

令和 3 年 6 月 16 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04682

研究課題名（和文）XAFS-XRD同時測定からの水素吸蔵ダイナミクス

研究課題名（英文）Dynamical observation of hydrogen absorption by XAFS-XRD

研究代表者

吉岡 聡 (Yoshioka, Satoru)

九州大学・工学研究院・助教

研究者番号：50452818

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：Pd金属の水素吸蔵過程での局所構造と相変化について、XAFSとXRDによって観察した。Pd L3吸収端近傍でXAFSおよびXRDを水素雰囲気下の同一環境下測定するために、試料セルを設計・製作した。XRDでは、水素吸蔵を示す格子定数の系統的な膨張およびalpha相からbeta相へ転移の際に生じるプラトー領域が観察され、さらにそれらの圧力が増圧と減圧過程で異なるヒステリシスも示された。一方のXAFS実験では、吸収端がシフトし、Pd-H間の結合生成を示すピークが出現した。このようなXAFSスペクトル変化にもプラトー領域やヒステリシスが現れ、格子膨張と電子状態変化の相関がみられた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

持続可能型社会の構築に向け、水素エネルギーの活用が注目されている。水素エネルギーの利用には水素貯蔵技術の進展が欠かせない状況にある。高い水素/金属比を示すことが広く知られているPdについてその水素吸蔵過程での格子変化と電子状態変化の関係を観察できたことは、他の材料の水素吸蔵能について検討する際に有効である。さらに本研究で新たに開発・製作した試料セルは他の材料の水素吸蔵過程での構造変化を観察することが可能であり、波及効果は非常に大きい。

研究成果の概要（英文）：High capacity of hydrogen absorption in palladium has been reported more than a hundred years before. However, on the hydrogen absorption process, their relations between lattice expansion and electronic structure have not been fully revealed. In this study, we performed XRD and Pd L3-edge XAFS to observe palladium lattice expansion and electronic structure, respectively, in hydrogen atmosphere. To carried out in situ x-ray measurements, we have designed and built a reaction sample cell. We prepared thin film samples with 500 nm thick and nano-particle (NPs) samples with 10 nm. In the process of increasing hydrogen pressure, XRD profile showed lattice expansion due to the hydrogen absorption. On the other hands, the XAFS spectra showed shift to higher energy and a new peak, which indicated formation of bonds between palladium and hydrogen, on hydrogen loading process. Moreover, XRD profile and XAFS spectra showed hysteresis behavior depending on loading and unloading of hydrogen.

研究分野：材料工学

キーワード：水素吸蔵 X線吸収分光 X線回折 Pd

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

水素の貯蔵・吸蔵技術の開発・進展は、近年普及しつつある燃料電池をはじめ、様々な分野で求められている。水素吸蔵材料には、Ni 基や Mg 基の合金など様々な物質が研究されているが、パラジウム (Pd) が極めて高い H/Pd 比を示すことが 1860 年代より知られている。Pd では、面心立方構造に希薄に H が固溶した  $\alpha$  相から高濃度に H が吸蔵された岩塩型構造 PdH の  $\beta$  相に変態する。その相転移過程にはプラトー領域があり、吸蔵過程と脱離過程ではヒステリシスを示す。このような構造解析は、古くから X 線回折 (XRD) および中性子回折による結晶相の同定を中心に行われ、バルク Pd では  $\beta$  相転移で 10% 程度の格子膨張が報告されている。しかし、その局所構造については、十分に解明されず、中性子散乱や核磁気共鳴などにより  $\beta$  相の H の配位状態が 6 配位である報告されている程度である。さらに、ナノ粒子では一部の H が 4 配位サイトに位置することが示唆されるなど、ナノ粒子とバルク Pd では局所状態が異なる可能性がある。このように Pd の水素吸蔵特性は古くて新しい課題であり、特に Pd 電子状態について直接的な観察が出来ていない。

### 2. 研究の目的

水素吸蔵に伴う体積膨張すなわち格子変位と Pd-H 間の電子構造変化の相関を明らかにすることは、水素吸蔵特性発現のメカニズムに関する大きな知見が得られると期待できる。そこで、本研究ではバルク Pd 及び Pd ナノ粒子での  $\alpha$ - $\beta$  相変態過程での電子構造のダイナミクスについて相変化と同時に、包括的に観察・解明することを目的とした。

### 3. 研究の方法

上記目的を達成するために、水素吸蔵に伴う Pd の格子膨張を XRD 測定により観察し、Pd の電子状態変化を X 線吸収分光法 (XAFS) 法により観察した。実験には、膜厚 500 nm 程度の Pd 薄膜試料および粒径が 10 nm 程度のナノ粒子を準備した。これまで Pd の XAFS 実験では、K 吸収端の測定が数多く行われている。一方、L 吸収端のスペクトルは、K 吸収端に比べエネルギー分解能が高いことから局所環境を反映する情報が得られるが、その吸収端が低エネルギーに位置するため、ガス雰囲気でのその場実験などの測定環境の構築が難しい。そこで本研究では、Pd  $L_3$  吸収端近傍のエネルギーで XAFS および XRD を水素雰囲気下の同一環境下測定するために、専用の試料セルを設計・製作し、シンクトロン X 線ビームライン設置した。実験は、九州シンクロトロン光研究センターの九州大学ビームラインで行った。観察実験は、水素分圧を真空排気下から 1 気圧の間で細かく変化させ、各圧力下での XAFS および XRD を測定した。水素を導入する増圧過程および排気する減圧過程の両方を測定した。

