato, A. D'Amico, C. Coluzza, and A. Bianconi, *Solid State Commun.* **71** (1989) 383.
- [11] B. Ravel and M. Newville, *J. Synchrotron Rad.* **12** (2005) 537.
- [12] L. Gråsjö, G. Hultquist, K. L. Tan, M. Seo, *Appl. Surf. Sci.* **89** (1995) 21.
- [13] G. Krishnan, B. J. Kooi, G. Palasantzas, Y. Pivak, and B. Dam, *J. Appl. Phys.* **107** (2010) 053504.

論文・学会等発表

- [1] “XAFS and XPS study of hydro-/dehydrogenation reaction of Mg-Pd nanoparticles”, S. Ogawa, T. Fujimoto, T. Mizutani, M. Ogawa, C. Yogi, K. Kato, T. Ohta, T. Yoshida and S. Yagi, 9th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '13 (ALC '13), 2-6, December 2013, Sheraton Kona, The Big Island, Hawaii, USA. (“Student Awards”受賞)

- [2] 『In-situ XAFS による Mg-Pd ナノ粒子の水素吸放出時における局所状態変化分析』, 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 27 回日本放射光学学会年会放射光科学合同シンポジウム, 2014 年 1 月 11~13 日, 広島国際会議場