



Pd 担持 Co_3O_4 ナノ粒子水素センサの Pd 局所構造の測定

古賀 健司
産業技術総合研究所

キーワード：ナノ粒子，酸化物，水素センサ，パラジウム

1. 背景と研究目的

レーザーアブレーション法は、気相中に極微小の金属や酸化物ナノ粒子を高純度かつケミカルフリーに生成させる、非常に有用な方法である。レーザーアブレーション法を用いて、3 nm 程度の p 型半導体 Co_3O_4 ナノ粒子を生成し、それらを金薄膜電極付きの石英基板上に捕集して作成した膜は、良好な電気抵抗型水素センシングを示したが、 Co_3O_4 ナノ粒子に、さらに極微小な Pd を添加することで、応答性能が向上することが明らかになった。XPS 測定から、Pd は酸化物(PdO_x)になっていることが明らかとなったが、極微小な故、その局所構造は XRD や STEM では計測が困難であった。今回、BL11S2 で実施可能な Pd K 端 XAFS の測定から局所構造を明らかにすることを目的とした。

2. 実験内容

測定用の PdO_x - Co_3O_4 試料は、試料中の Pd の金属原子濃度が 1~20% の 7 種類 (1, 3, 5, 7.5, 10, 15, 20 at.%) であり、石英板上に 10 mm 角程度の大きさで膜状に作成した。Pd K 端 XAFS 測定では、ビームに対して膜面を 5° 傾けた斜入射条件とし、蛍光法と転換電子収量法による同時測定を行った (Si(111) 分光結晶使用)。同時測定実施の理由は、蛍光法での自己吸収の程度が未知であったため、転換電子収量法のデータと合わせ、その程度を判断するためである。測定時間は、Pd 濃度が 1~5 at.% では、40~80 分、それ以外は 20 分程度で解析に十分な質のデータを得ることができた。結果として、自己吸収の影響はすべての試料について問題にならなかったため、解析では蛍光法のデータを用いることができた。標準試料は以下の 3 種を透過法で測定した：Pd foil (Pd^0), PdO (Pd^{2+}), K_2PdCl_6 (Pd^{4+}) (BN 粉混合ペレット)。

3. 結果および考察

Fig.1 は、蛍光法で取得した波数 k に対する EXAFS 振動である。 $k = 11 \text{ \AA}^{-1}$ までを解析に使用することができた。Pd 組成によるスペクトル変化の大きな特徴として、組成が小さくなるほど振幅が大きくなる点であり、微細な部分にも変化が見えた。最も組成が大きな 20 at.% の試料の PdO_x は、STEM 観察より、1~3 nm のナノ粒子であることが判明していた。その動径構造関数の解析を Artemis を用いて行った結果、代表的な PdO および PdO_2 の結晶構造では説明できなかった。他の Pd 酸化物の結晶構造の候補を探索し解析を進める。一方、Pd 組成が希薄な 1~5 at.% の試料では、STEM 観察では粒子状の PdO_x は全く見当たらなかったため、Pd (イオン) は Co_3O_4 結晶の内部または表面の Co^{2+} または Co^{3+} サイトに置換され存在している可能性があるが、これについても解析を進める。

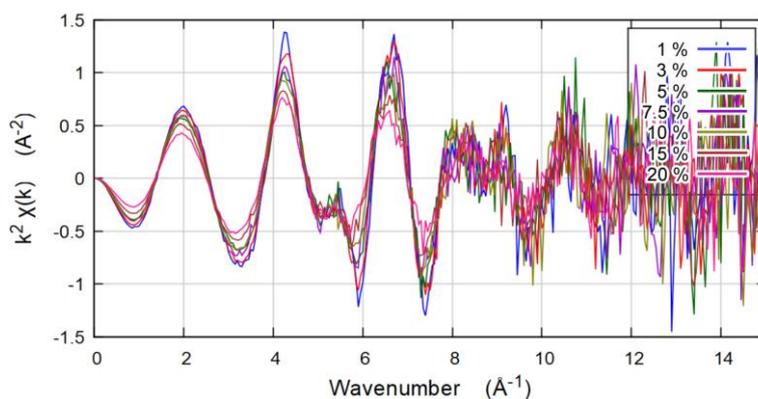


Fig.1 PdO_x - Co_3O_4 の Pd K 端 EXAFS 振動の Pd 組成依存性

謝辞 本実験は、JSPS 科研費 JP17K06808 の助成を受けて実施した研究の一部です。