### 4. 研究成果

#### XRD と XAFS の相関

図 1 に薄膜試料の水素分圧による Pd (111) 回折ピーク付近の XRD 変化の結果を示す。水素導入圧力 5~10 kPa ではピークがシフトし、10 kPa では低角度側に新たなピークが生じる。これらは、水素が面心立方構造 Pd の格子間に希薄に固溶した  $\alpha$  相の膨張と PdH の岩塩型構造  $\beta$  相の出現を示している。さらに 15 kPa 以降は水素導入前に高角度側にあったピークが消失して低角度ピークのみが観察され、 $\beta$  相へ転移が進行したことを示している。また、減圧過程では、低角度のピークの消失が増圧過程に比べて低くなり、ヒステリシスを示した。このような格子定数変化と水素圧力の変化の挙動は、これまでの報告と良い一致を示した。

XAFS 測定では、増圧過程で、水素分圧 5 kPa で 3173 eV の吸収端でのピークが高エネルギー側にシフトし、3180 eV に新規ピークが出現している。新規ピークは、Pd とその格子中に吸蔵された水素間に形成された反結合性軌道を示している。その後、水素分圧の増加とともにこのピークは増大している。一方、減圧過程では、5 kPa で

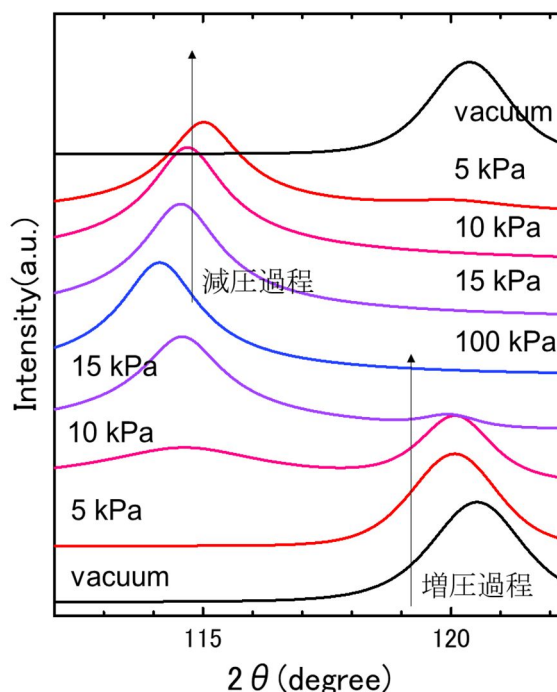


図 1 増圧過程および減圧過程の Pd 薄膜の回折プロファイル

3180 eV のピークの減少や吸収端ピークの低エネルギー側への回復が観察され始める。Pd の水素圧力-組成同様に XAFS スペクトル挙動にもヒステリシスが示された。このようなヒステリシスの挙動はこれまでも XRD 等の回折実験によって報告されていたが、XAFS スペクトルでもそれに対応するような変化を示すことを本研究で明らかにした。

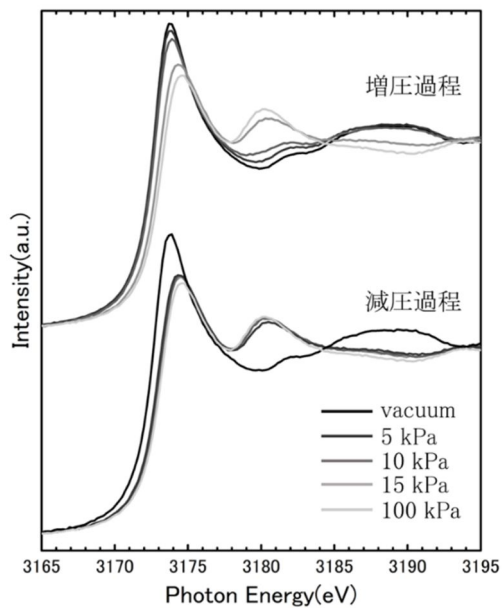


図 2 増圧過程および減圧過程の Pd 薄膜の Pd L<sub>3</sub> 端スペクトル

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 S. Yoshioka, K. Tsuruta, T. Yamamoto, K. Yasuda, S. Matsumura, T. Sugiyama, Y. Oba, N. Ishikawa, E. Kobayashi, K. Okudaira	4. 巻 0
2. 論文標題 Local structure investigations of accumulated damage in irradiated MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J Am Ceram Soc.	6. 最初と最後の頁 1-10
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1111/jace.17101	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 鳥越琢磨, 吉岡聡, 杉山武晴, 瓜田幸幾, 中越修, 松村晶
2. 発表標題 XAFS-CT法によるNi基触媒材料の状態解析
3. 学会等名 日本顕微鏡学会九州支部学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 S. Yoshioka, T. Yoshimoto, T. Yamamoto, K. Yasuda, S. Matsumura, T. Sugiyama, E. Kobayashi, H. Kobayashi, H. Kitagawa
2. 発表標題 In Situ Observation of Hydrogen Absorption in Palladium Nanoparticles
3. 学会等名 17 International Conference on X-ray Absorption Fine Structure (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 三宅 翔太, 重松 晃次, 山本 知一, 吉岡 聡, 安田 和弘, 松村 晶
2. 発表標題 Pd水素吸蔵過程のX線構造解析
3. 学会等名 H30年度金属学会, 鉄鋼協会, 軽金属学会九州支部合同学術講演会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------