

Mg と Pd から成る複合ナノ粒子の
水素吸蔵材料への応用に関する研究

名古屋大学大学院工学研究科
量子工学専攻

小川 智史

目次

第1章	序論	1
1-1	研究背景	1
1-1-1	水素エネルギー社会	1
1-1-2	水素貯蔵技術	2
1-1-3	水素吸蔵材料の開発動向	4
1-1-4	Mg系水素吸蔵材料	5
1-1-5	ナノ材料による水素吸蔵	7
1-2	本論文における研究目的	10
第2章	実験手法	12
2-1	ガス中蒸発法 (Gas evaporation method)によるナノ粒子の作製	12
2-2	X線吸収微細構造 (XAFS : X-ray absorption fine structure)	15
2-2-1	XAFSの原理	15
2-2-2	吸収端近傍 X線吸収微細構造 (NEXAFS : Near edge X-ray absorption fine structure)	17
2-2-3	広域 X線吸収微細構造 (EXAFS : Extended X-ray absorption fine structure)	18
2-2-4	シンクロトロン光	19
2-2-5	XAFS実験法	22
2-3	X線光電子分光法 (XPS : X-ray photoelectron spectroscopy)	23
2-3-1	XPSの原理	23
2-3-2	XPSの測定方法	24
2-4	水晶振動子微量天秤 (QCM : Quartz crystal microbalance)	26
2-4-1	QCMの動作原理	26
2-4-2	QCM測定条件	28
2-5	透過型電子顕微鏡 (TEM : Transmission electron microscopy)	29
2-6	原子間力顕微鏡 (AFM : Atomic force microscopy)	31
第3章	金属ナノ粒子の酸化	34
3-1	Mgナノ粒子の大気酸化	34
3-1-1	はじめに	34
3-1-2	実験手順	34
3-1-3	長期間大気曝露によるMgナノ粒子の酸化	34
3-2	Mgナノ粒子の大気酸化反応における素過程	38
3-2-1	はじめに	38
3-2-2	実験手順	38

3-2-3	Mg ナノ粒子の大気酸化における雰囲気の影響	39
3-2-4	BMC 形成反応における中間生成物.....	41
3-3	大気酸化を抑制した試料搬送.....	44
3-4	まとめ	45
第4章	Mg-Pd ナノ粒子の作製とその化学状態分析.....	47
4-1	ガス中蒸発法による Mg-Pd ナノ粒子の作製.....	47
4-2	<i>in-situ</i> XPS による表面化学状態分析	49
4-3	XAFS 法による化学状態及び局所構造分析.....	53
4-3-1	放射光ビームライン末端装置における試料作製.....	53
4-3-2	Mg K-edge NEXAFS 分析.....	54
4-3-3	Pd L ₃ -edge NEXAFS 分析	57
4-3-4	Pd K-edge EXAFS 解析	59
第5章	QCM を用いた金属ナノ粒子の水素吸蔵特性評価.....	63
5-1	QCM を用いた水素吸蔵量評価.....	63
5-1-1	QCM による水素吸蔵量評価方法.....	63
5-1-2	従来法と QCM による手法との比較.....	64
5-2	Mg-Pd ナノ粒子の水素吸蔵量評価.....	69
第6章	Mg-Pd ナノ粒子の水素吸放出サイクル特性.....	72
6-1	QCM による水素吸放出サイクル特性評価.....	72
6-2	可搬型ナノ粒子作製装置を用いた大気非曝露条件下での NEXAFS 分析	74
6-2-1	はじめに.....	74
6-2-2	実験手順.....	74
6-2-3	Pd L ₃ -edge NEXAFS 分析結果	75
6-3	<i>in-situ</i> XAFS 法による化学状態及び局所構造のサイクル変化分析.....	79
6-3-1	はじめに.....	79
6-3-2	実験手順.....	79
6-3-3	Pd K-edge NEXAFS 測定結果	81
6-3-4	Pd K-edge EXAFS 分析	82
6-4	まとめ	85
第7章	総論	87
謝辞	90

第1章 序論

1-1 研究背景

1-1-1 水素エネルギー社会

高まり続けるエネルギー需要と共に、天然ガス等の化石燃料への依存が年々強まっている。持続可能なエネルギー戦略を考える上で、資源的及び環境的制約の大きな化石燃料から自然エネルギーへの転換を段階的に行っていくことは避けられない状況にあり、その有効利用のためには既存のエネルギーシステムを自然エネルギー利用を前提に最適化する必要がある。太陽光発電や風力発電をはじめとした自然エネルギーのデメリットとして天候などの条件によって送電量が変化するという点がある。これまでの大型で局所的な発電施設から大電力を需要地に送電するというシステムにおいて、送電が不安定な自然エネルギーによる発電は適用困難であり、電力をいったん貯蓄しそれを必要に応じて使用するというシステムに転換していくことが望ましい。電力という形態で大量のエネルギーを貯蓄するには大量の二次電池が必要となり、電極材料の資源的制約を考慮すると現実的ではない。それに代わる手法として、電力によって水素を生成し、電気エネルギーではなく化学エネルギーとして貯蓄、運搬する手法が提案されている[1]。水素は水の電気分解反応や燃料電池を用いることで容易に電気エネルギーとの相互変換が可能な物質であり、その変換反応も単純なため環境負荷も小さい。さらに現在、自動車業界において水素を燃料とした燃料電池自動車(FCV)の開発が盛んに行われており、一部の企業において実際に販売もされている。送電システムに加えて、自動車の燃料までも水素で置き換えることで環境負荷を大幅に低減することができ、社会に与える波及効果は非常に大きい。このような水素を主な二次エネルギーとして利用した社会の形態を水素エネルギー社会と呼び、その概念図を図 1-1 に示す。水素エネルギー社会を実現するためには水素生成技術、水素貯蔵技術の確立が不可欠であり、それらの研究開発が盛んに行われている[2]。



図 1-1. 水素エネルギー社会の概念図

1-1-2 水素貯蔵技術

水素貯蔵技術は、水素を媒体としたエネルギーシステムにおける主要な要素技術のひとつである。現在、大きく分けて3つの水素貯蔵技術が提案されており、それぞれ、高圧の水素ガスを容器に封入する方法、水素を液体状態にして貯蔵する方法、そして材料中に水素を吸蔵させる方法である。

高圧水素による貯蔵方法は3つの手法の中でもっとも単純であり、既存のガス供給技術を応用することで比較的簡単に実用、普及することができるため、もっとも実应用到に近い方法であるといえる。実際に日本の数箇所で水素ガス供給ステーションの実証実験がされており、現在販売されている燃料電池自動車（FCV）は高圧水素ガス容器を車載している[3, 4]。現状における高圧水素ガス容器は35 MPaまでの圧力に対応しているが、2013年に経済産業省が70 MPaの高圧水素ガス容器の車載に関する法整備を各省庁に対して呼びかけており、当面は70 MPa、水素5 kg級の高圧水素ガス容器が主流となる見込みである[5]。しかし、長期的な視点で見ると、高圧水素ガス容器は根本的な課題を抱えている。高圧水素ガス容器は鋼鉄とクロムモリブデン鋼が主に使用されているが、容器自体が1 kg/L以上と非常に重いため固定用水素貯蔵容器としては実用可能だが、車載には適さない。また、車載に限った場合、車両事故の際に水素ガスの漏洩に歯止めが効かないため、二次災害の危険が伴うという懸念もある[2]。

液体状態の水素は、当然ながら、気体状態に比べて体積あたりの密度が非常に高いため大量の水素をコンパクトに貯蔵することができる。現在は国内6箇所において液体水

素の製造、供給が行われており、その歴史は 30 年近く前までさかのぼる[2]。液体状態での水素貯蔵における問題点は液体状態の維持に 20 K 以下の極低温が必要な点である。極低温の維持設備が必要となることから、水素貯蔵容器の大型化は避けられず、また 20 K 程度の極低温に対してはヘリウム以外のすべての分子が固化してしまうため、液体水素中の不純物の除去も不可欠となる。大量の液体水素を大型の貯蔵容器にて貯蔵する施設はすでに実稼動しており、貯蔵における液体水素の蒸発(ボイルオフガス:BOG)の影響も小さい[2]。また、タンクローリーなどの大型車両で液体水素を運搬する際の BOG も低減されており、大量貯蓄、大量輸送という観点では液体水素状態での貯蔵は他の手法に対して利点がある。しかし、FCV への車載を考えた場合、水素ガス供給のたびに液体水素を加熱するためエネルギーの損失が大きく、BOG の問題も未解決であることも考慮すると、適用するのは困難である。

上記の 2 つの物理的貯蔵方法とは異なり、固体中に水素原子を安定化させることで水素を化学的に貯蔵する方法が水素吸蔵材料による貯蔵である。水素原子は固体中に高密度に安定化されるため、標準状態の水素ガスに比べて 1000 倍程度も体積あたりの水素密度が高くなる[6]。図 1-2 に各水素貯蔵法による貯蔵容器の水素重量密度と水素体積密度の関係をプロットした図を示す[7]。ここで水素重量密度と水素体積密度とは、貯蔵容器に充填された水素の重量と貯蔵容器自体の重量または体積との割合である。図中で右上に位置するほどコンパクトかつ軽量な容器に水素を貯蔵することができることを意味している。図 1-2 から、高压水素容器は他の手法に比べて水素重量密度と体積密度という点ではるかに劣っている。液体水素状態での貯蔵は圧縮水素状態に比べてより高い重量・体積密度を有するが、多くの水素吸蔵材料は液体水素より高い体積密度を有していることが見て取れる。現状における水素吸蔵材料の開発課題は、水素放出の際に水素とホスト物質中の構成原子との化学結合を断ち切るために、水素放出時に材料を高温に加熱する必要がある点である。この際のエネルギー損失をできるだけ低減する必要があり、燃料電池に対する水素供給においてはその廃熱を利用して水素放出を促すことが想定されている[2]。水素吸蔵材料は潜在的に水素の体積密度が高いため、その性能評価には材料の質量に対する水素吸蔵量が指標と成る。そのため、できるだけ軽元素で構成された材料開発が望ましいが、高い水素吸放出特性を示す材料が Pd などの貴金属や La などの希土類元素を含む材料に多く見られるため、それら希少かつ高価な元素に代わる材料探索が必要である[6]。

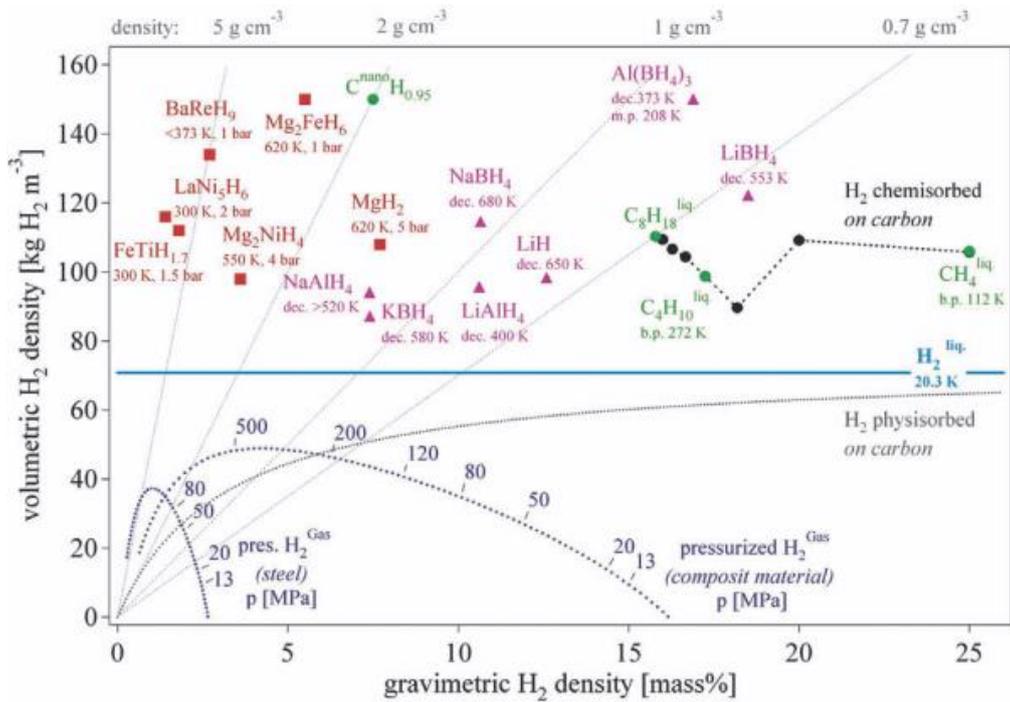


図 1-2. 様々な水素吸蔵技術における水素重量密度と水素体積密度[7]

1-1-3 水素吸蔵材料の開発動向

水素に関連した技術は 1973 年のオイルショックを機に、急速に発展してきた[2]。それまでの石油に依存したエネルギー体系からの脱却を目指し、太陽光や風力などの自然エネルギーや原子力などを利用した幅広いエネルギーを用いたシステムの構築を目的とした研究体制が始まった。その中で、水素は一次エネルギー資源を有効活用するための二次エネルギー資源としての位置づけであり、その基本的な概念は今日においても変わりはない。図 1-3 に示すような様々な国家プロジェクトを経て、水素関連技術は日々進歩してきたが、水素吸蔵材料においてはいまだ実用に耐えうるような材料の開発は行われていない現状にある。



図 1-3 水素関連技術における国家プロジェクトの変遷[2]

今後の水素吸蔵材料の開発に関しては新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) がロードマップを策定している。図 1-4 に NEDO が策定した水素貯蔵技術に関するロードマップのうち、水素吸蔵材料に関する部分の抜粋を示す[8]。2010 年度時点で実応用にもっとも近い材料はラーベス構造を有する TiCrV 合金材料で、高压水素ガス容器と組み合わせた水素タンクの実証実験も行われている[9, 10]。今後の方針としては更なる水素貯蔵量の向上はもちろんのこと、吸放出速度とサイクル耐性の向上も不可欠である。すなわち、水素貯蔵容器に対する高速充填と、必要に応じた高速応答を可能にし、さらに水素吸放出を少なくとも 1 万回以上行うことができなければ実応用可能な材料とは言えない。

