

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 9 日現在

機関番号：13901

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2014～2015

課題番号：26889034

研究課題名(和文) コアシェル構造を有する新奇Mg-Pdナノ粒子の開発と水素吸放出特性評価

研究課題名(英文) Fabrication and characterization of the core-shell type Pd/Mg nanoparticles for the hydrogen storage application

研究代表者

小川 智史 (Ogawa, Satoshi)

名古屋大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：70739101

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究はMgの核とPdの外殻からなるコアシェル構造を有するナノ粒子(Pd/Mgナノ粒子)の作製を目的として行なわれた。Pd/Mgナノ粒子の作製にはガス中蒸発法を用い、ナノ粒子作製装置を2段に連結させることでMgコアとPdシェルの形成を試みたが、PdがMgナノ粒子表面上でナノ粒子状になってしまい、MgコアをPdシェルで完全に被覆することは達成できなかった。しかし、このナノ粒子材料の水素吸蔵量を調べたところ、9割近くのMg原子が水素化されており、既往の結果をしのぐ性能が得られた。X線を用いた化学状態分析の結果、Pdナノ粒子とMgナノ粒子の間では金属間化合物が形成されていることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：We have attempted the fabrication of the core-shell type nanoparticle composed of Mg core and Pd shell (Pd/Mg NPs) for the hydrogen storage application. The gas evaporation method using He gas was adopted to fabricate the Pd/Mg NPs. The evaporated Mg atoms were condensed into the Mg NPs in the He gas atmosphere. After that, the surface of the Mg NPs was decorated with Pd. As a result, unfortunately, we have not been able to establish the covering the Mg NPs with Pd shell. The Pd atoms have formed the Pd NPs on the surface of the Mg NPs. We have investigated the hydrogen storage property of this composite material of the Mg and Pd NPs. The almost 90% of the Mg atoms in this material have been hydrogenated at the room temperature. The analyses of the chemical state using X-ray have revealed that the interfacial Mg-Pd alloy is formed between Mg and Pd nanoparticles.

研究分野：ナノ材料工学

キーワード：コアシェル型ナノ粒子 水素吸蔵材料 マグネシウム パラジウム XPS NEXAFS

### 1. 研究開始当初の背景

Mg は水素化物 ( $MgH_2$ ) を形成することで 7.6 wt% もの水素を吸蔵することが可能であり、軽量かつ安価なことも相まって実用材料として有力視されている。しかし、Mg 表面が水素分子の解離に対して不活性であり、かつ  $MgH_2$  自身が材料中の水素拡散を制限するため、結果的に Mg の水素吸放出には 300 °C 以上の高温条件が不可欠である点が実応用の妨げとなっている。水素分子の解離活性の向上に関しては、Pd による被覆が有効である。Pd を表面上に成膜した Mg 薄膜は室温、1 気圧の水素雰囲気下における水素吸放出が可能であることが報告されている<sup>1)</sup>。さらにこの材料をナノ粒子化することで固体内部での水素拡散がナノ粒子の半径程度まで短くなるため、 $MgH_2$  による水素拡散の抑制を極限まで低減することが可能である。

### 2. 研究の目的

本研究では室温、1 気圧の水素雰囲気下でも繰り返し水素吸放出が可能な材料の創成を目的として、Pd で Mg ナノ粒子表面を一様に被覆した材料 (Pd/Mg ナノ粒子) の作製とその評価を試みた。Pd/Mg ナノ粒子の概念は図 1 に示すとおりであり、Mg の核と Pd の外殻によって構成されたコアシェル型構造の創成を目指した。コアシェル型であれば、水素分子解離触媒としての Pd と水素吸蔵サイトとしての Mg というそれぞれの役割に対して最適化された構造になっている。また、副次的な利点として耐大気酸化性の向上が見込まれる。Mg ナノ粒子は大気中の酸素や水分子と速やかに反応することが知られており、Pd 層が

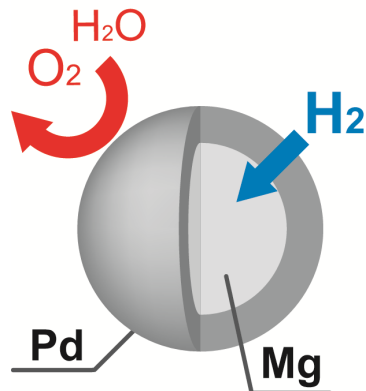


図 1 . Pd/Mg ナノ粒子の概念図 .

