



Pd 添加 Co_3O_4 ナノ粒子の微量水素反応中その場 XAFS 計測

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

p 型半導体 Co_3O_4 のナノ粒子で構成された膜は、乾燥空気中の微量の水素に対して、良好な電気抵抗型センシング特性を示すが、Pd を添加することで著しく性能が向上する。Pd が触媒作用を示していることは明らかであるが、微量な水素との反応中に、Pd の局所構造 (Pd-O 配位数やボンド長など) や Pd の価数がどのように変化するか？ (または変化しないのか?) を、その場 XAFS 測定から明らかにすることは、水素センサーのメカニズムの核心に迫るアプローチとなる。

2. 実験内容

試料は、石英ガラス板 (10 ϕ , 1 mm) 上に作成した Pd- Co_3O_4 (Pd の金属原子濃度 5%) のナノ粒子 (~3 nm) の堆積膜 (~100 μm) である。Pd K 端 in-situ XAFS 測定では、試料を in-situ 蛍光 XAFS 用のホルダーに装填し、ビーム (Si(111)分光結晶使用) に対し 45° 傾斜した状態で、7 素子 SDD を使用し、蛍光法での信号を検出した。試料温度 125°C で、乾燥合成空気を暴露した状態と、水素 0.1% を含んだ乾燥合成空気を暴露した状態でデータ取得し、再現性確認のために、これらの測定を繰り返した。測定では、試料後方に Pd foil を設置し、その透過法でのデータを同時取得することでエネルギー軸を補正した。標準試料は、実験番号 201806020 にて、以下の 3 種を透過法で測定していたので、これらのデータを XANES 領域のデータ解析に使用した：Pd foil (Pd⁰), PdO (Pd²⁺), K_2PdCl_6 (Pd⁴⁺) (BN 粉混合ペレット)。

3. 結果および考察

Fig.1 は、Pd K 端 XANES での標準試料 Pd foil (Pd⁰), PdO (Pd²⁺), K_2PdCl_6 (Pd⁴⁺) からの信号と、試料からの信号をプロットしたものである。ここで、"Air 1st", "H₂ 1st" は 1 回目の乾燥空気暴露、0.1% 水素含有乾燥空気暴露をそれぞれ表し、"2nd" は、2 回目を表す。標準試料データは、Pd 価数が増加するにつれて、高エネルギー側へ化学シフトした。一般的に、変曲点におけるエッジエネルギーと価数の関係から、試料の価数の見積りが行われるが、 K_2PdCl_6 の吸収の立ち上がりが他よりも鋭く、系統的な関係を得ることができなかった。そこで、主な吸収が開始される直前でのデータ (規格化されたエネルギー値の 0.2 付近) を使用することで、試料の価数情報を見積もった。図の拡大図の通り、試料の平均価数は、+2 と +4 の中間にあることがわかった。さらに、乾燥空気暴露と 0.1% 水素含有乾燥空気暴露では、データの再現性を鑑みると、明らかに、後者で Pd 平均価数が小さくなっている。検量線を作成することで決定した Pd 平均価数は、乾燥空気中では 3.42、0.1% 水素含有乾燥空気中では 3.27 であった。Pd 触媒は、微量水素によって、時間空間平均として、わずかに還元されることが明らかとなった。一方、EXAFS 領域では、変化が見られなかった。

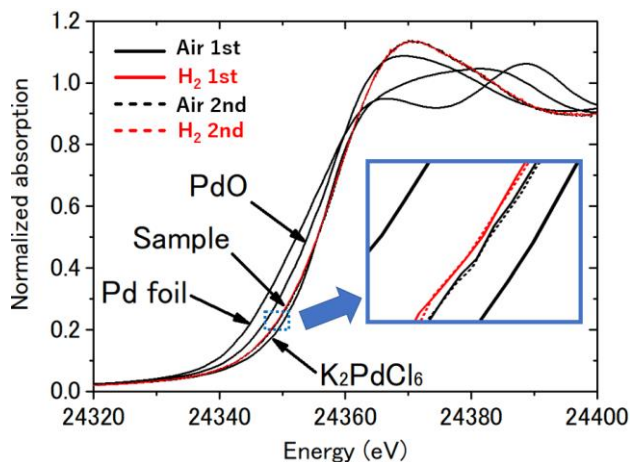


Fig.1 Pd- Co_3O_4 ナノ粒子の Pd K 端 in-situ XANES

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。