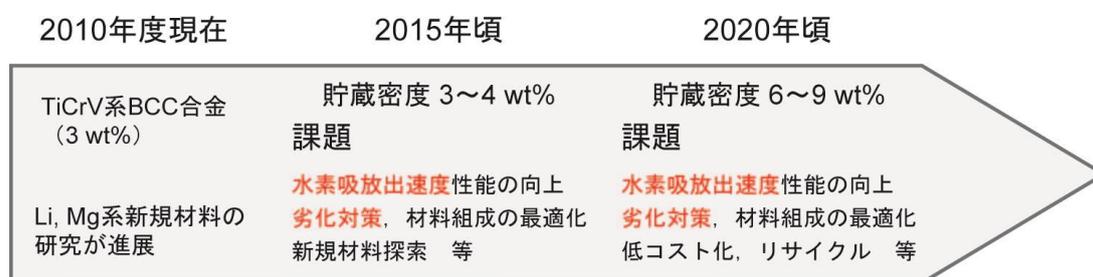


図 1-4 水素吸蔵材料の開発におけるロードマップ[8]

1-1-4 Mg 系水素吸蔵材料

Mg は水素吸蔵材料として古くから知られており、水素化物 MgH_2 を形成することによって水素を吸蔵する。Mg 自身が軽元素であるため質量あたりの理想的な吸蔵量は非常に多く、7.6 wt%と見積もられる。遷移金属や希土類元素を多く含む材料の吸蔵量が 1~2 wt%程度であることを考慮すると、Mg は非常に高い水素吸蔵量を有していることが分かる。さらに、Mg を水素吸蔵材料として用いる利点として比較的安価な点が挙げられる。水素を低温でも吸蔵することのできる希土類元素は産出量が少なく高価なため、ミッシュメタルと呼ばれる精錬前の状態で使用することによってコストを下げるのが提案されているが、それでもなお実用的なレベルまでコストを下げることは難しい。一方、Mg は地殻中に多く含まれており、鉱物としても多く産出されているため低価格で流通している。

Mg 系材料の実応用における問題点は、水素吸放出における反応温度の高さと水素吸放出速度が遅いことである[11]。Mg 単体の場合、300°C以上の高温条件下でしか水素吸放出をしないことが知られている。FCV に搭載される燃料電池の廃熱はたかだか 80°C程度であるため、Mg 単体を FCV に車載しても意味を成さない。300°C以上の温度条件下においても、Mg の水素吸放出には数時間程度の時間を要する。Mg の水素吸放出反

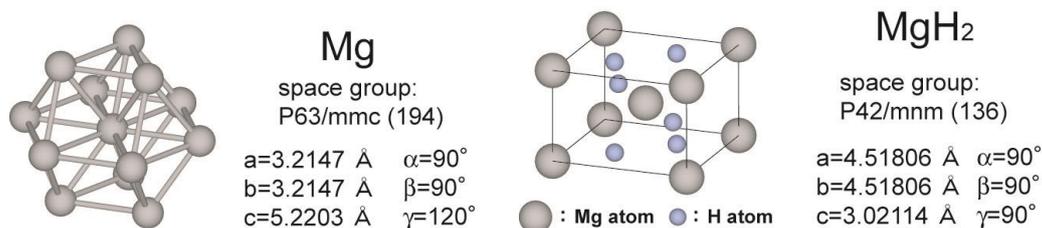


図 1-5 Mg 及び MgH₂ の結晶構造[12, 13]

応温度の高さと水素吸放出速度の遅さは Mg 表面上における水素分子解離活性の低さと Mg 内部における拡散速度の遅さに起因している。水素吸蔵材料が水素を吸蔵する際には①水素分子の材料表面上への飛来及び吸着、②水素分子の解離、③表面から材料内部への拡散、④材料内部における水素原子の固定化、の 4 つの過程を経ることになる。このうち、Mg 表面上における水素分子の解離活性が極めて低いために、高温条件下でしか水素分子の解離が生じない。また、たとえ水素分子が解離して材料内部に拡散したとしても、MgH₂ 相が水素原子の拡散を妨げるバリア層として働くため、その後の Mg の水素化が迅速に進行しない[11]。以上 2 点の問題点を克服しない限り、Mg を水素吸蔵材料として実用することはできない。

Mg の水素化、脱水素化における反応温度を下げ、かつ反応速度を上げるためには 3 つの方法がある。ひとつはボールミリングによる構造の乱れを導入する方法である。ボールミリングとは、金属製やセラミック製のボールと金属粉末をミルポットと呼ばれる容器に導入し、ミルポットとその土台をそれぞれ高速回転させることで金属粉末を機械的に粉砕する手法である。ボールミリングによって金属粉末が微細化すると共に、結晶粒界がナノ化し、結晶構造中に欠陥が導入され、アモルファス化するなどといった効果も同時に得られる。以上の結晶構造に関連した乱れによって水素化及び脱水素化エンタルピーが変化するため、Mg の反応温度を下げるのが可能である。A. Zaluska *et al.* は Ar ガス雰囲気下で 20 時間ボールミリングした Mg 粉末が 300°C、10 bar の水素雰囲気下において 6 wt% の水素を吸蔵することを示した[14]。このときに要した時間は 120 分程度であり、ボールミリング前の Mg 粉末が 400°C の加熱条件で同程度の時間をかけても 1.5 wt% しか水素を吸蔵しなかったことを考慮すると、水素吸蔵特性は飛躍的に向上したといえる。これに関して A. Zaluska *et al.* は、ボールミリングによって Mg 表面上に粒界や点欠陥が導入されたことによって水素吸蔵特性が向上したと言及している。粒界や欠陥といった構造の乱れ部分は、それ以外の結晶格子に比べてポテンシャルが低く、水素などの原子が安定化しやすい[15]。そのため、構造の乱れた部分に水素が蓄積され、その部分を核として水素化物が形成されやすくなったと考えられる。

二つめの手法は、触媒金属の添加である。初期段階における Mg の水素化において、律速過程は Mg 表面上における水素分子の解離反応である。これは、前述のとおり、Mg 表面における水素分子の解離活性が低いことが原因であるため、表面活性を向上さ

せる目的で触媒金属原子を表面に添加することは非常に有効である。多くの遷移金属及び希土類元素は水素分子解離活性を示すため、それらを Mg 表面に担持するだけでも水素吸蔵における反応温度は低下すると考えられる[6]。さらに触媒金属が Mg と合金を形成することによって、脱水素化反応におけるエンタルピーが低下することが報告されている。最も顕著な例が Ni を Mg に添加した場合であり、Mg が Ni と合金化した Mg_2Ni は水素を吸蔵することで Mg_2NiH_4 という 3 元系の結晶構造を形成する。この脱水素化時の反応エンタルピーは 65 kJ/mol であり、 MgH_2 の場合 (78 kJ/mol) に比べて脱水素化温度が 100°C 程度低下する。

反応温度の低下と水素原子拡散率の向上に関する 3 つ目の手法が、材料のナノサイズ化である。この手法に関しては次項で詳細に説明する。

1-1-5 ナノ材料による水素吸蔵

前節で述べたボールミリング、触媒金属の添加の 2 つの手法は、水素化及び脱水素化における反応温度を低下させるのには有効だが、固体中における水素原子の拡散率の向上に関しては大きな効果は期待できない。初期の水素化反応以降においては水素化物による水素原子拡散の抑制が反応を律することになるため、材料自身が数十マイクロメートル以上のスケールを有している限り水素吸放出に要する時間を短縮化することは難しい。最も望ましいのは固体中における水素の拡散距離を極限まで短くすることであり、その要求を満たすのがナノ材料である。ここでナノ材料とは、材料の持つスケールが 100 ナノメートル以下の材料を指し、水素を吸放出するナノ材料として Mg 薄膜に Pd のキャップ層を成膜した材料 (Pd/Mg 薄膜) を例に挙げる[16]。本来、Pd/Mg 薄膜は調光薄膜として開発された材料であり、Mg の水素化に伴って金属状態から絶縁体に電子構造が変化し、可視光を透過するようになる、すなわち鏡のような状態からガラスのような状態に光学特性が変化することを利用した材料である。応用用途として、建造物や自動車の窓部分にこの材料を用い、日射による室内温度の上昇を抑制することが可能である。この材料は、室温において 1 気圧の水素雰囲気下に曝露するだけで水素を吸蔵し、その後材料を乾燥空気に触れさせるだけで水素を放出するという驚くべき水素吸放出特性を有している。さらにこの水素吸蔵と放出は共に数十秒以内に完了するという点も特筆すべき性能の一つである。これは Pd の高い水素分子解離活性による反応温度の低下と材料のスケールダウンによる水素拡散の短距離化の複合的な効果による成果であり、調光薄膜としてだけではなく水素吸蔵材料としても高いポテンシャルを有している。

材料の更なるスケールダウンの手法としてナノ粒子化がある。ナノ粒子は直径が 100 nm 以下の粒子状物質であり、ここでは主に金属ナノ粒子について記述する。ナノ粒子がバルク材料に対して有する利点として、①膨大な比表面積、②表面活性の向上、③量子サイズ効果の 3 つを挙げることができる。バルク材料を粉砕すると、微細化した材料

粉末のそれぞれに対して新たな表面が生まれるため、体積あたりの表面積（比表面積）が増加する。これを極限まで繰り返したものがナノ粒子であり、数 nm のナノ粒子はその構成原子のほとんどが表面原子に相当する（図 1-6）。さらにナノ粒子化によって、その表面に Edge などの不飽和結合を有する表面構造が多く導入されるため、表面活性が向上する。今日では、これら膨大な比表面積と高活性な点を利用して、Pd や Pt などの白金族元素のナノ粒子が自動車排気ガスの浄化触媒に利用されている。

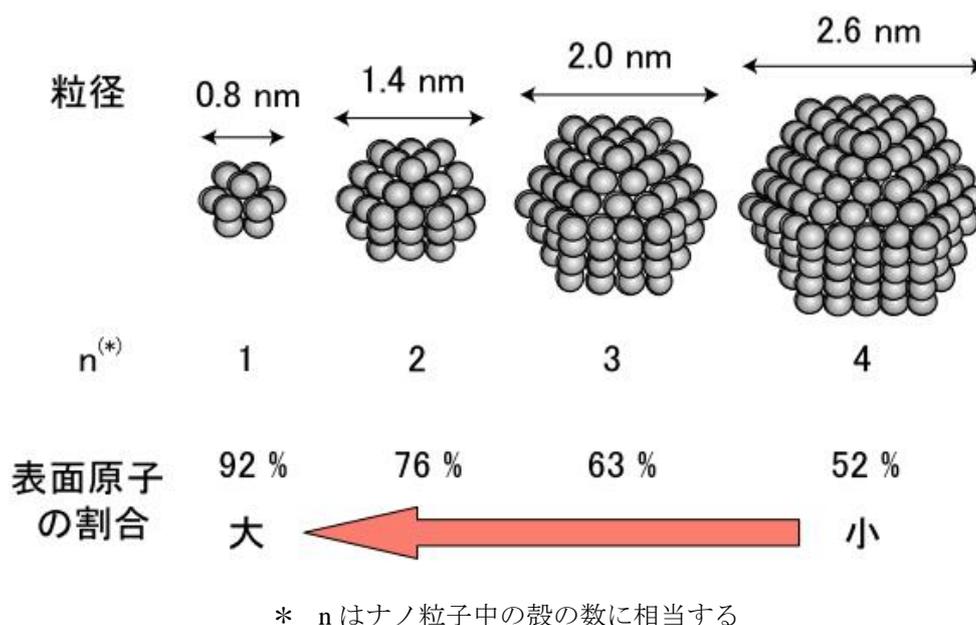


図 1-6 ナノ粒子の粒径と表面原子数の割合の関係

また、ナノ粒子はその電子構造に関しても特異な性質を有している。ナノ粒子化によってバルク状態では連続的であった電子準位が離散的になり、バンドギャップが増加する（久保効果）。この効果を用いて半導体ナノ粒子のバンドギャップを粒径によって制御し、発光素子や受光素子の応答する波長領域を変化させることができる[17]。

Mg の水素吸放出に関してもナノ粒子化による特異な現象が報告されている[18]。R. W. P. Wagemans *et al.* は MgH_2 の粒径が減少することで熱的に不安定になり、0.9 nm の MgH_2 ナノ粒子に関しては水素放出温度が 200°C 程度まで低下することを第一原理計算から予測した。この予測は K.-J. Jeon *et al.* によって実験的に証明された[19]。K.-J. Jeon *et al.* はテトラヒドロフラン中にて Mg 有機物を Li によって還元する手法で Mg ナノ粒子（平均粒径：4.9 nm）を作製し、その水素吸放出特性を調べた。その結果、 200°C の反応温度条件において水素を吸放出し、最大 5.97 wt% の水素を吸蔵することを確認している。K.-J. Jeon *et al.* は Mg ナノ粒子の合成時にアクリル樹脂を加えることでナノ粒子の

酸化を抑制している。このアクリル樹脂は酸化の抑制と同時に Mg ナノ粒子の水素吸放出を阻害していると考えられるため、これを廃した Mg ナノ粒子の水素吸放出特性はさらに向上する可能性がある。

Mg 表面が樹脂等で覆われていないナノ粒子の作製例としては L. Pasquini *et al.* と V.A. Vons *et al.* による報告がある[20, 21]。L. Pasquini *et al.* は 250 Pa の He ガス雰囲気下で Mg を蒸発させることで Mg 粒子を作製し、その表面上に Pd を真空蒸着することで Mg-Pd 粒子を作製した。この粒子の粒径は約 450 nm であり、ナノ粒子というには大きすぎる。L. Pasquini *et al.* はこの粒子を 623 K の条件で加熱した後に水素吸蔵量を測定し、水素吸放出による化学状態変化を X 線吸収微細構造法 (XAFS) によって調べた。その結果、Mg-Pd 粒子中の Mg と Pd が加熱によって Mg₆Pd という合金を形成し、593 K、1.8 MPa の水素雰囲気下で可逆的に水素吸放出することを報告している。また、XAFS の結果から、水素吸蔵の際に Mg₆Pd 中の Mg 原子が水素化し MgPd が形成されることも見出した。