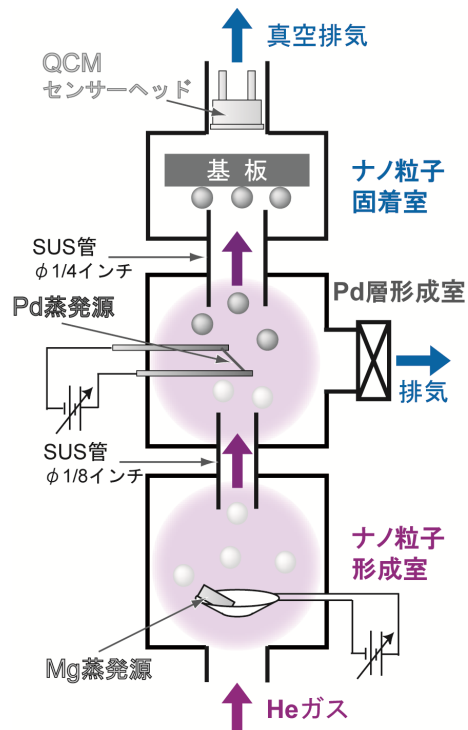


図 2 . Pd/Mg ナノ粒子作製に用いたタンデム型ナノ粒子作製装置 .

Mg 核を保護する役割も担うと期待できる。Pd 層から Mg ナノ粒子に水素が拡散する過程において重要になるのが Mg-Pd 界面における化学状態である。Pd/Mg 薄膜において、Pd 層から Mg 層へと水素が速やかに拡散するためには界面において Mg-Pd 合金層が形成されている必要がある<sup>2)</sup>。本研究ではこの合金層の化学状態分析の手法として X 線光電子分光法 (XPS) と Pd  $L_3$  端近傍 X 線吸収微細構造分析 (Pd  $L_3$ -edge NEXAFS 分析) を利用した。これら X 線を用いた分析手法は非破壊で、かつ指紋的に化学状態を同定することが可能なため、界面化学状態分析に最適な手法であるといえる。

### 3. 研究の方法

一般にコアシェル型ナノ粒子の作製には液相で金属イオンを還元させる手法で作製するケースが多いが、この手法ではイオン化傾向の違いによってコア部分とシェル部分を構成する元素が限定されてしまい、かつ Mg を還元するために Li を含む強力な還元剤を必要とするため<sup>3)</sup>、作製可能な形態、条件に非常に多くの制約が見込まれる。そこで、本研究では気相中のナノ粒子作製手法のひとつであるガス中蒸発法を用い、ナノ粒子作製装置を図 2 の

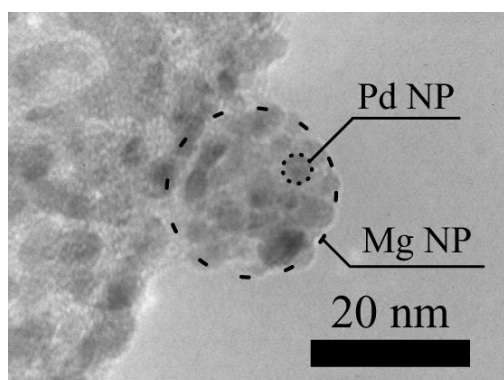


図3 . Pd/Mg ナノ粒子の TEM 明視野像 .

