



金属ナノ粒子・薄膜表面およびその分子吸着反応の XAFS 分析

八木伸也¹ 小川智史² 大月健太² 塚田千恵³

1 名古屋大学 未来材料・システム研究所 2 名古屋大学大学院工学研究科

3 名古屋大学 シンクロトロン光研究センター

キーワード : Pd ナノ粒子、液中プラズマ法、Pd L₃ 吸収端、He パスシステム

1. 測定実施日

2017年6月7日 BL6N1 (2シフト)
2017年6月22日 BL6N1 (2シフト)
2017年7月19日 BL6N1 (2シフト)
2017年7月27日 BL6N1 (2シフト)

2. 研究背景と目的

金属ナノ粒子の作製については種々の作製方法を用いて多くの種類のナノ粒子作製が実施されているが、それらナノ粒子の表面における酸化または還元状態に関する化学状態に関する知見は、試料が固体であれば容易に XPS 測定によって得られる。しかしながら、液相で反応させて得られたナノ粒子の場合は、特に 4000 eV までの軟 X 線領域の X 線を用いた分析では、その化学状態分析を実施するには一工夫が必要となる。

本研究課題においては、水素吸蔵材料の開発につながる知見を得ることを目指して、Pd ナノ粒子を液中プラズマ法（低温プラズマを用いる作製手法：Fig.1 参照）によって作製した際に、ある電解質を使用した場合は作製した Pd ナノ粒子は沈殿を生じないが、別の電解質を使用した場合には、容易に作製した後の Pd ナノ粒子は凝集反応を示し沈殿を生じることがわかっている。本研究では、Pd ナノ粒子沈殿物 (PdNP prep.)、Pd イオンを含む水溶液 (Pd²⁺)、そして Pd シートについて Pd L₃ 吸収端 NEXAFS スペクトルの解釈を通してその沈殿物の生成原因を明らかにすることを目的とする。

3. 実験について

Fig.1 に示すように、Pd ナノ粒子は対向するように配置した Pd ロッド(直径 1 mm)の隙間に生じた低温プラズマによって生成される。そのロッド間に印加した際にロッド間に流れる電流値を制御するために少量の電解質を溶媒に溶解させる。

PdPd ナノ粒子の沈殿物試料については、遠心分離機を用いて沈殿物のリンスを実施しながら余分なイオン物質やコンタミ元素の濃度を低くする操作を行った。その後、適当なポリマー膜中に沈殿物試料ならびに Pd イオンを含む水溶液を封入した。NEXAFS 測定は、He パスシステムを用い蛍光収量法で行った。

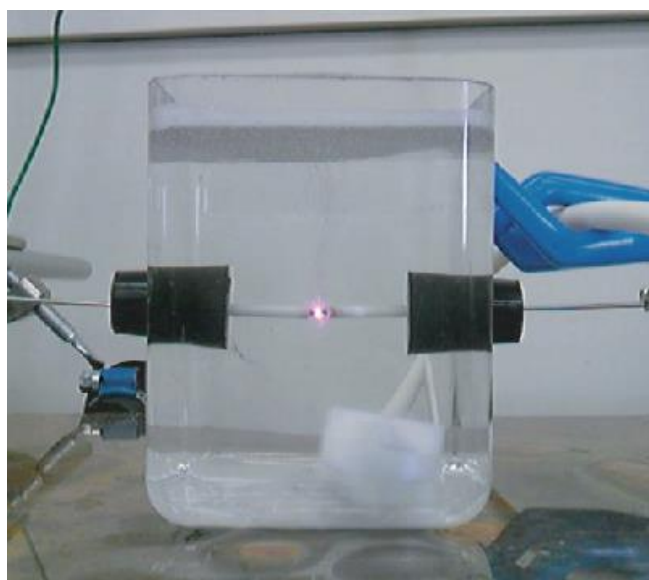


Fig. 1 液中プラズマ法によるナノ粒子の作製風景

3. 結果および考察

Fig.2 に Pd の L₃ 吸収端 NEXAFS スペクトルをまとめたものを示す。標準試料の Pd シートは緑色で、

Pd ナノ粒子の沈殿物は赤色で、そして Pd イオンは青色で表示している。また、3つの NEXAFS スペクトルは 3210 eV 付近の edge-jump の値で規格化されている。

概ね 3 つのスペクトルの概形は似ているが、細かなところに差があることがわかる。残念なことに、ここで示している Pd シートのスペクトルからは、金属状態の Pd に関する知見というよりも、酸化状態にある Pd の知見が得られたという結論となった。また、Pd ナノ粒子の沈殿物は 3173.5 eV 付近に見られるピークの位置も Pd²⁺イオンのピーク位置と一致しており、その表面を含むかなりの Pd 原子は酸化状態にあることが考えられる。

作製時の条件として準備した電解質の種類、その水溶液に対する pH 値、さらには Pd イオン（カチオン）に対するカウンターイオン（アニオン）の種類についても、まだまだ考慮すべき条件が多く存在するため、全体を俯瞰した結論は現時点の結果からは、多くは語れない状態である。これら作製条件は、今後の課題として考慮する予定である。

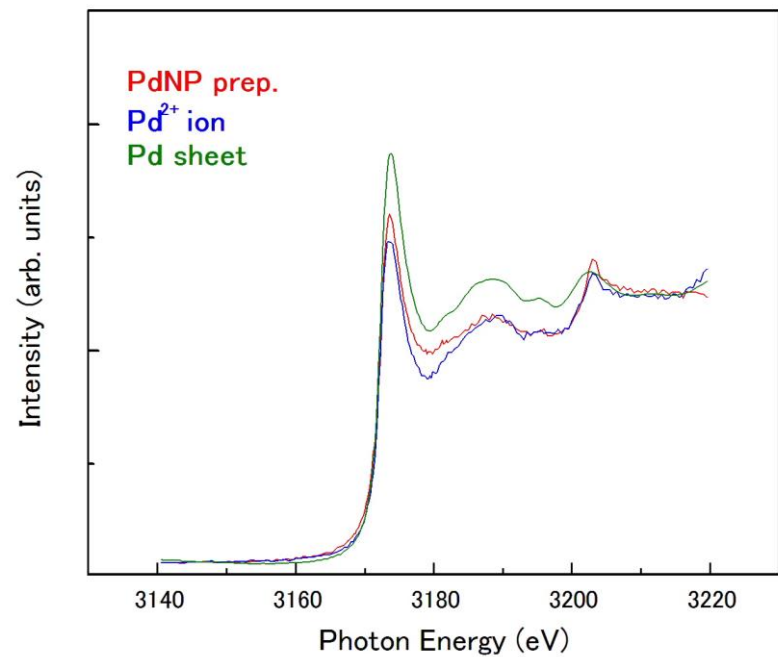


Fig. 2 Pd の L₃ 吸収端 NEXAFS スペクトル