一方、V.A. Vons *et al.* は spark discharge 法と呼ばれる手法で Mg-Pd ナノ粒子を作製している。この手法は希ガス雰囲気下で Mg と Pd の両電極間にパルス高電圧を印加し、その際に生じる放電で金属を蒸発させてナノ粒子を作製する方法である。この手法で作製した Mg-Pd ナノ粒子の粒径は数十ナノメートルであり、L. Pasquini *et al.* の作製例と比べるとより微細な粒子が作製できている。この Mg-Pd ナノ粒子は 573 K、8 bar の水素雰囲気下で 4.2 wt% の水素を吸蔵すると報告されている。この Mg-Pd ナノ粒子の詳細な化学状態分析は行われておらず、X 線回折によって水素吸放出サイクル後に Mg₆Pd が形成されることのみ報告している。

以上の報告例のいずれにおいても、Mg ナノ粒子に Pd を添加したにも関わらず 300°C、8 気圧以上の条件下においてしか水素を吸蔵しないという結果になっている。Pd/Mg 薄膜の場合には室温、1 気圧の水素雰囲気下で水素を吸放出するにもかかわらず、さらにスケールダウンしたナノ粒子材料において室温、1 気圧以下の条件による水素吸放出が確認されていない原因として、私はナノ粒子の酸化による影響であると考えている。上記の 2 件の研究においてはいずれもナノ粒子の酸化に関して何の防止策も行っておらず、Mg の大気酸化によって Mg-Pd ナノ粒子の水素吸放出量、及びその水素吸放出特性に関して過小評価されていると考えられる。

1-2 本論文における研究目的

本研究では、触媒金属を添加した Mg ナノ粒子の作製とその水素吸放出特性の評価を行う。触媒金属としては高い水素分子解離活性を有する Pd を選択した。水素吸放出過程においては Mg と Pd の化学状態が吸放出特性に大きく影響を与えると予想されるため、分光学的手法を用いた化学状態分析も併せて行う。その際に Mg-Pd ナノ粒子が大気に曝されることですぐさま酸化されることが予想されるため、大気酸化による影響を排した化学状態分析を実施する。

以下のことを本研究において遂行する。

1. Mg ナノ粒子の大気曝露による酸化過程 (第 3 章)
2. 数 nm 程度の粒径を有した Mg-Pd ナノ粒子の作製 (第 4 章)
3. 大気非曝露条件下での水素吸蔵量評価及び化学状態評価 (第 4, 5 章)
4. Mg-Pd ナノ粒子の水素吸放出サイクル耐性の評価 (第 6 章)

Mg-Pd ナノ粒子中のミクロスコピックな挙動とマクロスコピックな水素吸放出特性を、大気酸化を排した条件下において評価することで、Mg-Pd ナノ粒子の実応用可能性に関して検討を行い、その高度化に関する知見を得ることを目的とする。

参考文献

- [1] 太田健一郎, 石原顕光:『水素エネルギー社会への展望』, 表面技術 **56**, 4, pp.170-175 (2005).
- [2] 秋葉悦男:『水素エネルギー技術の展開』, 普及版 (シーエムシー出版, 2010) .
- [3] 水素燃料電池プロジェクト HP “<http://www.jari.or.jp/Portals/0/jhfc/fcv/toyota.html>”
- [4] 水素燃料電池プロジェクト HP “<http://www.jari.or.jp/Portals/0/jhfc/fcv/honda.html>”
- [5] 経済産業省 News Release “<http://www.meti.go.jp/press/2013/05/20130516003-1.pdf>”
- [6] 大角泰章:『水素吸蔵合金 - その物性と応用』初版 (アグネ技術センター, 1993) .
- [7] Züttel, *Materials Today* **6**, 24 (2003)
- [8] 独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構研究評価委員会『水素製造・輸送・貯蔵システム等技術開発中間評価報告書』
- [9] H. Iba, E. Akiba, *J. Alloys Comp.* **231**, 508-512 (1995).
- [10] J-L. Bobet, E. Akiba, Y. Nakamura, B. Darriet, *J. Hydrogen Energy* **25**, 987-996 (2000).
- [11] I.P. Jain, C. Lal, A. Jaini, *Int. J. Hydro. Ener.* **35**, 5133–5144 (2010).
- [12] G. V. Raynor, W. A. Hume-Rothery, *Journal of the Institute of Metals* **65**, 477-485 (1939).
- [13] R.W. P. Wagemans, J.H. van Lenthe, P. E. de Jongh, A. J. van Dillen, and K. P. de Jong, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 47, 16675-16680 (2005).
- [14] Zaluska, L. Zaluski and J.O. Strom-Olsen, *J. Alloys Compd.* **288**, 217 (1999).
- [15] S.T. Picraux, *Nuclear Instruments and Methods* **182/183**, 413-437 (1981).
- [16] 吉村和記:『マグネシウム・ニッケル合金薄膜を用いた調光ミラー』, 表面技術 **56**, 12 pp.882-886 (2005).
- [17] T. Torimoto, H. Nishiyama, T. Sakata, H. Mori and H. Yoneyama, *J. Electrochem. Soc.* **145**, 6, 1964-1968 (1998).
- [18] R.W. P. Wagemans, J.H. van Lenthe, P. E. de Jongh, A. J. van Dillen, and K. P. de Jong, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 47, 16675-16680 (2005).
- [19] K. J. Jeon, H. R. Moon, A. M. Ruminski, B. Jiang, C. Kisielowski, R. Bardhan, and J. J. Urban, *Nature Materials* **10**, 286-290 (2011).
- [20] L. Pasquini, F. Boscherini, E. Callini, C. Maurizio, L. Pasquali, M. Montecchi, and E. Bonetti, *Phys. Rev. B* **83**, 184111, (2011).
- [21] V. A. Vons, A. Anastasopol, W. J. Legerstee, F. M. Mulder, S. W. H. Eijt, A. Schmidt-Ott, *Acta Materialia* **59**, 3070–3080 (2011).

第2章 実験手法

2-1 ガス中蒸発法 (Gas evaporation method)によるナノ粒子の作製

ナノ粒子の作製方法には大きく分けて気相法と液相法の2種類の方法がある。気相法は主に希ガス雰囲気下において目的原子を蒸発させ、原子同士の凝集を利用してナノ粒子を作製する手法である。希ガスの代わりに反応性ガスを用いることで酸化物や窒化物ナノ粒子を得ることも可能である。液相法においては、溶液中で前駆体を還元剤によって還元することでナノ粒子を得る手法が一般的である(溶液還元法)。前駆体としては主に金属塩などの化合物を用い、還元剤はクエン酸やエタノールなど目的元素の還元に必要な還元力を有するものを選定する必要がある。また、溶媒に関しても目的に応じて適切なものを選ぶ必要がある。例えば、酸化しやすい元素のナノ粒子作製においては水ではなく有機系の溶媒が用いられる[1]。

溶液還元法の利点は、作製が比較的容易でありかつ一度に大量のナノ粒子作製が可能となる点である。さらに分散剤と呼ばれる高分子化合物を溶液中加入することで、ナノ粒子形成の場が高分子化合物の間隙に限定され、粒径のそろったナノ粒子が作製されやすくなる。しかし、分散剤がナノ粒子の表面を覆うことで触媒反応等に対して有効な表面積が減少してしまうという問題点もある。ナノ粒子表面における分散剤は焼成処理を経ても炭素化合物などの不純物として残存し、表面活性を下げる要因となる。一方、気相法では、分散剤を用いないため一般的には粒径の不揃いなナノ粒子が得られるが、表面に不純物の存在しない清浄表面を有したナノ粒子を作製可能であり、基礎研究においては好ましい作製手法であるといえる。本研究では、不純物等の影響を排した Mg-Pd ナノ粒子の水素吸蔵量を評価するために気相法、とりわけ希ガス雰囲気下で加熱によって金属原子を蒸発させる手法であるガス中蒸発法を試料作製に用いた[2]。

ガス中蒸発法によるナノ粒子作製の概念図を図 2-1 に示す。ナノ粒子作製装置は下部のナノ粒子形成チャンバーと上部のナノ粒子固着チャンバーによって構成されており、下部チャンバーと上部チャンバーは外径が 1/8 インチのステンレス管 (1/8 インチ管) によって接続されている。あらかじめナノ粒子化したい金属のバルク材を W バスケットや Ta ボート上に導入し、ナノ粒子作製チャンバー全体をロータリーポンプ (Rotary Pump : RP) 及びターボ分子ポンプ (Turbo Molecular Pump : TMP) によって真空排気す

る。これはナノ粒子作製時に大気成分がナノ粒子と反応するのを防ぐためである。チャンバー全体が十分真空排気された（この度合いは目的とする金属ナノ粒子の酸化のしやすさで異なる）後に下部チャンバーのみの排気を止め、He ガス（99.99995 vol%）を導入する。He ガス雰囲気の下部チャンバー内で W バスケット等を通電加熱することで金属を蒸発させる。蒸発した金属原子が He 原子と衝突し、運動エネルギーを失う（冷却される）ことによって凝集し、ナノ粒子が形成される。このとき上部チャンバーは真空排気されているため、上部チャンバーと下部チャンバー間の差圧によってナノ粒子は He ガスとともに上部チャンバーに輸送され、1/8 インチ管の出口に配置された基板に固着することでナノ粒子試料が作製される。

ガス中蒸発法によるナノ粒子作製については三浦、森原による Pd ナノ粒子の作製例があり [3, 4]、Pd ナノ粒子が大気曝露によって酸化することが報告されている。このことから森原は、ナノ粒子の物性測定における大気の影響を防ぐためにはナノ粒子作製装置を他研究施設に運搬し、測定装置に接続することで *in-situ* 条件下において物性測定を行う必要があることを指摘している。しかしナノ粒子作製装置は 50 kg 以上の重量を有し、かつ高さも 1100 mm 程度であるため運搬は困難である。そこで森原は、可搬を目的として小型化したナノ粒子作製装置を設計及び作製した。この小型ナノ粒子作製装置の重量は 10 kg 程度であり、その高さは 400 mm 程度である。さらに水谷はこのナノ粒子作製装置を $200 \times 200 \times 200 \text{ cm}^3$ 程度まで小型化しその動作が小型化前と遜色のないことを確認した。本研究ではこの超小型ナノ粒子作製装置を用いてナノ粒子作製を行った。

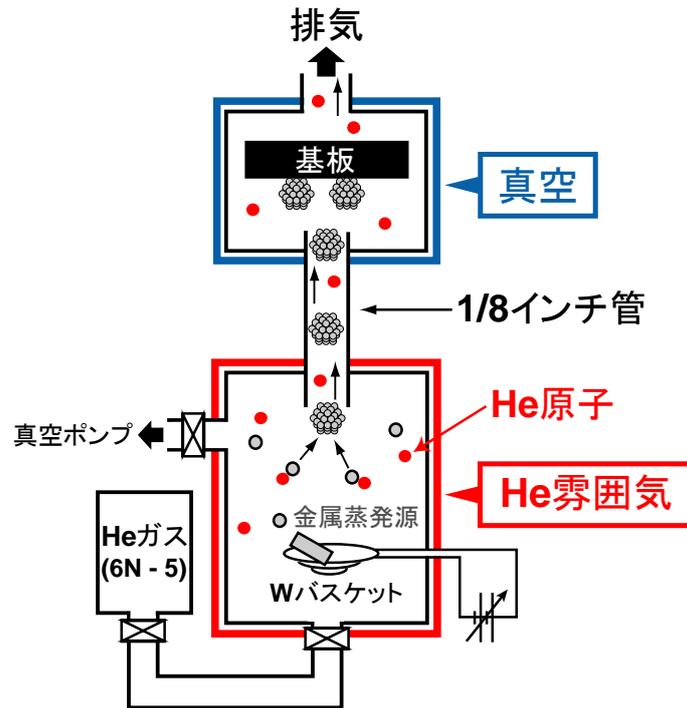


図 2-1 ガス中蒸発法によるナノ粒子作製の概念図

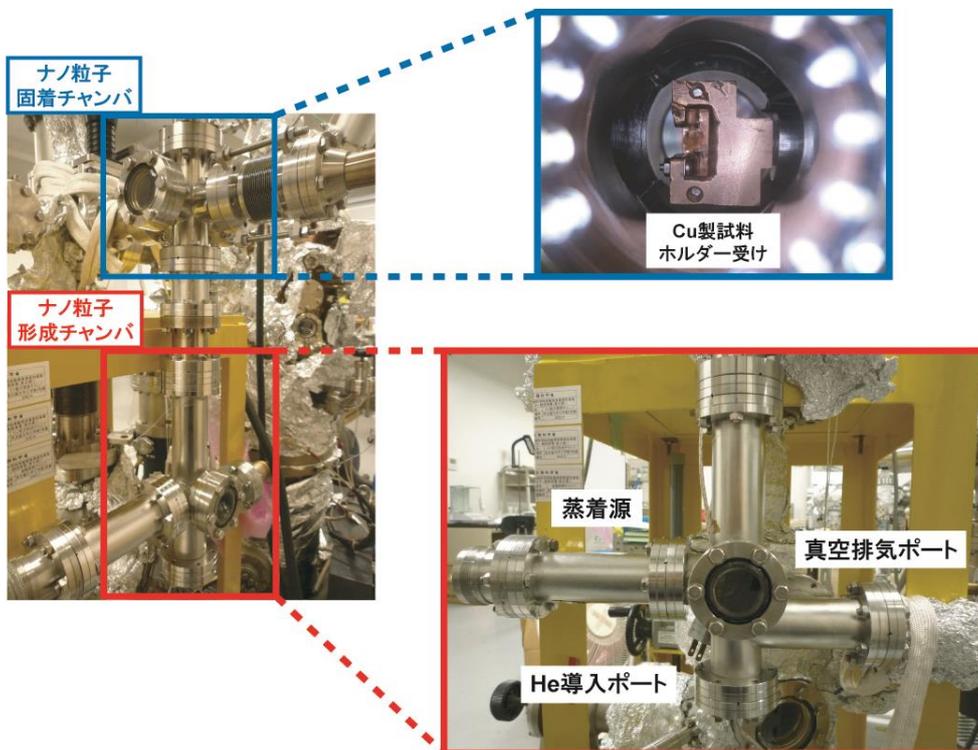


図 2-2 ナノ粒子作製装置

2-2 X線吸収微細構造 (XAFS : X-ray absorption fine structure)

