



水素雰囲気下での Pd L₃-edge NEXAFS 測定による Pd ナノ粒子の PCI 取得の試み

小川智史¹, 八木伸也^{1,2}

1 名古屋大学大学院工学研究科エネルギー理工学専攻, 2 名古屋大学未来材料・システム研究所

キーワード : Pd ナノ粒子, 水素吸蔵材料, 圧力-組成等温線

1. 測定実施日

2017年3月2日 BL6N1 (2シフト)

2017年3月15日 BL6N1 (2シフト)

2. 概要

Pd ナノ粒子の水素吸蔵における圧力組成等温線 (PCI) の NEXAFS 分析による取得を目指して、雰囲気中の水素分圧を変えながら Pd ナノ粒子の Pd L₃-edge NEXAFS 測定を行なった。あいち SR BL6N1 の大気圧 XAFS 室に希釈水素ガス供給ラインと除害筒への排気ガスラインを設置し、希釈水素ガスの流量を変化させることによって大気圧 XAFS 室内の水素分圧の制御を試みた。結果的に、流量不足のために十分な水素分圧制御にはいたらなかったが、Pd ナノ粒子の PCI 取得に関する知見を得た。

3. 背景と研究目的

Pd ナノ粒子はバルクとは異なる水素吸蔵特性を示す^[1]。この原因としてフェルミ準位近傍での電子状態変化に注目し、これまでに Pd ナノ粒子の Pd L₃-edge NEXAFS をあいち SR BL6N1 にて測定してきた。Pd ナノ粒子の NEXAFS スペクトルから得られる情報は電子状態だけでなく、水素吸着と水素吸蔵に伴う化学状態変化に関する情報を弁別して得ることもできる。本研究ではガス中蒸発法で作製した Pd ナノ粒子に対して雰囲気中の水素ガス分圧を変化させながら NEXAFS 測定を行うことで、Pd ナノ粒子の圧力組成等温線 (PCI) を取得することを試みる。BL6N1 末端装置の大気圧 XAFS 室内で、He ガスと希釈水素ガス (4 wt% in He) の流量比を変えながら Pd ナノ粒子試料の NEXAFS 測定を行う。水素分圧の変化に伴う NEXAFS スペクトル中の金属状態と水素化物状態の割合から PCI が得られる。また、Pd L₃-edge NEXAFS では水素の吸着に特有なスペクトル変化が得られるため^[2]、吸蔵と吸着を弁別したこれまでにない PCI を得ることが可能であると考えられる。

4. 実験内容

Pd ナノ粒子試料は He ガスを用いたガス中蒸発法で作製した^[1]。9 kPa の He ガス雰囲気下で Pd を蒸発させることによって形成される Pd ナノ粒子を金蒸着された水晶振動子基板上に固着させた。作製した Pd ナノ粒子は真空中であいち SR から貸与されたトランスファーベッセル中に格納することで、大気に曝すことなく BL6N1 末端装置に運搬し、XAFS 測定を行った。

Pd L₃-edge NEXAFS 測定はあいち SR BL6N1 で行った。Fig. 1 に示すような希釈水素及び He ガス供給ラインと排気ガスラインを

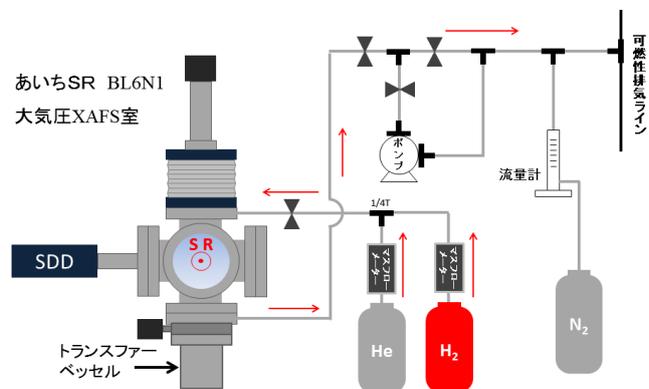


Fig. 1 Schematic view of the ambient pressure XAFS system with He and dilute H₂ gases supply.

