

Pd で修飾された Mg ナノ粒子の軟 X 線 XAFS 分析

XAFS analysis of Mg nanoparticles covered with Pd

小川 智史^a, 塚田 千恵^b, 小川 雅裕^c, 太田 俊明^c, 八木 伸也^{a,b}
Satoshi Ogawa^a, Chie Tsukada^a, Masahiro Ogawa^b, Toshiaki Ohta^b, Shinya Yagi^{a,c}

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

Pd ナノ粒子で Mg ナノ粒子表面を修飾したナノ複合材料 (Pd/Mg ナノ粒子) をガス中蒸発法によって作製した。TEM 観察から、Mg ナノ粒子が比較的小さな Pd ナノ粒子によって覆われている様子が確認され、QCM を用いた水素吸蔵特性評価から、室温での水素ガス曝露によって Mg ナノ粒子を構成している Mg 原子のほぼすべてが水素化していることが示された。Pd L₃-edge NEXAFS スペクトルに酸化物や金属化合物の形成による化学シフトは認められず、Pd ナノ粒子の大部分は Pd⁰ の化学状態であることが明らかとなった。

Mg nanoparticles covered with Pd nanoparticles (Pd/Mg NPs) have been fabricated by the gas evaporation method. TEM observation has represented that the Mg nanoparticles are almost fully covered with the relatively small Pd nanoparticles. Hydrogen storage property of the Pd/Mg NPs has been obtained by the QCM. Most of the Mg atoms have been hydrogenated by the exposure of hydrogen at the room temperature. Pd L₃-edge NEXAFS reveals that the chemical state of the Pd atoms is metallic (Pd⁰).

Keywords: Hydrogen storage material, Pd/Mg NPs, TEM, QCM, Pd L₃-edge NEXAFS

背景と研究目的: Mg は水素化物 MgH₂ を形成することで 7.6 wt% もの水素を吸蔵することが可能な材料である。しかし、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、反応温度の低下が実応用における課題となっている[1]。Mg の水素吸蔵に要する温度の低下には触媒金属の添加とナノ粒子化が有効である。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することが可能である[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[3-5]。

本研究では Mg ナノ粒子を Pd ナノ粒子で被覆したナノ複合材料 (Pd/Mg ナノ粒子) を新規に作製した。その形態を透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察し、水素吸蔵特性評価を水晶振動子微量天秤 (QCM) で評価した。さらに Pd/Mg ナノ粒子の化学状態分析を目的として Pd L₃ 吸収端近傍 X 線吸収微細構造 (Pd L₃-edge NEXAFS) 測定を行なった。

実験: Pd/Mg ナノ粒子の作製は He ガスを用いたガス中蒸発法によって行った[5]。ナノ粒子作製装置は①Mg ナノ粒子形成室、②Pd ナノ粒子形成室、③ナノ粒子固着室の3つの部屋から構成されている。①から導入された He ガスは①、②を通過した後に③に接続されたターボ分子ポンプによって排気される。①で作製された Mg ナノ粒子は He ガスと共に②に運ばれ、その表面を Pd ナノ粒子で覆われ、その後③にて 50 μm² のカプトン膜上に固着された。このときの QCM で見積もった Mg と Pd の質量

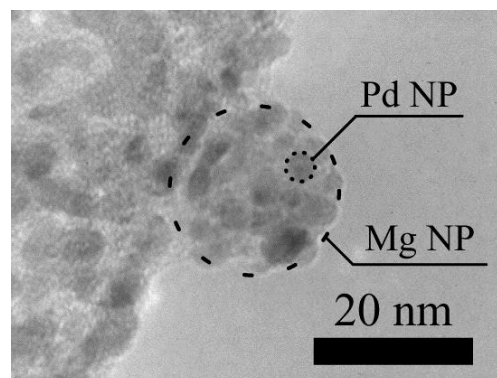


Fig. 1. TEM bright field image of the Pd/Mg nanoparticles (Pd/Mg NPs).

比 (Mg/Pd) は0.70であった。ナノ粒子試料を高真空下でトランスファーベッセル[6]内に格納し、その後に乾燥窒素で雰囲気置換したグローブボックスに輸送した。グローブボックス内において試料表面をPMMA樹脂によって被覆することで大気酸化を抑制した。

Pd L₃-edges 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線の単色化を行い、分光結晶としてGe(111)を用いた。入射X線エネルギーの校正は、金属Pd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3174.5 eVにすることで行った。NEXAFSスペクトルは部分蛍光X線収量法を用いて取得した。

結果、および、考察： Fig. 1にTEM観察で得られたPd/Mgナノ粒子の明視野像を示す。図中では20 nm程度のMgナノ粒子の周りを2~3 nmのPdナノ粒子が覆っている様子が見て取れ、Pd/Mgナノ粒子を作製できたことを確認した。