2-2-1 XAFSの原理

光は振動電場と磁場からなるエネルギーの一形態であり、その物質との相互作用はさまざまな現象として現れる。特にX線と呼ばれる数十～0.1 Åの波長を有した光の物質との相互作用は物性測定に広く用いられている。たとえば、X線の波長は結晶性固体における格子定数と同程度であるため、X線の回折は物質の結晶構造決定に用いられている(X線回折)。また、X線は物質の電子励起に適したエネルギーを有しているため、X線が物質に入射されたときには図2-3に示すような様々な過程が生じる。このうち蛍光X線放出及び光電子、オージェ電子放出は入射X線の物質による吸収によって生じ、単位体積あたりでこれらの過程が起こる確率は物質のX線吸収係数に比例する。単位長さあたりのX線吸収係数である線X線吸収係数 μ は入射X線の強度 I_0 、透過X線の強度 I 、光路長を t として以下のように記述できる。

$$I = I_0 \exp(-\mu t)$$

$$\mu t = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (2-1)$$

入射X線のエネルギーに対する μt の変化を測定することで得られるものがX線吸収スペクトルである。

白金粉末に関するX線吸収スペクトルの例を図2-4に示す[5]。X線のエネルギーが大きくなるにつれてその物質に対する透過能が増すため吸収係数は下がっていく。しかしある特定のエネルギーに達したとき吸収係数は特異的に上昇する。これは試料である白金中の内殻電子が励起され非占有準位に遷移したことに起因する。このように、X線吸収スペクトルは内殻電子の束縛エネルギーに対応したエネルギー位置で急激な立ち上がりを見せ、これを吸収端と呼ぶ。このとき1s、2s、2p_{1/2}、2p_{3/2}、…内殻励起に対応する吸収端はそれぞれK、L₁、L₂、L₃、…吸収端とそれぞれ命名される。

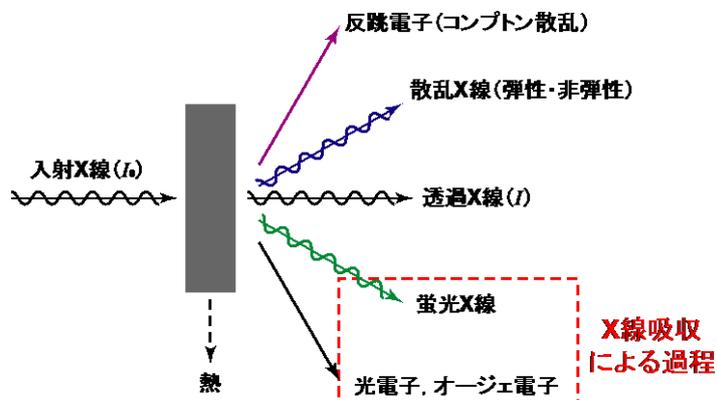


図 2-3 X線と物質の相互作用[5]

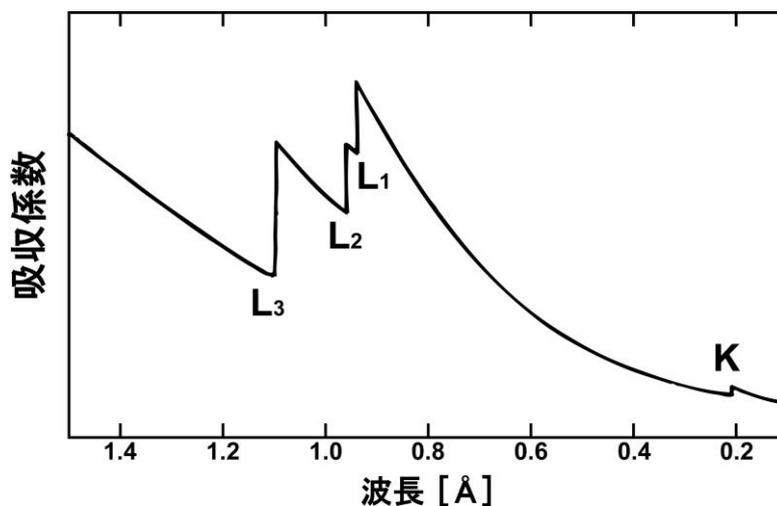


図 2-4 白金粉末の X 線吸収スペクトル[5]

吸収端付近の X 線吸収スペクトルの構造について詳しく見てみる。図 2-5 にフェリシアン化カリウム ($K_3[Fe(CN)_6]$) の Fe K 吸収端近傍における X 線吸収スペクトルを示す [5]。図 2-5 のように吸収端近傍ではスペクトルに微細な振動構造が見られ、この微細構造を X 線吸収微細構造 (XAFS) という。これを詳細に解析することで対象試料における様々な情報を得ることができる。XAFS スペクトルにおける微細構造は、その起源の違いから二つの領域に分けられる。吸収端から約 50 eV 付近までの構造を吸収端近傍 X 線吸収微細構造 (Near Edge X-ray Absorption Fine Structure : NEXAFS) と呼び、それ以降の吸収端から約 1000 eV 程度までにおける振動構造を広域 X 線吸収微細構造 (Extended X-ray Absorption Fine Structure : EXAFS) と呼ぶ。

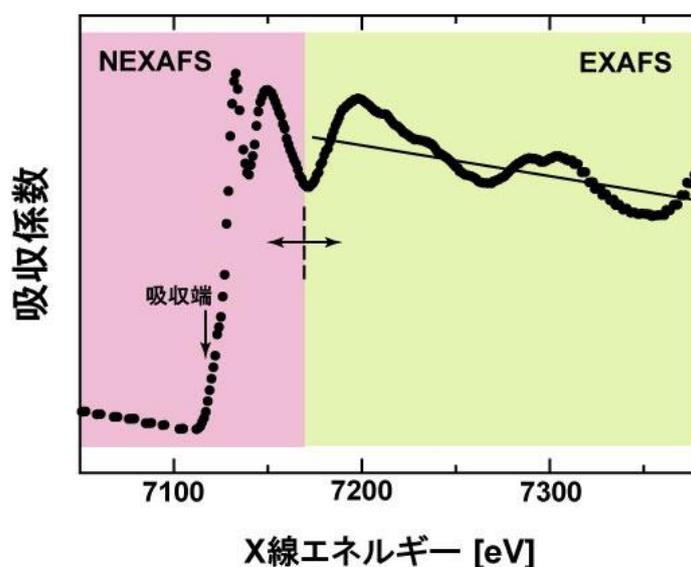


図 2-5 $K_3[Fe(CN)_6]$ の Fe K 吸収端 XAFS スペクトル[5]

2-2-2 吸収端近傍 X 線吸収微細構造 (NEXAFS : Near edge X-ray absorption fine structure)

NEXAFS に関してはいまだ明確な理論的解釈が与えられていないが、一般的には次のように説明される。内殻電子の束縛エネルギー以上に相当するエネルギーの X 線が物質に入射されたとき、励起された電子は非占有準位に遷移する (図 2.7)。このとき双極子選択則 (軌道角運動量の変化: $\Delta l = \pm 1$) に従って電子の準位間遷移は起こる。各入射 X 線エネルギーにおける遷移確率は非占有準位側の電子状態密度を反映しているため、NEXAFS 測定からは物質の非占有電子構造について知ることができる。また非占有準位側の電子構造は物質の化学結合状態に非常に敏感なため、NEXAFS 測定は化学状態分析手法としても広く利用されている [6, 7]。このとき注意しなければならないのは、NEXAFS に反映される電子構造は基底状態における電子構造ではなく、内殻空孔が生じた励起状態における電子構造であるという点である。

NEXAFS 測定の特徴と利点について以下にまとめる。

- ・吸収端は元素固有なため元素選択的な化学状態分析が可能である
- ・NEXAFS スペクトルは化学状態に特有なため、指紋的に用いることで容易にその同定ができる
- ・吸収端のエネルギー位置から吸収原子の価数を決定することができる
- ・スペクトルの構造から吸収原子周りにおける局所構造の対称性についての知見が得られる

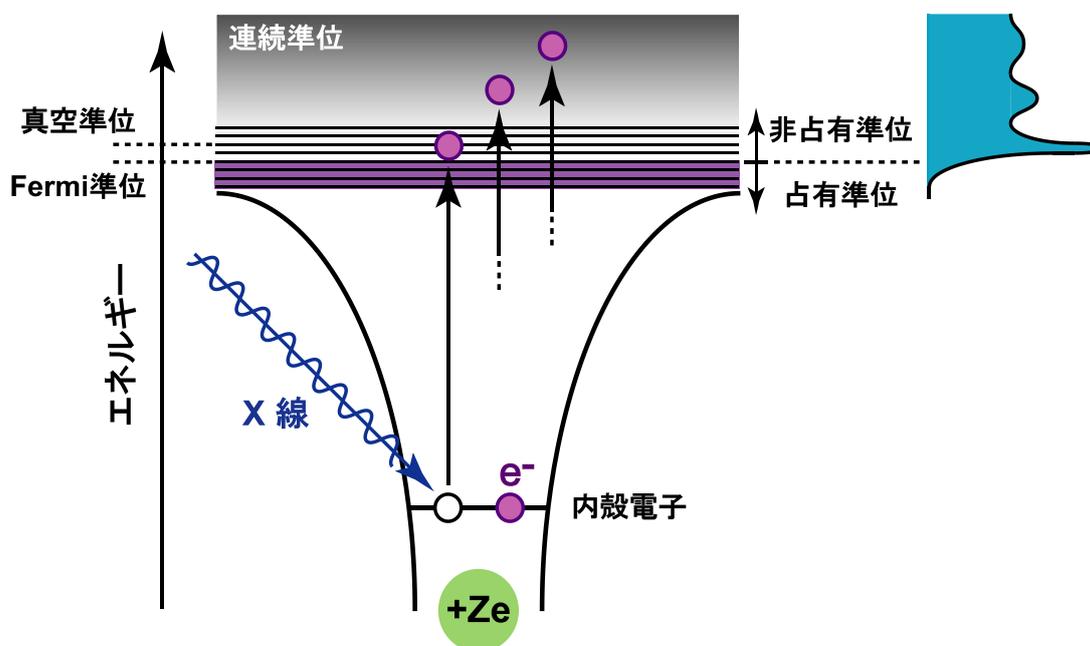


図 2-6 NEXAFS の発生原理

本研究では上記に挙げるような NEXAFS の特徴のうち、化合物の指紋的分析が可能
な点に注目した。Mg ナノ粒子は大気曝露によって様々な化合物を形成することが予想
され、その化学結合種の同定を行う上で NEXAFS は強力な分析法として用いることが
できる。

2-2-3 広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS : Extended X-ray absorption fine structure)

理論的な理解がまだまだ不十分な NEXAFS とは異なり、EXAFS は光電子の一回散乱に
よって理解することができるため、その定量的な解釈が可能となっている。入射 X 線
によって真空準位以上に励起された電子は光電子として放出される。吸収原子から発生
した光電子は隣接原子によって散乱され、その中には後方散乱による成分も含まれてい
る (図 2-7)。この後方散乱された電子波と光電子波が干渉し、光電子放出の遷移確率が
変調されることで X 線吸収スペクトルに生じる微細構造が EXAFS 振動である。

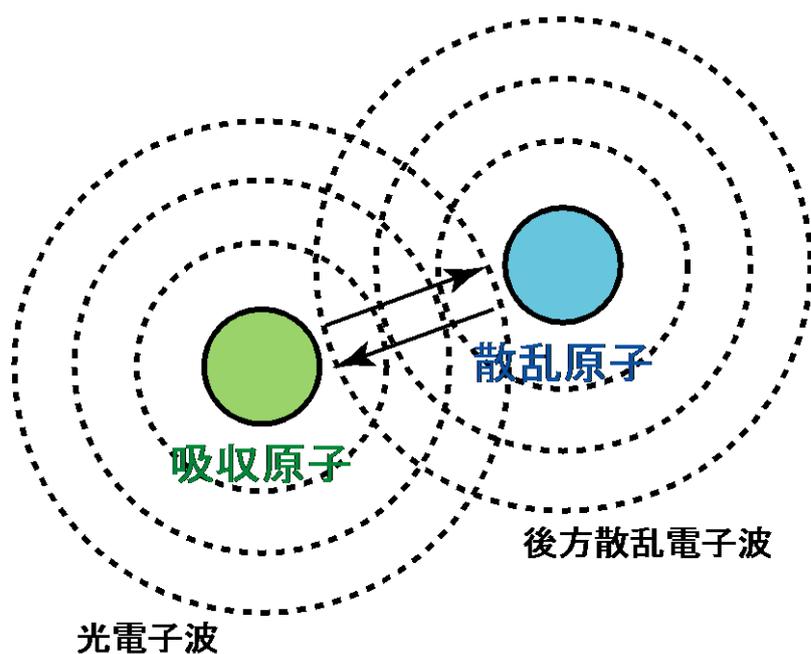


図 2-7 光電子波と後方散乱電子波の干渉

EXAFS の振動構造を抽出し、フーリエ変換したのちに得られる動径分布関数からは吸収原子と隣接原子間の結合距離や配位数を得ることができる。X 線などを用いた回折実験では試料が結晶相を有していなければ分析が困難であるが、EXAFS 測定は X 線の吸収係数を測定しているため、アモルファス試料や液体などの非晶質な試料の局所構造についても分析可能である [5, 6]。

光電子の多重散乱から記述される EXAFS の基本公式は以下のように得られる [4, 7]。

$$\begin{aligned}\chi(k) &= \sum_i \chi_i(k) \\ &= \sum_i \frac{N_i}{kR_i^2} S_0^2 F_i \exp(-2\sigma_i^2 k^2) \exp\left(\frac{-2R_i}{\lambda(k)}\right) \sin(2kR_i + \varphi_i(k))\end{aligned}\quad (2-2)$$

