

## 清浄表面を有する Ni ナノ粒子の Ni L-edge NEXAFS 分析

## Ni L-edge NEXAFS analysis of the Ni nanoparticle with the clean surface

小川 智史<sup>a</sup>, 塚田 千恵<sup>b</sup>, 山中 恵介<sup>c</sup>, 太田 俊明<sup>c</sup>, 八木 伸也<sup>a,b</sup>  
Satoshi Ogawa<sup>a</sup>, Chie Tsukada<sup>a</sup>, Keisuke Yamanaka<sup>b</sup>, Toshiaki Ohta<sup>b</sup>, Shinya Yagi<sup>a,c</sup>

<sup>a</sup>名古屋大学大学院工学研究科, <sup>b</sup>名古屋大学未来材料・システム研究所, <sup>c</sup>立命館大学 SR センター  
<sup>a</sup>Graduate School of Engineering, Nagoya University, <sup>b</sup>Institute of Materials and Systems for Sustainability,  
Nagoya University, <sup>c</sup>The SR Center, Ritsumeikan University

Ni のナノ粒子化による電子状態変化を明らかにするために Ni L<sub>2,3</sub>-edges NEXAFS 分析を行なった。ガス中蒸発法によって作製した Ni ナノ粒子を真空中で NEG ポンプ付きトランスファーベッセルに格納し、大気に曝すことなく Ni ナノ粒子の輸送、NEXAFS 測定を行なったが、Ni ナノ粒子は部分酸化していた。Ni ナノ粒子の NEXAFS スペクトルにおけるピーク強度はバルクのそれと比べて強く、ナノ粒子化によって非占有準位における d 電子状態密度が増加したと考えられる。

In order to clarify the change of the electronic structure of Ni by the formation of the nanoparticle, we have carried out the Ni L<sub>2,3</sub>-edges NEXAFS analysis of the Ni nanoparticles. The Ni nanoparticles have been stored in the transfer vessel with NEG pump via the vacuum path after the fabrication of the Ni nanoparticles. After that, the NEXAFS of the Ni nanoparticles has been obtained without the exposure to the air. However, the Ni nanoparticles have been oxidized partially. The peak intensity of the NEXAFS of the Ni nanoparticles is stronger than that of the bulk, which implies the increase of the d electron density of states at the unoccupied state by the formation of the Ni nanoparticles.

**Keywords:** Hydrogen storage material, Ni nanoparticles, Ni L<sub>2,3</sub>-edges NEXAFS

**背景と研究目的:** 金属ナノ粒子は高い表面活性、膨大な比表面積、バルクとは異なる電子構造を有しており、さまざまな工業分野での利用が期待されている。我々は特に金属ナノ粒子の示す特異な水素吸蔵特性に注目し、その基礎から実応用に向けた研究を行なっている。近年、バルクでは 6000 気圧もの高圧条件でしか水素を吸蔵しない Ni がナノ粒子化によって 7 Torr 程度の低圧条件で水素を吸蔵することが藤本らによって示された[1]。我々は、ナノ粒子化によって水素溶解熱が変化したことで低圧でも水素を吸蔵したと考えている。こうした熱力学的物性の変化は電子状態変化に根ざしているため、Ni ナノ粒子の電子状態にも何らかの変化が期待される。

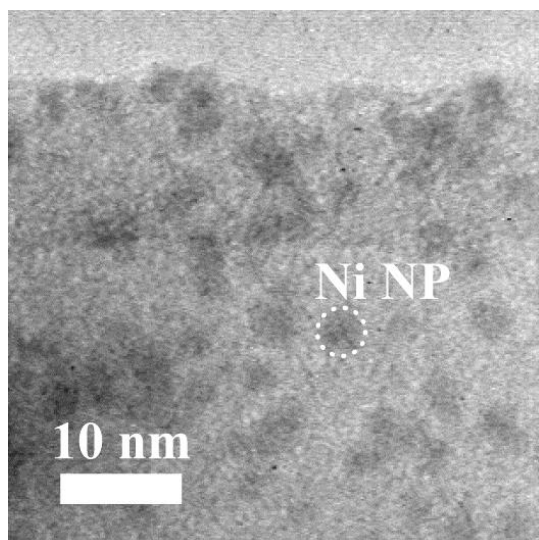
本研究では Ni のナノ粒子化による電子状態変化を調べるために、Ni ナノ粒子の Ni L<sub>2,3</sub> 吸収端近傍 X 線吸収微細構造 (L<sub>2,3</sub>-edges NEXAFS) 測定を行なった。

**実験:** Ni ナノ粒子の作製はヘリウム (He) ガスを用いたガス中蒸発法によって行った[2]。9.3 kPa の He ガス雰囲気下で Ni を蒸発させ

ることで Ni ナノ粒子を作製し、Si ウェハー上に固着させることで NEXAFS 測定用試料とした。Fig. 1 にマイクログリッド上に固着した Ni ナノ粒子の透過型電子顕微鏡 (TEM) 像を示す。TEM 観察から Ni ナノ粒子の平均粒子径は 3.0 nm と見積もられた。試料作製後に NEXAFS 測定用ナノ粒子試料を高真空下でトランスファーベッセル内に格納し、試料を大気に曝すことなく XAFS 測定室まで輸送した。

Ni L<sub>2,3</sub>-edges NEXAFS 測定は立命館大学 SR センター BL-2 にて行った。X 線の単色化に 900 G/mm の回折格子を用い、NiO 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が 854.0 eV になるように入射光のエネルギー校正を行なった。NEXAFS スペクトルは試料電流計測による全電子収量法を用いて取得した。