ように連結させることでコアシェル型ナノ粒子の作製を試みた。ガス中蒸発法は希ガス中で金属を蒸発させることで、蒸発した金属原子が希ガス原子との衝突を繰り返し、運動エネルギーを失う(冷やされる)ことで凝集し、ナノ粒子が形成される手法である。以下ではコアシェル型ナノ粒子形成過程について述べる。

最下部のナノ粒子形成室を He ガス(純度 99.99995%)で満たした後に Mg を蒸発させることで Mg ナノ粒子が形成される。ナノ粒子作製中において最上部のナノ粒子固着室は真空排気されており、最上部と最下部の間における差圧によってナノ粒子は上部側へと輸送される。

2 段目の Pd 層形成室に輸送された Mg ナノ粒子に対して、ワイヤー状の Pd を通電加熱することで Pd 層の成膜を行う。このとき、1 段目と 2 段目の間で十分な差圧が生じていなければナノ粒子の輸送はできないため、SUS 管の内径を徐々に大きくし、各部屋における排気速度を調整することによって差圧を生じさせた。Pd 層の厚さは Pd ワイヤーへの通電量で制御可能である。

Pd 層を成膜した後に、ナノ粒子を最上部のナノ粒子固着室へと輸送し、XPS 測定用基板である Si 板、XAFS 測定用基板のカプトン膜にそれぞれ固着させた。

ナノ粒子固着室には水晶振動子微量天秤(QCM)のセンサーヘッドが設置されており、QCM を用いて Pd/Mg ナノ粒子試料の水素吸蔵量の定量が可能である<sup>4)</sup>。QCM は水晶振動子表面上における物質の吸着などによる質量変化を水晶の振動数変化として知ることが可

能であり、質量分解能が非常に高いことが特徴である。本研究ではあらかじめ Pd/Mg ナノ粒子を固着させた水晶振動子に水素ガス(純度 99.99%)を曝露することで、Pd/Mg ナノ粒子の水素吸蔵量を定量した。

XPS 測定装置はナノ粒子作製装置と真空槽を介して接続されており、大気非曝露条件での測定が可能となっている。Pd/Mg ナノ粒子を Si 基板上に固着させた後に XPS 測定装置に Pd/Mg ナノ粒子試料を輸送し、励起光源として Mg K $\alpha$  特性 X 線(1253.6 eV)、電子エネルギー分析器として Phoibos-100(SPECS GmbH)をそれぞれ用いて XPS 測定を行った。

Pd L<sub>3</sub>-edges NEXAFS 測定は立命館大学 SR センター BL-10 にて行った。ゴロブチェンコ型二結晶分光器を用いて X 線の単色化を行い、分光結晶として Ge(111)を用いた。入射 X 線エネルギーの校正は、金属 Pd 粉末のスペクトルにおける第一ピークのエネルギー位置を 3174.5 eV にすることで行った。NEXAFS スペクトルは部分蛍光 X 線収量法を用いて取得した。

#### 4 . 研究成果

図3に TEM 観察で得られた Pd/Mg ナノ粒子の明視野像を示す。図中では 20 nm 程度の Mg ナノ粒子の周りを 2~3 nm の Pd ナノ粒子が覆っている様子が見て取れ、Mg ナノ粒子上に Pd 層が形成されている様子は確認できない。Pd 層の形成を目的として Pd 蒸発量と Pd 層形成室における He ガス圧力をパラメータとしてさまざまな条件での試料作製を試みたが、Pd シェルの形成にはいたらなかった。この原因として、Pd 蒸発量の不足または Mg ナノ粒子表面上で Pd が粒子状にしか成長しない(Volmer-Weber 型成長)などの原因が考えられる。いずれにせよ、Mg ナノ粒子が通過する経路上における Pd 原子密度を高めることで問題の解決が期待できるが、本研究で用いた Pd ワイヤーの直接通電加熱では蒸発原子が Pd 層形成室中に等方的に分散するのみであり、より指向性の高い Pd 原子供給方法として水平対向ターゲットを用いたスパッタ法などが望ましいと考えている。

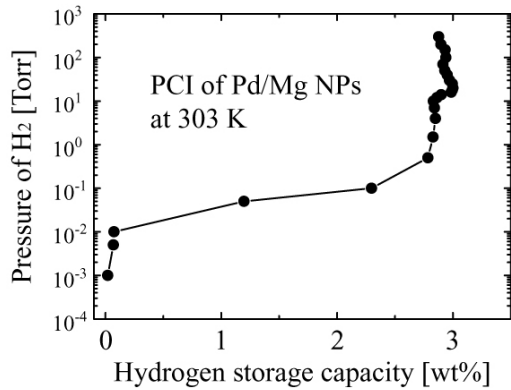


図4 Pd/Mg ナノ粒子の 303 K における P-C 等温線 .