N_i : 吸収原子周りの配位数, R_i : 吸収原子と配位原子間の距離,
 k : 光電子の波数, S_0 : 多体効果による光電子波の減衰項,
 F_i : 後方散乱振幅, σ_i : デバイワラー因子,
 λ : 光電子の平均自由行程, φ_i : 位相シフト

EXAFS の解析には実験結果から得られた振動スペクトルと上記の基本公式とをフィッティングさせることで行われる。フィッティングに用いるパラメータの計算は、J. J. Rehr *et al.*が開発した多重散乱理論を基礎とする計算コード「FEFF」が広く用いられている [8]。対称試料が有する結晶構造の空間群や格子定数、原子座標などが既知ならば、FEFF を用いて吸収原子周りの各散乱（散乱パス）に関して上記の F_i 、 λ 、 φ_i を計算することができ、その他のパラメータを変数として実験結果のフィッティングが可能である。

2-2-4 シンクロトロン光

XAFS 測定を行うためにはエネルギー可変の X 線源が必要となる。実験室系では、ターゲットに電子線を入射することで放出される連続 X 線を分光器で単色化したものを光源として用いているが、その単位時間当たりに放出できる光子数（フラックス）は高い S/N 比が要求される XAFS 測定において不十分でありかつそのエネルギー分解能も低い。そこで一般的な XAFS 測定には光源としてシンクロトロン光が用いられる。シンクロトロン放射光とは亜光速で運動する電子の軌道が磁場によって曲げられるときにその接線方向へと放出される電磁波のことを指す。電子の加速に大型加速器であるシンクロトロンが用いられるためそのように命名された。電子を亜光速まで加速させる必要があるため実験施設が大型化せざるを得なく、また高エネルギー放射線を扱うが故の法的な煩わしさも生じるが、実験室系の装置では決して到達できないような高強度の X 線

を用いることができる。現在は SPring-8 や Photon Factory をはじめとした大型シンクロトロン光施設から小型のものまで大小様々なシンクロトロン光施設が稼働中である[9]。シンクロトロン光の主な特徴を以下にまとめる。

- ・ **高輝度**：実験室系の光源の 10^4 倍程度の輝度を有している
- ・ **指向性が高い**：電子の速度が光速に近いほど指向性が高くなるため、シンクロトロン放射光は高指向性を有している
- ・ **エネルギー可変**：シンクロトロン光は赤外線から硬 X 線までの様々な波長の光を含んだ白色光であるため、それを分光することで利用する光のエネルギーを任意に選ぶことができる
- ・ **偏光性**：シンクロトロン光の偏光性は電子の軌道方向によって制御可能である
- ・ **パルス性**：実際に周回している電子はバンチと呼ばれる電子集団を形成しており、バンチの軌道方向が曲げられたときのみ放射光が発生するため数百 ps 程度のパルス性を有している

放射光施設における実験ビームラインの例として、立命館大学 SR センターにおける BL-10 軟 X 線 XAFS ビームラインを挙げる[10, 11]。BL-10 の構成図を図 2-8 に示した。蓄積リングの電子エネルギーは 575 MeV であり、入射直後の蓄積電流値は約 250 mA である。蓄積リングと BL-10 は水冷式 5 μm 厚 Be 箔フィルターによって隔てられており、これは光学素子を加熱する恐れのある赤外・可視光を除去するためである。それ以降は順に、集光用の水冷式 Ni トロイダルミラー、ゴロブチェンコ型 2 結晶分光器 (DCM)、Cu メッシュによる入射高強度 (I_0) モニター、高真空測定室 (HV)、He パスを用いた大気圧測定室 (AP) によって構成されている。高真空測定室と大気圧測定室の間は厚さ数十ミクロンの Be 窓によって隔てられており、これによって真空雰囲気と大気圧雰囲気を分けることが可能である。利用可能な分光結晶は Beryl(10-10)、KTP(011)、InSb(111)、Ge(111)、Si(111)、Si(220)であり、1000 ~ 4000 eV のエネルギーに対応する X 線を利用することができる (図 2-9)。

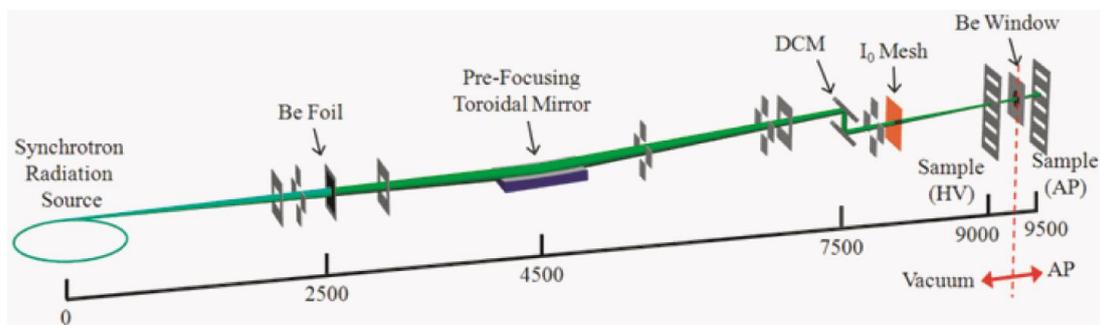
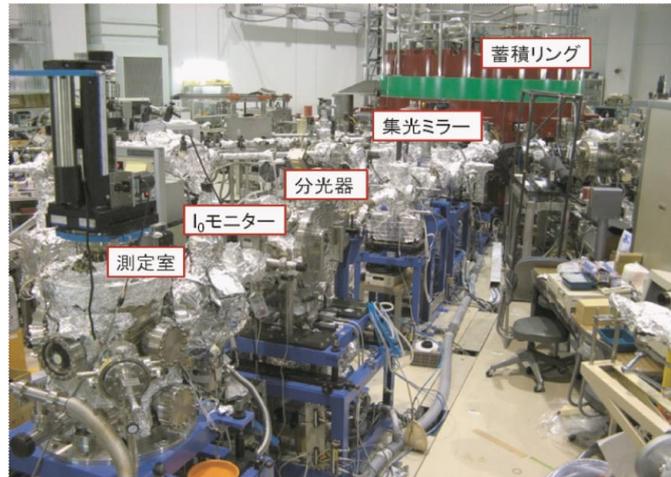


図 2-8 立命館大学 SR センターBL-10 の構成図

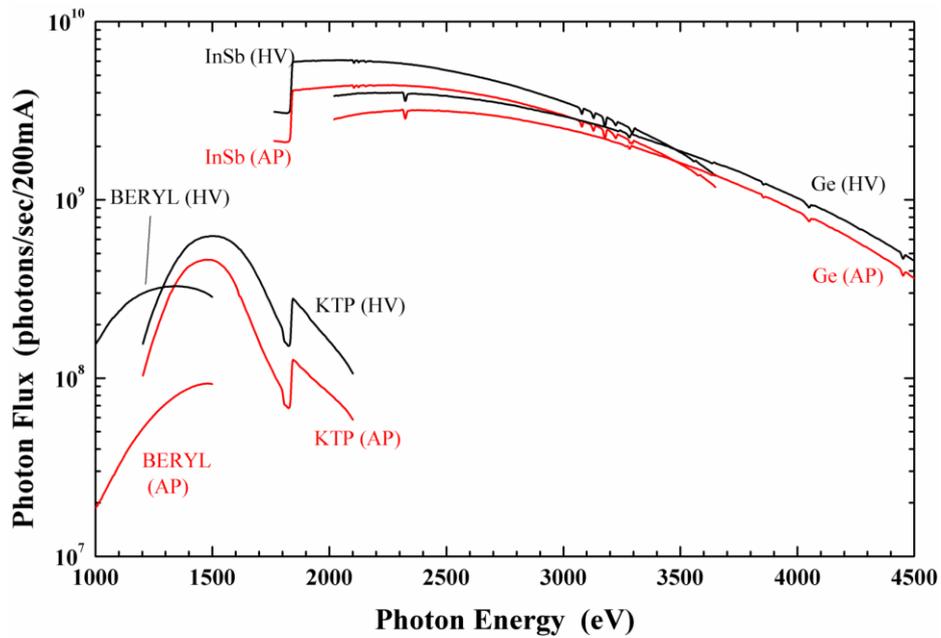


図 2-9 立命館大学 SR センターBL-10 の各 X 線エネルギーにおけるフォトンフラックス
(黒：高真空測定室、赤：大気圧測定室)

2-2-5 XAFS 実験法

XAFS スペクトルは基本的に、入射 X 線強度 (I_0) と試料を透過した X 線強度 (I) をイオンチェンバーなどで測定することによって得られる (透過法)。したがって、透過法を用いた XAFS 測定では X 線を透過できる程度の膜厚が試料に対して要求される。硬 X 線を用いた場合は X 線透過能が高いため適当な膜厚に試料を調整することで透過法による XAFS 測定が可能だが、軟 X 線の場合はこの条件は満たす試料を作製するのは難しい。透過法が適用できない試料に対しては蛍光 X 線収量法や電子収量法が適用することで XAFS 測定が可能である。

X 線によって励起された電子がつくる内殻正孔は非常に不安定であり、より高いエネルギー準位の電子遷移による緩和過程がフェムト秒オーダーで生じる。このとき放出される蛍光 X 線量は X 線吸収強度に比例していることから、蛍光 X 線放出量を I とすることで XAFS スペクトルを得る手法が蛍光 X 線収量法である。蛍光 X 線収量法による XAFS 測定の検出深さは数百 nm であるため[12]、この手法はバルク敏感であるといえる。蛍光 X 線収量法は透過法に比べて検出感度が高いことが利点といえるが、試料濃度が高い場合には試料が放出した蛍光 X 線を試料自身が吸収してしまうため (自己吸収効果) や検出器の数え落としによるスペクトルの歪みが問題となるため、正確な XAFS スペクトルは得られない。そのため蛍光 X 線収量法を用いる場合の試料は希薄かつ厚いもしくは高濃度かつ薄いことが望ましい[7]。

内殻正孔の緩和過程においては蛍光 X 線の放出とともにオージェ電子の放出も同時に起こる。オージェ電子放出も蛍光 X 線と同様に X 線吸収強度に比例するため、これを検出し I とすることで XAFS スペクトルを得る手法が電子収量法である。電子検出法は、試料付近にマルチチャンネルプレート (MCP) などの検出器や電子アナライザーを設置することで電子を捕獲する手法や、試料電流を計測する手法 (全電子収量法) などがあるが、固体中における電子の平均自由行程が数 nm 程度なためいずれの手法においても表面敏感であるといえる。電子アナライザーによって一次のオージェ電子のみを検出した場合は X 線光電子分光やオージェ電子分光と同程度の表面感度が得られるが (数 nm 程度)、非弾性散乱を受けた二次電子も検出した場合 (全電子収量法) はその表面感度は数十 nm 程度になる[12]。

立命館大学 SR センターの BL-10 における高真空測定室内には Si ドリフト検出器 (SDD) が導入されており、これによって蛍光 X 線収量法による XAFS 測定ができる。また試料と測定室は電氣的に絶縁されており、試料電流を計測することで全電子収量法による XAFS 測定も可能である。本研究では2つの XAFS 測定法を同時に用いることで、深さ分解した分析を行った[11]。

2-3 X線光電子分光法 (XPS : X-ray photoelectron spectroscopy)

2-3-1 XPS の原理

物質に光を入射することで電子が物質外へ放出されるという光電効果は 1887 年にドイツの Hertz によって見出され、1905 年に光が波動性と粒子性を有した量子であるという光量子仮説が Einstein によって提唱されてから理論的な理解が進んだ。その後、1954 年にスウェーデンの Kai Siegbahn によって劈開された塩化ナトリウムの明瞭な XPS スペクトルが得られたことで、物性研究としての XPS 測定が確立された[13]。

物質中からの光電子放出の概念図を図 2.11 に示す。物質中に束縛されたエネルギー E_i の電子が X 線を吸収したとき、もし入射 X 線エネルギーが電子のイオン化エネルギー以上だったならば電子は真空中に叩き出される。励起後の電子のエネルギーを E_f 、入射 X 線エネルギーを $h\nu$ とすると次式が得られる。

$$h\nu = E_f - E_i \quad (2.3)$$

光電子の運動エネルギー E_{kin} は、真空準位を E_{vac} とすると

$$E_{kin} = E_f - E_{vac} \quad (2.4)$$

となり、(2.2)式を(2.1)式に代入することで

$$h\nu = E_{kin} + E_{vac} - E_i \quad (2.5)$$

となる。ここで、物質中に束縛された電子のうち最高の準位を占める電子の準位をフェルミ準位 E_F とすると、電子の束縛エネルギー E_B は

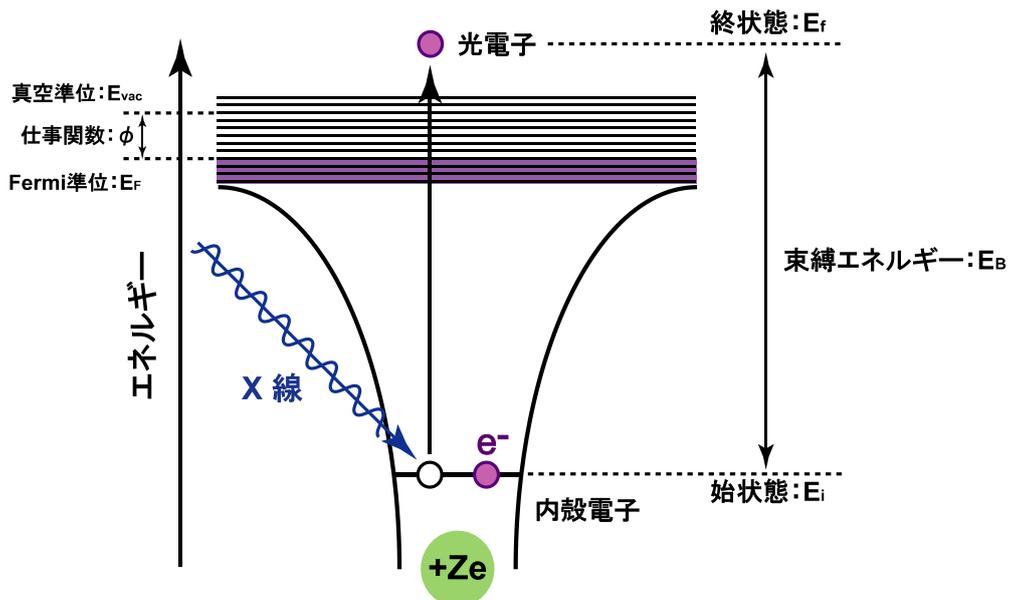


図 2-10 光電子放出の概念図

$$E_B = E_{\text{vac}} - E_i - \phi \quad (2.6)$$

となる。ここで ϕ は仕事関数である。(2.3)式を(2.4)式に代入することで次の関係が得られる。

$$E_B = h\nu - E_{\text{kin}} - \phi \quad (2.7)$$

(2.5)式から、 $h\nu$ と ϕ が既知の状態では何らかの方法を用いて光電子の運動エネルギーを計測することで内殻電子の束縛エネルギー E_B を知ることができる。この E_B は物質の化学状態によって変化する。価電子帯の一部の電子が化学結合によって他原子に供与された(酸化した)場合、原子核の電子によるクーロン遮蔽が弱まるため内殻電子は原子核に引き寄せられ全エネルギーが低下する。すなわち内殻電子はより強く原子核に束縛されるため束縛エネルギーは大きくなる。化学結合によって原子に電子が流入した(還元した)場合は逆の過程が起こり、束縛エネルギーは減少する。前述の通り電子の固体中における平均自由行程は数 nm 程度であり、XPS を用いることで対象試料の表面化学状態分析が可能である[14]。また、内殻電子に限らず価電子帯の電子を励起することで価電子帯の電子構造を知ることができ、これは電子物性の研究において大いに役立っている。このとき励起光源として X 線源ではなく He ガスからの発光を利用した紫外光源を用いることで高分解能な測定が可能になり、これを紫外線光電子分光 (Ultra-violet Photoelectron Spectroscopy : UPS) という。XPS と UPS を合わせて光電子分光 (Photo-Electron Spectroscopy : PES) といい、PES によって占有準位の電子構造を、XAFS によって非占有準位の電子構造を調べることで、物質の電子構造を把握することができる。