**結果、および、考察:** Fig. 2 に Ni ナノ粒子、NiO 粉末、Ni 板の L<sub>2,3</sub>-edges NEXAFS スペクトルを示す。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。Ni 板 (Ni<sup>0</sup>) と NiO 粉末 (Ni<sup>2+</sup>) のスペクトルを比較すると、ピークの明確な化学シフトは見られないが、



**Fig. 1.** TEM bright field image of the Ni nanoparticles (Ni NP).

両者の違いとして、NiO 粉末のスペクトルでは 882~912 eV において幅広な 2 つのピーク構造が見られ、Ni 板のスペクトルには 858~869 eV におけるなだらかな構造が見て取れる。Ni ナノ粒子のスペクトルは上記の二つの特徴を兼ね備ええおり、すなわち Ni ナノ粒子が部分酸化していることが分かる。

Ni のナノ粒子化による電子状態変化を調べるために、NiO 粉末と Ni 板の両スペクトルの線形結合 (LCF) によって Ni ナノ粒子のスペクトルの再現を試みた。LCF には Athena[3] を使い、858~923 eV の範囲の再現を試みた。このエネルギー範囲には上述の Ni 板のスペクトルに特徴的な 858~869 eV におけるなだらかな構造と、882~912 eV における NiO のスペクトルに特徴的なピーク構造が含まれている。

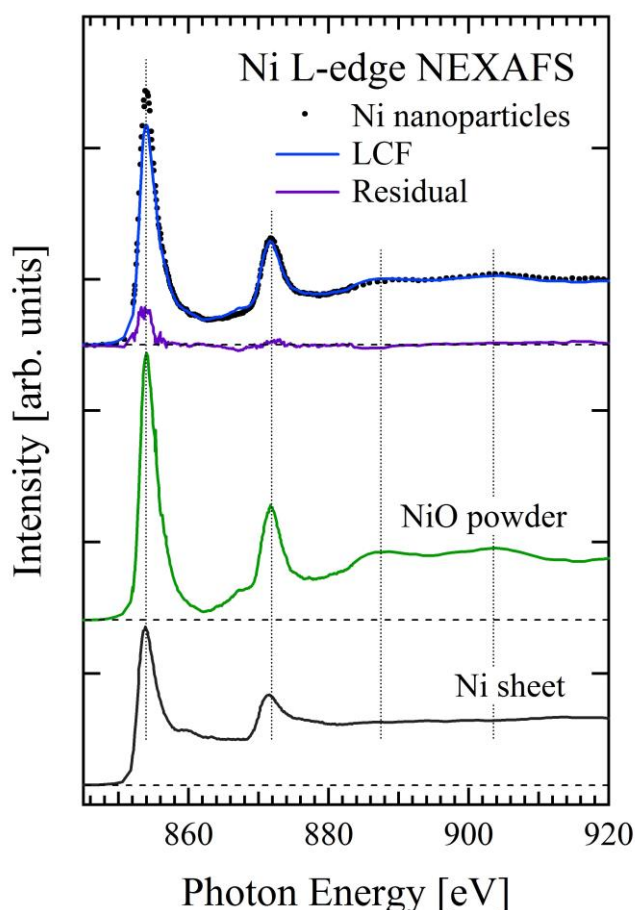
LCF の結果として得られた残渣スペクトル (Residual) を Fig. 2 に示した。NiO 粉末と Ni 板の両スペクトルの重みはそれぞれ 0.63 と 0.37 であった。残渣スペクトルの強度はフィッティング範囲内ではほぼゼロであるが、範囲外の  $L_3$  ピーク部分で残渣が見られる。これはすなわちナノ粒子とバルクの電子状態の違いを示している。この残渣はバルク状態よりナノ粒子状態のほうが非占有準位における d 状態の状態密度が大きいことを示唆している。非占有準位の状態密度の多寡は水素吸放出特性に影響を及ぼすため[4]、この結果は Ni のナノ粒子による水素吸放出特性の変化を説明するものかもしれない。

しかし、本研究で得られた Ni ナノ粒子は金属状態と酸化物状態が混在しており、正確

な Ni ナノ粒子の電子状態を明らかにするためには Ni ナノ粒子の酸化を抑制した試料準備が必要である。

## 文 献

- [1] T. Fujimoto, S. Ogawa, T. Yoshida, N. Uchiyama, S. Yagi, *Surf. Interface Anal.* **46**, pp. 1121-1124 (2014).
- [2] S. Yagi, H. Sumida, K. Miura, T. Nomoto, K. Soda, G. Kutluk, H. Namatame and M. Taniguchi, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **4**, 258 (2006).
- [3] B. Ravel, M. Newville, *J. Synchrotron Rad.* **12**, pp. 537-541 (2005).
- [4] B. Farangis, P. Nachimuthu, T.J. Richardson, J.L. Slack, R.C.C. Perera, E.M. Gullikson, D.W. Lindle and M. Rubin, *Phys. Rev. B* **67**, 085106 (2003).



**Fig. 2.** Ni  $L_{2,3}$ -edges NEXAFS spectra of the Ni nanoparticles, Ni oxide powder and Ni sheet. All spectra were normalized with respect to the edge jumps. The NEXAFS of the Ni nanoparticles was simulated by the linear combination fitting (LCF).