Fig. 2にQCMを用いて得られたPd/Mgナノ粒子の圧力組成等温線を示す。これは水晶振動子上に固着したPd/Mgナノ粒子に対して水素ガスを室温(303 K)で曝露することで得られたものである。0.01~1 Torrの広い圧力範囲で見られるプラトー領域はMgの水素吸蔵によるものであり、Mgのみの水素吸蔵量は2.8 wt%であった。MgとPdの質量比を考慮すると全Mg原子の89%が水素吸蔵していることとなり、Pdナノ粒子でMgナノ粒子表面を修飾することでほぼ全てのMg原子は水素化することができたといえる。

Pd/Mgナノ粒子のPd L₃-edge NEXAFSを

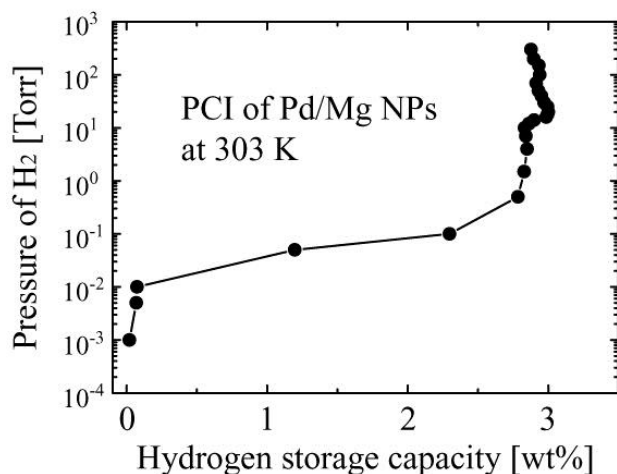


Fig. 2. Pressure-composition isotherm (PCI) of the Pd/Mg NPs at the room temperature (303 K).

Fig. 3に示す。化学状態の標準としてPd板のスペクトルを同様に示している。Pd周りの配位環境の変化することで、そのL₃-edge NEXAFSの第1ピークにシフトが見られることが知られているが[7]、Fig. 3のPd/Mgナノ粒子のスペクトルにはそういった、いわゆる化学シフトと呼ばれるものは見られず、第1ピークより高エネルギー側の構造もPd板(Pd⁰)と一致していた。すなわち、Mgナノ粒子表面上のPdナノ粒子の大部分は0価の状態にあり、Mgナノ粒子と金属間化合物を形成していたとしても、それは界面近傍のみに限られると考えられる。

文献

- [1] I.P. Jain, C. Lal, A. Jaini, *Int. J. Hydro. Ener.* **35**, 5133 (2010).
- [2] 吉村和記, *表面技術* **56**, 882 (2005).
- [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**, 16675 (2005).
- [4] Ki-Joon Jeon, H.R. Moon, A.M. Ruminski, B. Jiang, C. Kisielowski, R. Bardhan and J.J. Urban, *Nature Materials* **10**, 286 (2011).
- [5] 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).
- [6] 中西康次, 八木伸也, 太田俊明, *電気学会論文誌C* **130**, 1762 (2010).
- [7] Z. Liu, K. Handa, K. Kaibuchi, Y. Tanaka, J. Kawai, *Spectrochim. Acta* **59B**, 901 (2004).

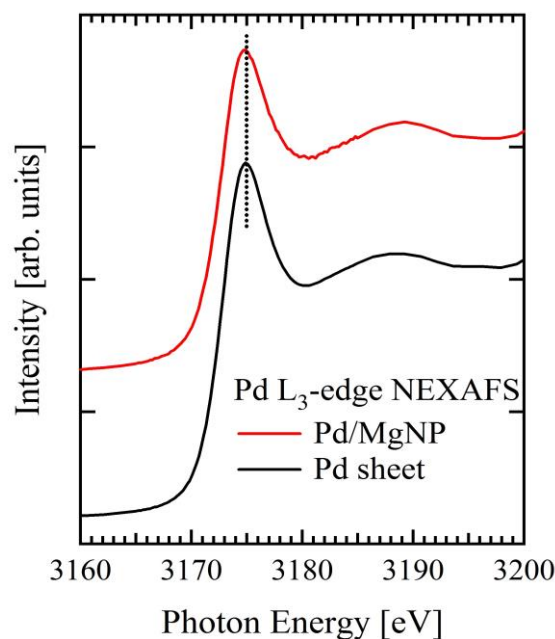


Fig. 3. Pd L₃-edge NEXAFS spectra of the Pd/Mg NPs and the Pd sheet.