2-3-2 XPS の測定方法

XPS 測定は基本的に超高真空条件下で行われる。理由は大きく分けて 2 つあり、ひとつは光電子がガス分子に衝突するのを防ぐためであり、もうひとつは大気などによる汚染のない清浄な試料表面を準備するためである。XPS 測定に用いる励起光源はターゲットに Mg と Al を用いたツインアノードタイプの X 線源の場合が多く、これはターゲットへの電子線照射によって生じる $K\alpha$ 特性 X 線 (Mg $K\alpha$ 線 : 1253.6 eV、Al $K\alpha$ 線 : 1486.6 eV) を用いている。Mg 及び Al はその特性 X 線の線幅が狭い (0.8 eV 程度) ため利用されている。X 線によって励起された光電子は電子エネルギー分析器によって検出される。XPS では一般的に静電同心半球型分析器 (Concentric Hemispherical Analyzer : CHA) が用いられることが多い。CHA の原理図を図 2-12 に示す。試料から叩き出された光電子は前段のインプットレンズにかけられた阻止電場によって減速される。このとき目的とする光電子のみがパスエネルギー E_p まで減速、及び CHA の入射スリットに収束され、 E_p 以下の電子はスリットを通過することはできない。 E_{kin} / E_p を減速比と呼び、

これが大きいほどエネルギー分解能が高くなる。スリットを通過した電子はCHA内にかけられた電場と出口スリットによって単色化されたのちにマイクロチャンネルプレート（Micro Channel Plate : MCP）もしくはチャンネルトロンによって検出される。チャンネルトロンは図 2-12 に示されるような、内壁が高抵抗で二次電子放出量の高い半導体膜によって構成された電子検出器であり、微小なチャンネルトロンを組み合わせたものがMCPである。チャンネルトロンの内壁には高電圧が印加されており、それによって加速された電子が内壁から二次電子を叩き出し、その増倍効果によって検出を可能としている[13, 14]。

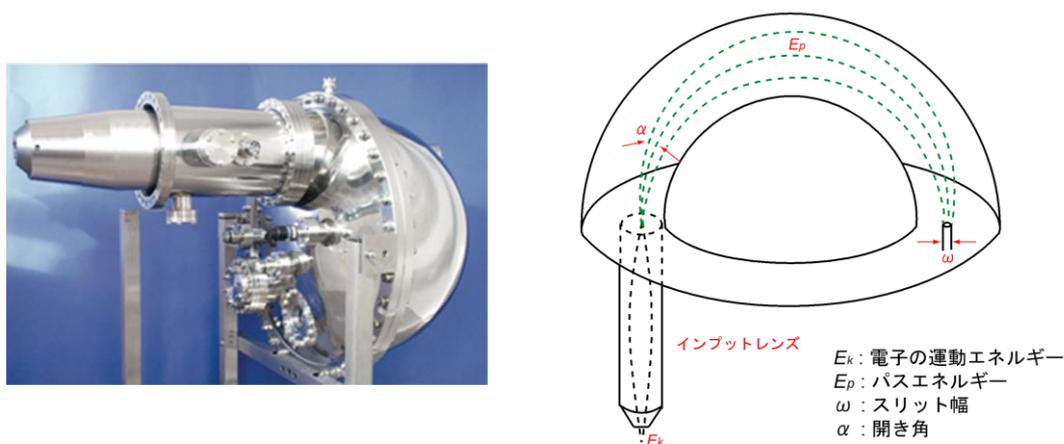


図 2-11 静電同心半球型電子アナライザーとその原理図

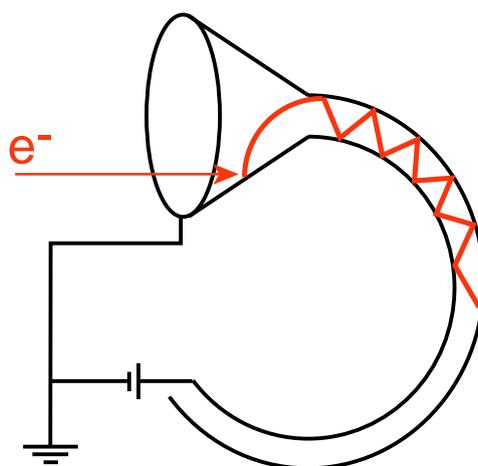


図 2-12 チャンネルトロンの概念図

2-4 水晶振動子微量天秤 (QCM : Quartz crystal microbalance)

2-4-1 QCM の動作原理

水晶(SiO_2 からなる結晶)に応力を加えると、結晶格子にひずみが加わって陽イオンと陰イオンの配置にズレが生じ、分極が生じる。その結果、 SiO_2 結晶の両端面間で電位差が生じる。この現象を圧電効果(ピエゾ効果)と呼ぶ。逆に、 SiO_2 結晶に電位差を与えると結晶格子にひずみが生じるが、これを逆圧電効果と呼ぶ。この性質を利用して、 SiO_2 結晶板の両面に電極を付けて交流電圧を印加すると、電場の方向に垂直な厚みすべり振動を起こすことができる。厚みすべり振動とは、図 2-13 に示した模式図のように、水晶平板の厚み方向の上下表面がそれぞれ対向方向にすべるような振動のことである。このようにして水晶は共振するが、その振動数はある一定の値(固有振動数)を有する。この現象を用いて一定の周波数を発信するためのデバイスが、水晶振動子と呼ばれるものである。水晶振動子は基準となる発振周波数が必要な電気機器にはなくてはならないものであり、古くはクォーツ時計に始まり、現在では無線機、携帯電話、PC などで使用されている。

水晶振動子は交流電圧を印加しただけの状態ならば決まった固有振動数を持って振動している。しかし水晶振動子表面に物質が吸着し、その表面に存在する吸着物の質量が増加すると、それに応じて固有振動数がわずかに減少する現象が起こる。表面に吸着した物質の質量が重いほど水晶振動子は共振しにくくなり、更なる吸着量の増加によって最終的に発振できなくなる。水晶振動子の固有振動数の減少量は、吸着した物質の質量変化量との間で比例関係が成り立つことが分かっており、これは(2-8)式に表す Sauerbrey の式で表される[15]。

$$\Delta F = -\frac{2F_0^2}{A(\mu_q \rho_q)^{1/2}} \Delta m \quad (2-8)$$

ΔF : 基本振動数 F_0 からの変化量, Δm : 質量変化

F_0 : 基本振動数, A : 電極面積

μ_q : 水晶のせん断応力, ρ_q : 水晶の密度

つまり、水晶振動子の固有振動数の変化を測定することで、その表面に吸着した物質の吸着量を見積もることができる。(2-8)式によると、1 Hz の振動数変化に対して、約 1 ng/cm² の感度で質量を測定可能である。図 2-9 に QCM 装置における水晶振動子周りを模式的に描写した図を示す。

水晶振動子には、厚さ 0.2~0.3 mm 程度の AT カットされた単結晶水晶板が用いられることが多い。AT カットとは結晶軸の主軸に対して 35°20' 傾いた向きにカットすることで、常温付近で周波数の変化が少なくなるような水晶の切断角度を探索している際に古

賀逸策らにより発見されたカット面である。これは古賀らにより R1 板と命名されたが、その後米国のベル研究所にて AT カットの名が付けられた。AT カットした水晶板は、その線膨張率が $-20 \sim 60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ の範囲で $5 \times 10^{-6} / \text{K}$ と、他のカット面に比べて最小の値をとるため、熱的安定性が極めて高い[16-18]。水晶振動子の温度が変化すると水晶の膨張・収縮が起きることに対応して固有振動数が変化し、素子の質量も見かけ上変わったように感じられるため、素子の熱的安定性が高いことは重要である。水晶振動子の外部で生じた熱的要因の周波数への影響をさらに抑制するため、ほとんどの QCM 装置には水冷機構が備わっている。一般的に水晶振動子は円板の形をしており、QCM センサーヘッド部分のホルダー中に格納して使用する。水晶の両面には電極として金属が蒸着されおり、それは金であることが多い。金は化学的に不活性で容易に他の元素と化合物を形成しにくいいため、水晶振動子の周波数に変化を与えにくい利点がある。

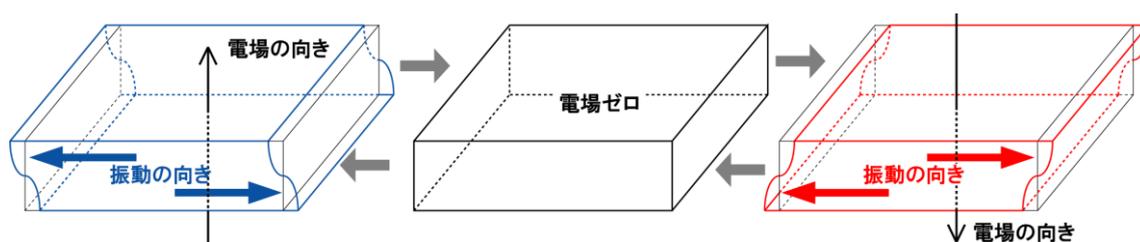


図 2-13 水晶振動子平板の厚みすべり振動

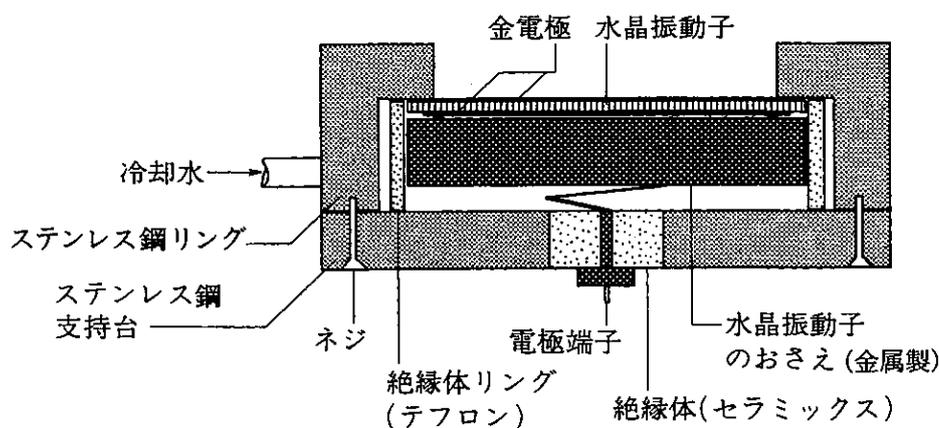


図 2-14 水晶振動子微量天秤測定装置の模式図

2-4-2 QCM 測定条件

本研究の QCM 測定では INFICON 社製の QCM 装置を使用した。質量測定センサーに Front Load Single Sensor を、発振器に Q-pod をそれぞれ使用した。水晶振動子は INFICON 社 008-010-G10 を使用したが、その特徴を以下に記す。

- ・基本振動数： 6 MHz
- ・カットタイプ： AT カット
- ・電極： 金蒸着膜

水晶振動子はセンサーのヘッド部分に取り付けて、真空チャンバー中に導入する。同軸ケーブルでセンサーヘッドと真空チャンバー外にある発振器は接続されており、発振器から USB ケーブルを介して PC に水晶振動子の共振周波数の時間変化が記録される。共振周波数の測定は、毎秒 5 回のサンプリングによって得た周波数を平均化することで行った。

2-5 透過型電子顕微鏡 (TEM : Transmission electron microscopy)

透過型電子顕微鏡(TEM)は、観察する試料に対し電子ビームを照射して、透過した電子をレンズ系によって結像することで観察を行う顕微鏡である[19]。図2-15にTEM装置の構造とそれに対比させた光学顕微鏡の構造を示す。TEMは光源の代わりに電子源である電子銃を用いる。収束レンズ、対物レンズは同じ名称であるが、光学顕微鏡の接眼レンズに対応するものは投影レンズである。集束レンズは、試料に平行に電子線を照射する役割を果たす。対物レンズは初段の拡大レンズであり、電子顕微鏡の性能はこのレンズで決定される。中間レンズ、投影レンズは最終的に高倍率の拡大像を得るためのものである。なお光学顕微鏡ではレンズにガラスを用い、空気とガラスの屈折率の差を利用するが、電子顕微鏡のレンズ(電子レンズ)では電磁石を用いて磁力によって電子線の進行方向を変える。