大気圧 XAFS 室周辺に設置し、He 及び希釈水素ガスの混合ガスを合計 250 sccm に保ちながら NEXAFS 測定を行なった。シリコンドリフト検出器 (SDD) を用いた部分蛍光 X 線収量法 (PFY) によって NEXAFS スペクトルを得た。

5. 結果および考察

Fig. 2 に希釈水素雰囲気下での測定によって得られた Pd ナノ粒子の Pd L₃-edge NEXAFS スペクトルを示す。希釈水素の流量の増加に伴って、スペクトル全体の形状に大きな変化は見られないが、Fig. 3 で明らかなようにピークトップのシフトが見られた。このシフトは 20 sccm までの低流量域で見られるが、その後の流量では見られなかった。このときの水素分圧は Pd の水素吸蔵の平衡圧より低いいため、Pd 水素化物の形成によるシフトとは考えにくい。同様のピークのシフトは Pd 薄膜の場合でも見られているため³⁾、Pd ナノ粒子中への水素の固溶または Pd ナノ粒子表面への水素吸着の影響によると考えられるが、はっきりとしたことは現時点で述べることはできない。

今回の実験では Pd の水素吸蔵の平衡圧以上の分圧に相当する流量の希釈水素雰囲気下でも Pd の水素化によるスペクトル変化は見られなかった。原因として、全流量から計算される水素分圧が平衡圧を上回っていたとしても、希釈水素の流量が低すぎるために測定時間内に測定室内の雰囲気気を十分に置換仕切れなかったのではないかと考えている。

6. 今後の課題

今回の測定ではマスフローメーターの最大流量が足りず、十分な水素置換ができなかったが、NEXAFS 分析による PCI 取得の指針が得られた。次回測定時ではフローメーターを大流量化すると共に、粒子径の異なる Pd ナノ粒子試料を準備することで、NEXAFS 分析によって得た PCI の粒子径依存性を調べていく。

5. 参考文献

1. S. Ogawa, T. Fujimoto, T. Kanai, N. Uchiyama, C. Tsukada, T. Yoshida and S. Yagi, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **13**, 343-346 (2015).
2. T. Kubota, Y. Kitajima, K. Asakura and Y. Iwasawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **72**, 673-681 (1999).
3. S. Ogawa, C. Tsukada, T. Ohta, T. Yoshida and S. Yagi, "MEMOIRS OF THE SR CENTER RITSUMEIKAN UNIVERSITY" **18**, 27-35 (2016).

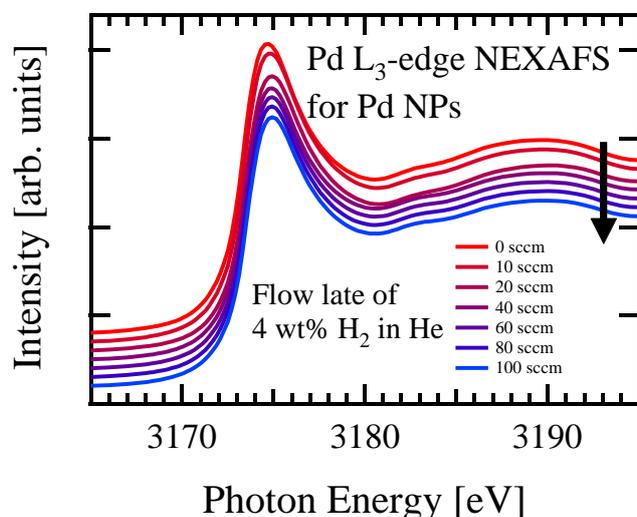


Fig. 2 Pd L₃-edge NEXAFS spectra of the Pd NPs under the dilute H₂ gas atmosphere.

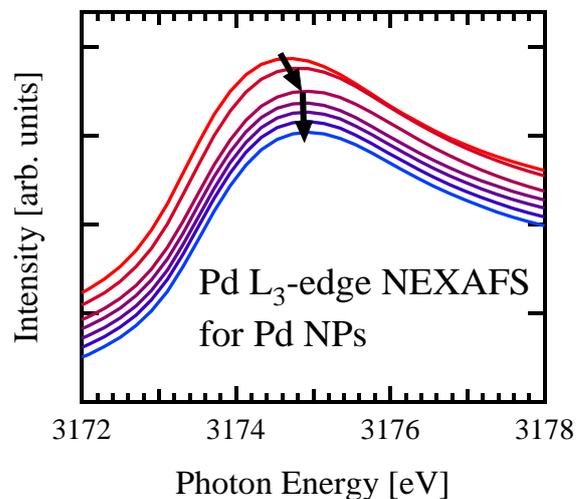


Fig. 3 Magnified figure of Pd L₃-edge NEXAFS spectra of the Pd NPs around the first peak region.