図4に QCM を用いて得られた Pd/Mg ナノ粒子の圧力組成等温線を示す。これは水晶振動子上に固着した Pd/Mg ナノ粒子に対して大気曝露を経ずして得られた結果であり、大気酸化による影響は考慮しなくても良い。0.01~1 Torr の広い圧力範囲で見られるプラトー領域は Mg の水素吸蔵によるものであり、Mg のみの水素吸蔵量は 2.8 wt% であった。このときの QCM で見積もった Mg と Pd の質量比 (Mg/Pd) が 0.70 であったことを考慮すると、全 Mg 原子の 89% が水素吸蔵していることを示しており、Pd ナノ粒子で Mg ナノ粒子表面を修飾することでほぼ全ての Mg 原子は水素化することができたといえる。

本研究では全 Mg 原子のうち 9 割近くもの Mg を水素化することに成功したが、これま

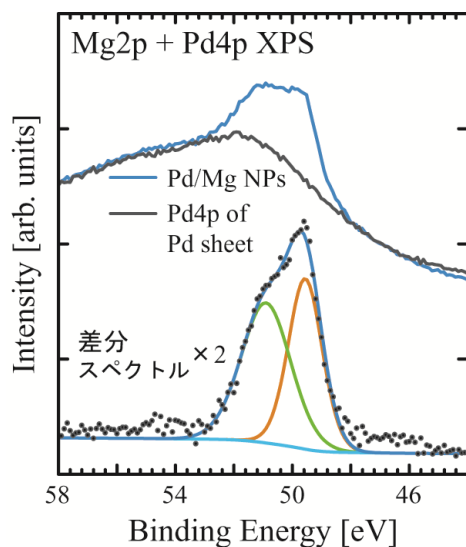


図5 Pd/Mg ナノ粒子の Mg2p 内殻電子 XPS スペクトルと Pd 板の Pd4p スペクトル . 差分スペクトルはこれらのスペクトルの差し引きによって得られた .

でに作製できている Mg ナノ粒子と Pd ナノ粒子の複合材料では最高でも 75% までしか水素化が達成できていない。本研究で立ち上げたタンデム式ナノ粒子作製装置によって高い水素化割合が達成できたといえる。

Pd/Mg ナノ粒子の Mg2p 内殻電子の XPS スペクトルを図5に示す。ここで、Mg と Pd を含む試料の XPS スペクトルにおいては Mg2p と Pd4p のスペクトルが常に 45~60 eV 付近に重なって見られることに注意が必要である。Mg2p スペクトルのみを取り出すために、本研究では Pd 板の Pd4p スペクトルの差し引きを行なった。Pd4p スペクトルの面積強度は Pd/Mg ナノ粒子と Pd 板のそれぞれから得られた Pd3d スペクトルの強度を用いて規格化した後に差し引きに用いた。その結果得られた差分スペクトルは図5に示されている。差分スペクトルは2つの成分に分けることが可能である。ひとつは 51 eV 付近にピークを持つ Mg<sup>2+</sup> の化学状態に起因するピークと、それより低束縛エネルギー側に見られる成分である。この低束縛エネルギー側の成分は Mg 単体 (Mg<sup>0</sup>) 由来のピークに比べても低束縛エネルギー側に位置していることから、Mg と Pd からなる金属間化合物由来の成分であると考えられる。すなわち、Mg ナノ粒子と Pd ナノ粒子の界面またはその周囲では合金相を形成していることが XPS から明らかとなった。