試料に入射された電子線は、試料内を直進して透過する電子線(透過波)と試料内の結晶構造によってブラッグ回折した回折電子線(回折波)に分かれる。図に示すように、透過波、回折波のいずれも対物レンズの後焦点面に焦点を結んだ後、像面に試料の像を結ぶ。ここで、後焦点面にフィルムを置けば電子回折図形が得られ、象面にフィルムを置けば試料の拡大像、すなわち電子顕微鏡像が得られる。実際には、対物レンズの下方の中間レンズの焦点距離を中間レンズの電磁石の励磁電流を換えることにより調整して、中間レンズ、投影レンズの下方に置かれたフィルム上に電子回折図形ま

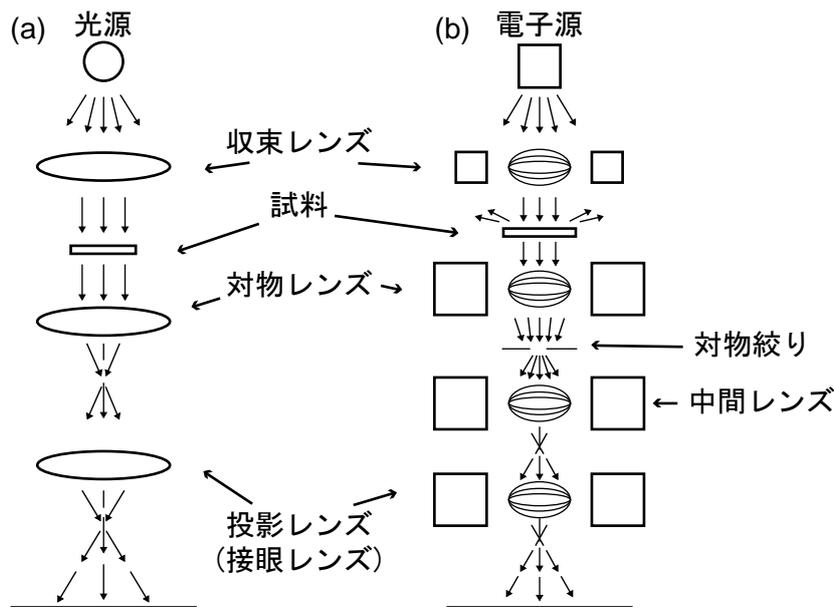


図 2-15 (a)光学顕微鏡と(b)電子顕微鏡の構造の比較 [20]

たは TEM 像を結像させる。

TEM 像のコントラストは、後焦点面にセットされた対物絞りによって散乱した電子がカットされることによって生じる。散乱の程度は、重量厚さ(質量×厚さ)に比例し、重い元素ほど散乱を起こし透過波が少なくなる。これを散乱コントラストと呼ぶ。結晶性試料の場合には、散乱だけでなく回折も起こるようになる。この場合、透過波で結像すると散乱と回折の違いによるコントラストが現れるが、透過波を対物絞りでカットし特定の回折波から結像するようにすれば、その回折を引き起こした結晶の部分だけが明るく現れるようになる。これを回折コントラストという。透過波を用いて結像したものを明視野像と呼び、回折波を用いて結像したものを暗視野像と呼ぶ。散乱コントラストと回折コントラスト以外にも、透過前後の電子線の位相差によって生じる位相コントラストがある。

本研究では、ナノ粒子をカーボン支持膜が蒸着された銅のグリッド上に固着させたものを測定試料とし、明視野像を観察した。測定は日本電子(JEOL)社製の JSM-2500SE を用いて加速電圧は 200 kV で行った。

2-6 原子間力顕微鏡 (AFM : Atomic force microscopy)

先端を尖らせた探針と試料表面との間に働く電磁気力や原子間力などの相互作用を利用して表面観察を行う手法を総称して走査型プローブ顕微鏡 (Scanning Probe Microscopy : SPM) と呼ぶ。SPM は利用する相互作用によって静電気力顕微鏡 (Electronic Force Microscopy : EFM)、磁気力顕微鏡 (Magnetic Force Microscopy : MFM)、原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy : AFM) などに分けられる。その歴史は比較的浅く、1982 年に IBM・チューリッヒ研究所の G. Binnig と H. Rohrer によって、探針と試料表面との間に流れるトンネル電流を利用した走査型トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscopy : STM) が開発されたのがその始まりである。STM は原子レベルの空間分解能を有していることから表面構造観察において非常に強力な測定手法として利用されている。しかし実際に観察しているのは表面原子構造ではなくあくまで電子による密度関数の疎密であり、またトンネル電流を利用している特性上絶縁体の表面観察は行えないという欠点がある。そのため G. Binnig は探針と試料表面をトンネル効果が起きるような距離まで近づけたときに働く有意な原子間力を利用して AFM を開発した[20, 21]。

図 2.14 に AFM 装置の概略図を示す。AFM 装置は探針であるカンチレバーとその振動を制御する圧電振動子、試料の走査を制御するチューブスキャナ、カンチレバー先端の平板部分を照らすレーザーとそのカンチレバーからの反射光を検出する四分割フォトダイオードによって構成される。探針であるカンチレバーを試料表面に十分近づけたとき原子間力によってカンチレバーが試料表面に引き寄せられる。その際のカンチレバーの変形を四分割フォトダイオードに生じる光起電力の差として検出し、それをカンチレバーの動きにフィードバックして変形が緩和するように試料もしくはカンチレバーを上下させて走査する。このときの制御信号が表面の凹凸として観察される。

AFM には 3 つの測定モードがあり、その概念図を図 2.15 に示す。コンタクトモードは試料表面をカンチレバーでなぞるようにして走査する手法であり、原子レベルの観察が可能なが場合があるが試料表面を損傷させる恐れがある。対して非接触モードはカンチレバーと試料表面の間にはたらく原子間力が一定になるように非接触状態で走査する手法であり、原理的に試料表面への影響はないがコンタクトモードに比べて空間分解能で劣っている。その 2 つのモードの折衷案として提案されたのがタッピングモードであり、これはカンチレバーを振動させながら試料表面上を走査する手法である。この手法では試料表面へのダメージが少なくかつ高い空間分解能が得られる。

本研究では TEM に加えてナノ粒子の粒径を評価するために AFM 装置をタッピングモードで使用した。AFM 測定は水平方向における空間分解能に比べて垂直方向の分解能が優れている (0.1 nm 程度) ため、AFM 測定における高さ方向の値をナノ粒子の粒径として評価した[2]。また粒径評価を行うには基板の平滑性が良い必要があるため、本研究では粒径評価用の試料基板として Si(100)単結晶ウェハを使用した。

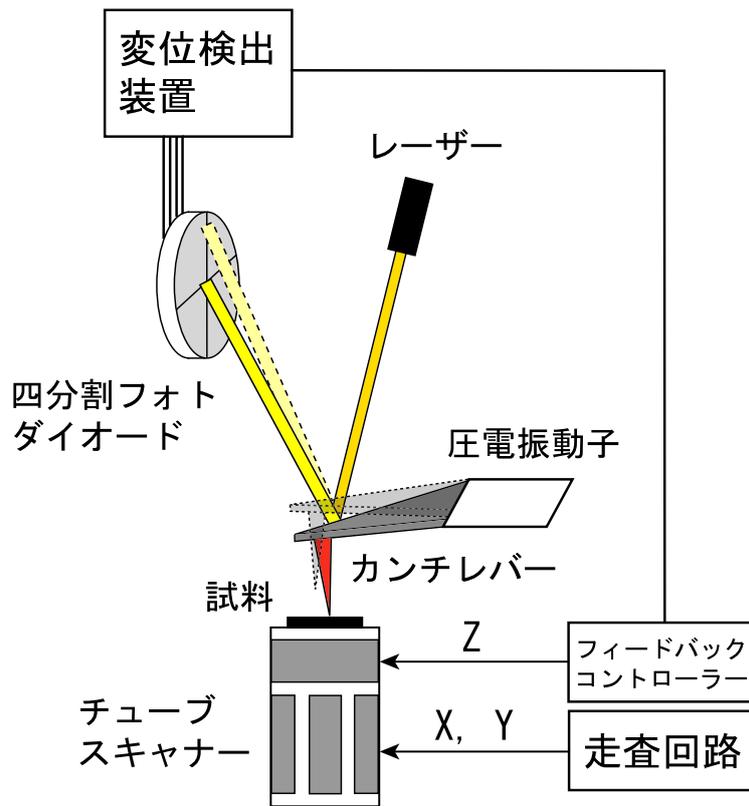


図 2-16 AFM 装置の概略図

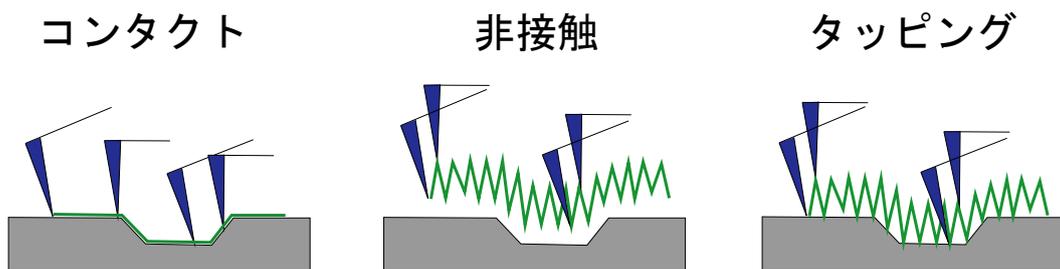


図 2-17 AFM 測定における 3つのモード

参考文献

- [1] 小泉光恵, 目 義雄, 中條 澄, 新原皓一 : 『ナノマテリアルの技術』 (シーエムシー出版、2007) .
- [2] S. Yagi, H. Sumida, K. Miura, T. Nmoto, K. Soda, G. Kutluk, H. Namatame and M. Taniguchi, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **4**, pp. 258-262 (2006).
- [3] 三浦和也 : 『 Al_2O_3 に担持した Pd ナノ粒子触媒によるエタノール分解反応の研究』 (名古屋大学大学院工学研究科量子工学専攻 修士論文, 2008) .
- [4] 森原理圭 : 『ガス中蒸発法で作製した Pd ナノ粒子と硫化ジメチルの吸着反応に関する研究』 (名古屋大学大学院工学研究科量子工学専攻 修士論文, 2009) .
- [5] 宇田川康夫 : 『X 線吸収微細構造 XAFS の測定と解析』 (日本分光学会 測定シリーズ 26, 1999) .
- [6] 太田俊明 編 : 『X 線吸収分光法—XAFS とその応用—』 (アイピーシー、2002) .
- [7] 太田俊明・横山利彦 編著 : 『内殻分光』 (アイピーシー、2007) .
- [8] J. J. Rehr and R. C. Albers, *Rev. Mod. Phys.* **72**, No. 3, pp. 621-654 (2000).
- [9] 大橋治彦・平野馨一 編 : 『放射光ビームライン光学技術入門』 (日本放射光学会, 2008)
- [10] K. Nakanishi, S. Yagi, T. Ohta, *AIP Conf. Proc.* **1234**, pp. 931-934 (2010).
- [11] 中西康次, 八木伸也, 太田俊明 : 『様々な形態の試料に対する軟 X 線領域 XAFS 測定システムの開発』, 電気学会論文誌 C **130**, 10, pp. 1762-1767 (2010).
- [12] M. Kasrai, W.N. Lennard, R.W. Brunner, G.M. Bancroft, J.A. Bardwell and K.H. Tan, *App. Surf. Sci.* **99**, 303-312 (1996).
- [13] D. Briggs, M.P. Seah 編『表面分析—基礎と応用— 上巻』第 1 版 (アグネ承風社、2001) .
- [14] G. Sauerbrey, *Z. Phys.* **155**, 206 (1959).
- [15] W.H. Wade and L.J. Slutsky, *Rev. Sci. Instrum.* **33**, 212 (1962).
- [16] C.K. O'Sullivan and G.G. Guibault, *Biosensors and Bioelectronics.* **14**, 663 (1999).
- [17] 金原粲 : 『薄膜の基本技術』 第三版 (東京大学出版会, 2008).
- [18] 坂 公恭 : 『結晶電子顕微鏡学—材料研究者のための—』 (内田老鶴圃、2005) .
- [19] 今野豊彦 : 『物質からの回折と結像』 (共立出版株式会社、2003) .
- [20] 大西孝治・堀池靖浩・吉原一紘 編『固体表面分析 II』 (講談社、1995) .
- [21] 日本表面科学会編 : 『ナノテクノロジーのための走査プローブ顕微鏡』 (丸善, 2002) .