Pd/Mg ナノ粒子の Pd L<sub>3</sub>-edge NEXAFS を図6に示す。化学状態の標準として Pd 板のスペクトルを同様に示している。Pd 周りの配位環境が変化することで、その L<sub>3</sub>-edge NEXAFS の第1ピークにシフトが見られることが知られているが<sup>5)</sup>、図6の Pd/Mg ナノ粒子のスペクトルにはそういった、いわゆる化学シフトと呼ばれるものは見られず、第1ピークより高エネルギー側の構造も Pd 板 (Pd<sup>0</sup>) と一致していた。すなわち、Mg ナノ粒子表面上の Pd ナノ粒子の大部分は 0 価の状態にあり、Mg ナノ粒子との金属間化合物は界面近傍のみに限られると考えられる。

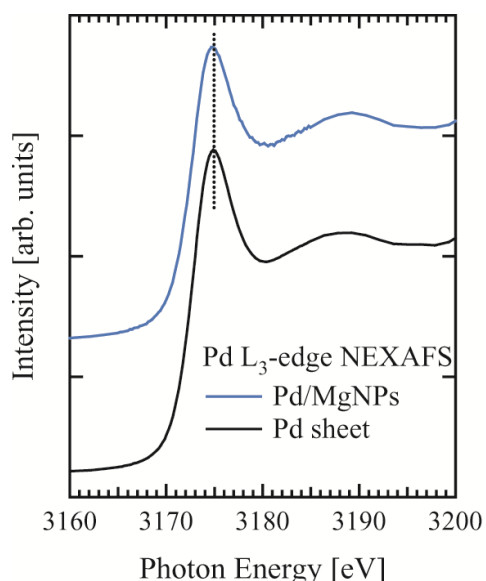


図6 . Pd/Mg ナノ粒子の Pd L<sub>3</sub>-edge NEXAFS スペクトル .

<引用文献>

- 1) 吉村和記, *表面技術* **56**, 882 (2005).
- 2) K. Yoshimura, Y. Yamada, M. Okada, *Surf. Sci.* **566-568**, 751 (2004).
- 3) Ki-Joon Jeon, H.R. Moon, A.M. Ruminski, B. Jiang, C. Kisielowski, R. Bardhan and J.J. Urban, *Nature Materials* **10**, 286 (2011).
- 4) I. Kulchytsky, M. G. Kocanda, and T. Xu, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 113507 (2007).
- 5) Z. Liu, K. Handa, K. Kaibuchi, Y. Tanaka, J. Kawai, *Spectrochim. Acta* **59B**, 901 (2004).

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 1件)

Satoshi Ogawa, Hiroyuki Suzuki, Chie Tsukada, Tomoko Yoshida and Shinya Yagi, *e-J Surf. Sci. Nanotech.*, 査読有, **14**, pp. 150-153 (2016).

[学会発表](計 5件)

小川 智史, 原田和美, 金井友美, 塚田千恵, 小川 雅裕, 太田 俊明, 内山直樹, 八木 伸也, 平成 27 年度立命館大学 SR センター研究成果報告会, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 2015 年 6 月 13 日 .

小川智史, 原田和美, 金井友美, 塚田千恵, 小川雅裕, 太田俊明, 内山直樹, 八木伸也, 第 18 回 XAFS 討論会, 高エネルギー加速器研究機構・小林ホール, 2015 年 7 月 29-31 日 .

Satoshi Ogawa, Chie Tsukada, Masahiro Ogawa, Toshiaki Ohta, Tomoko Yoshida, Shinya Yagi, 10th International Symposium on Atomic

Level Characterizations for New Materials and Devices '15 (ALC '15), Kunibiki Messe, Matsue, Shimane, Japan, October 25 - 30, 2015.

Satoshi Ogawa, Hiroyuki Suzuki, Chie Tsukada, Tomoko Yoshida and Shinya Yagi, International Symposium on EcoTopia Science '15 (ISETS '15), Nagoya University, Nagoya, Aichi, Japan, November 27 - 29, 2015.

小川 智史, 小川 雅裕, 塚田千恵, 太田 俊明, 八木 伸也, 第 29 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 東京大学柏の葉キャンパス駅前サテライト, オークビレッジ柏の葉 2016 年 1 月 9-11 日 .

[図書](計 0件)

[産業財産権]

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

[その他]

ホームページ等

6 . 研究組織

(1)研究代表者

小川 智史 (OGAWA, Satoshi)

名古屋大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 70739101