第3章 金属ナノ粒子の酸化

3-1 Mg ナノ粒子の大気酸化

3-1-1 はじめに

Mg はバルクの状態でさえ速やかに表面が酸化してしまう材料であり、ナノ粒子化によってさらに酸化しやすくなる。Mg 酸化物は水素を吸蔵しないどころか、水素原子の拡散を妨げる効果があるため、水素吸蔵材料としての性能を著しく低下させる。本章では Mg ナノ粒子の大気酸化過程を明らかにし、その抑制に関する検討を行う。

3-1-2 実験手順

He を用いたガス中蒸発法にて Mg ナノ粒子を作製し、Si ウェハ上 に固着させることで試料とした。試料作製後、任意の時間大気に曝すことにより大気酸化を促した。雰囲気中の気温は 20 °C 程度であり、相対湿度は 35-45 %RH であった。

大気酸化を促したあとの Mg ナノ粒子に対して、Mg K-edge NEXAFS 測定を行った。測定は立命館大学 SR センターBL-10 にて、高真空中で行った。X 線の単色化は Beryl(10-10)を用いた Golovchenko 型二結晶分光器によって行い、SDD 検出器を用いた蛍光収量法 (FY) と試料電流による全電子収量法 (TEY) を同時に用いることでスペクトルを得た。

3-1-3 長期間大気曝露による Mg ナノ粒子の酸化

23 日間及び 75 日間大気に曝した Mg ナノ粒子試料 (平均粒径 : 8.0 nm) の Mg K-edge NEXAFS スペクトルを図 3-1、3-1 に示す。図 3-1 は SDD を用いた蛍光 X 線収量法 (Fluorescence X-ray Yield method : FY)、図 3-2 は試料電流計測を用いた全電子収量法 (Total Electron Yield method : TEY) によって得られたスペクトルであり、すべてのスペクトルはエッジジャンプで規格化されている。TEY のスペクトルに比べて FY のスペクトルにおけるピーク強度が小さいのは、試料から放出された蛍光 X 線を試料自身が吸収するという自己吸収効果のためである。黒色で示したスペクトルはすべて標準試料に関するものであり、Mg バルク、MgO 粉末、Mg(OH)₂ 粉末、塩基性炭酸マグネシウム (4MgCO₃·Mg(OH)₂·4H₂O, Basic magnesium carbonate: BMC) 粉末をそれぞれ測定するこ

とで得られた。バルク試料とナノ粒子試料の大気酸化による化学状態変化を比較するために、1年以上大気に曝露した Mg 薄膜の Mg K-edge NEXAFS スペクトルも図 3-1、3-2 中に示す。この薄膜はマグネトロンスパッタ成膜法によって Ni 多結晶基板上に作製されたものであり、成膜レートから見積もった膜厚は 100 nm である。

図 3-1 中の 23 日間大気に曝露した Mg ナノ粒子試料のスペクトルでは 1304 eV に肩構造が見られ、それ以上の高エネルギー側 (1306~1320 eV) では目立ったピークのないブロードな構造が見てとれる。標準試料との比較から、1304 eV に見られる肩構造は金属 Mg の化学状態に起因していることが分かる。また 1306 ~ 1320 eV の構造は MgO、Mg(OH)₂、BMC などが混在しているためブロードになっていると考えられる。図 3-1 と 3-2 のそれぞれにおけるスペクトルを比較すると、FY によって得られたスペクトルにおける肩構造の強度の方が TEY で得られたスペクトルのそれよりも大きくなっている。このことから Mg ナノ粒子試料の大気酸化反応は試料表層から進行していくことが分かり、表層から Mg ナノ粒子間を縫うようにして侵入した大気分子が表層からそれより基板側の層 (深層側) にかけて濃度勾配を持って分布しているのではないかと考えられる。

さらに 52 日程度大気に曝露した Mg ナノ粒子試料のスペクトルでは金属 Mg の化学状態による肩構造が消失し、その形状は標準試料である BMC のスペクトルと酷似している。さらに FY と TEY のスペクトルに大きな差異が見られないことから、Mg ナノ粒子試料全体において BMC が形成されていることが分かる。BMC は大気中において安定なため、Mg ナノ粒子の大気酸化反応においては最終的に BMC が形成されることが考えられる。

それに対して大気に 1 年以上曝露した Mg 薄膜試料に関する FY のスペクトルでは金属 Mg の肩構造がわずかにみられるが、その形状は Mg(OH)₂ のそれと酷似していることが分かる。このことから Mg 薄膜内部では Mg(OH)₂ が支配的に存在していることは明らかである。また TEY のスペクトルに注目すると、メインピーク以外の Mg(OH)₂ に起因するピーク (1310 及び 1318 eV 付近のピーク) が不明瞭になっていることが見てとれる。BMC は 1311 eV にメインピークを有しており、その他の種々の炭酸塩は 1316 eV にメインピークを有することから[1]、Mg 薄膜における TEY のスペクトルはこれらのピークと Mg(OH)₂ のピークの重ね合わせであると考えられる。すなわち、大気酸化によって Mg 薄膜内部では Mg(OH)₂ が大部分を占めているが表面近傍では炭酸塩が形成されていると考えられ、これは既往の研究結果を支持している[2, 3]。

大気曝露によって Mg 薄膜では表面近傍にしか炭酸塩が形成されなかったにも関わらず、Mg ナノ粒子試料においてはその全体で BMC が形成されたことから、CO₂ 分子や H₂O 分子などの大気分子が Mg ナノ粒子間を通して試料内部に侵入し、その豊富な表面の全体にわたって炭酸塩を形成することが分かる。言い換えるならば、Mg ナノ粒子試

料はガス分子が通過できる程度の微細な空間と、バルク材と比較して広大な表面積を有することが大気酸化現象を通して明らかとなった。

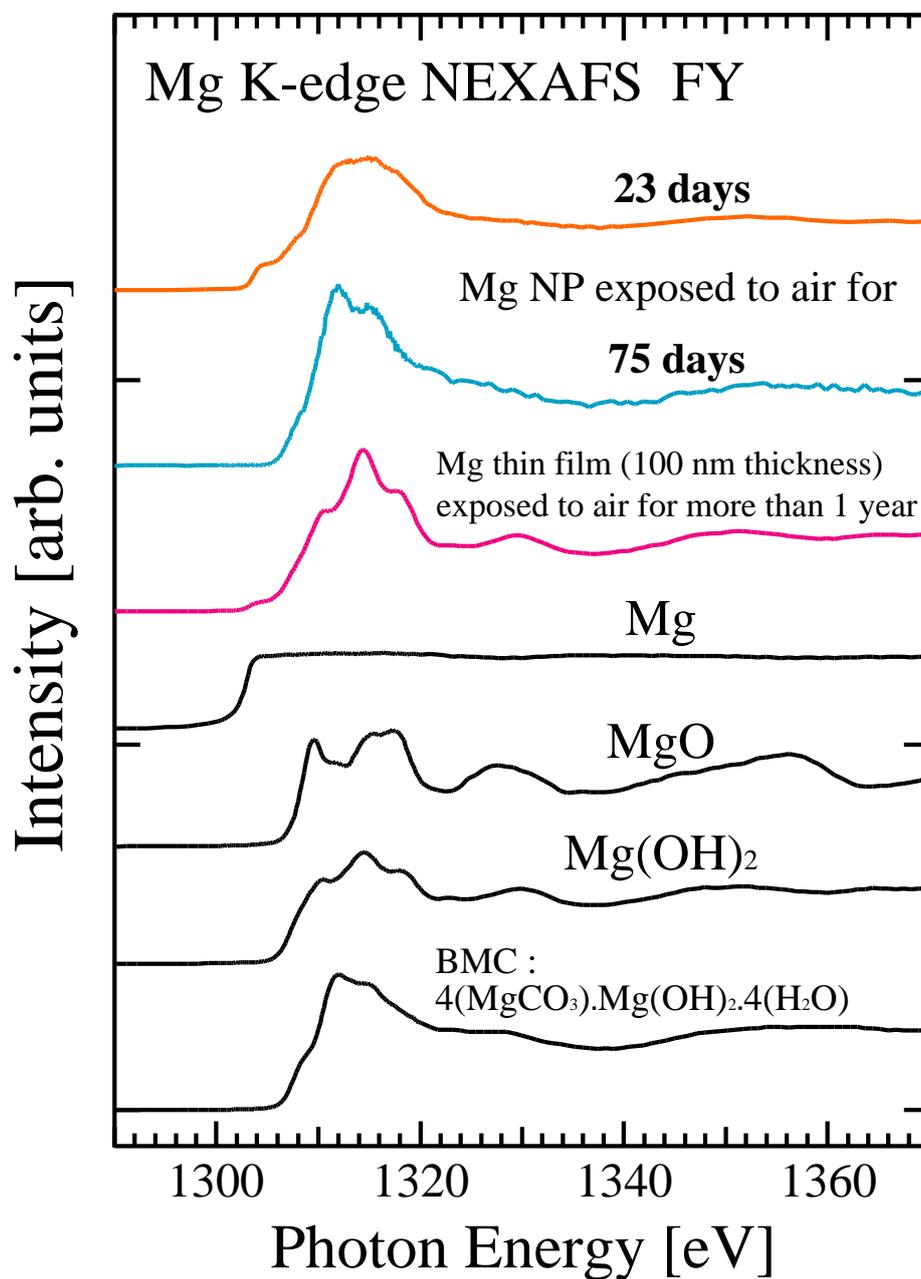


図 3-1 長期間大気に曝された MgNP/Si 試料の Mg K-edge NEXAFS スペクトル (SDD を用いた蛍光 X 線収量法(FY)によって得た)

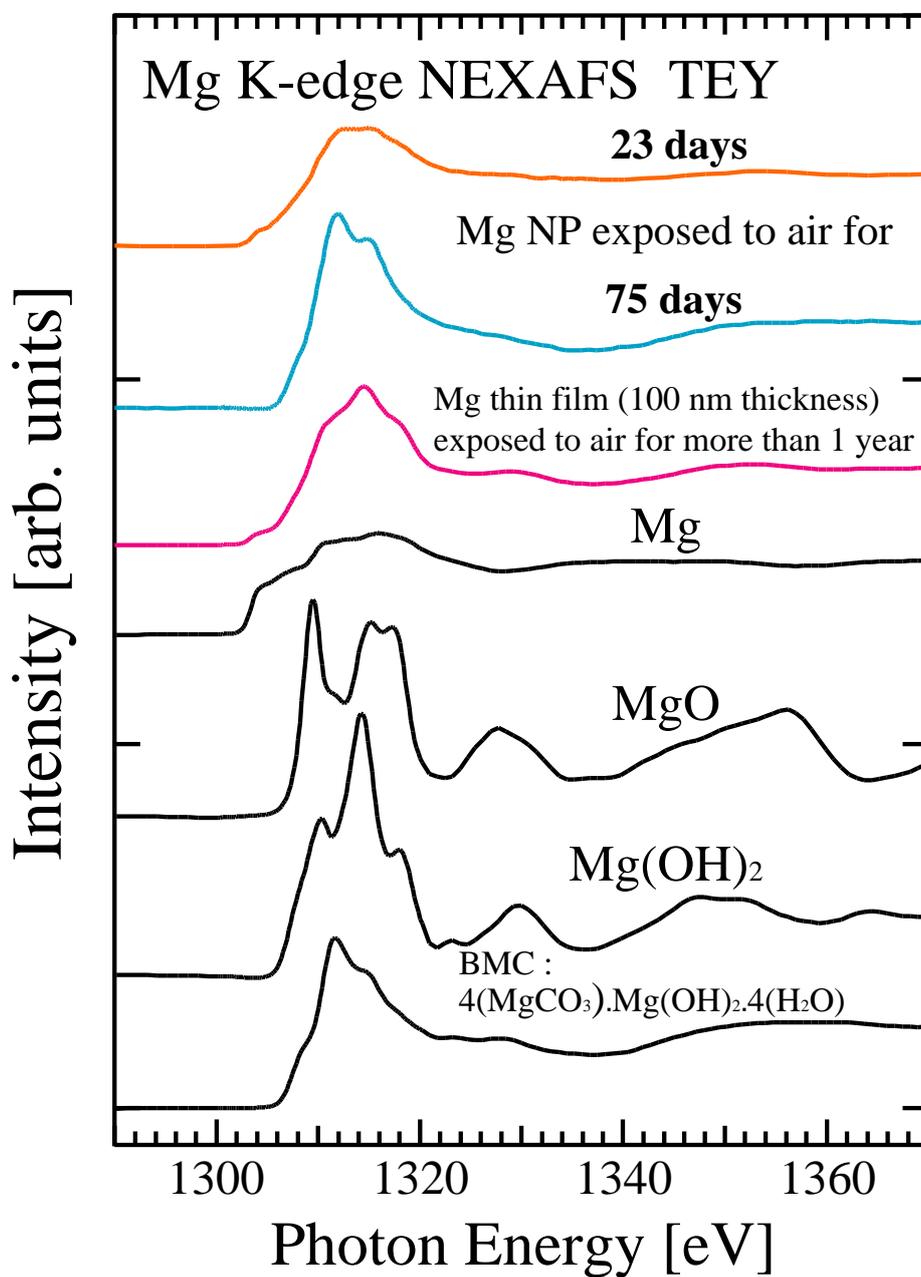


図 3-2 長期間大気に曝された MgNP/Si 試料の Mg K-edge NEXAFS スペクトル
(試料電流計測による全電子収量法(TEY)によって得た)

3-2 Mg ナノ粒子の大気酸化反応における素過程

3-2-1 はじめに

大気中には N_2 、 O_2 などの様々な気体分子が存在している。Mg ナノ粒子を長期間大気に曝すことで最終的に BMC ($4Mg(CO_3) \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$) が形成されることから、その生成反応には CO_2 及び H_2O が化学反応種として考えられる。しかしどちらの化学反応種が BMC の生成反応の主要因かは定かではない。そのため、Mg ナノ粒子試料を CO_2 又は H_2O 雰囲気下に曝露した後にその化学状態を NEXAFS 測定によって調べた。

3-2-2 実験手順

Ni 多結晶基板の上に Mg ナノ粒子 (平均粒径 : 3.8 nm) を固着させることで試料を作製した。それらをナノ粒子作製チャンバーから取り出した後すぐさま CO_2 又は H_2O 雰囲気に 25 日間曝露することで Mg ナノ粒子とそれぞれの気体分子との反応を促進させた。 CO_2 雰囲気曝露は反応ベッセル内に試料を導入し密閉した後、炭酸ガス (十合ガス製、純度 : 99.9 %) を 1 分間フローさせることで十分にベッセル内の大気を CO_2 ガスと置換し、0.1 MPa 以上の圧力を保った状態で封じ切った。 H_2O 雰囲気曝露はビニールバッグ内に試料と加湿器を導入し、ビニールバッグ内の相対湿度を 90 % (90 %RH) に保った状態で封じ切った。コントロール (対比試料) として試料の大気曝露 (35-45 %RH) も同時に行った。これら 3 種類の雰囲気への曝露に用いたそれぞれの試料はナノ粒子作製チャンバー内で同時に作製されたものであり、チャンバーから取り出したのも同時である。

3-2-3 Mg ナノ粒子の大気酸化における雰囲気の影響

それぞれの雰囲気に曝露した試料の Mg K-edge NEXAFS 測定の結果を図 3-3 に示す。図 3-3 (A)は蛍光 X 線収量法 (FY)、図 3-3 (B)は全電子収量法 (TEY) によって得られたスペクトルであり、すべてのスペクトルはエッジジャンプで規格化されている。大気、CO₂、H₂O 雰囲気の Mg ナノ粒子試料に与える影響の差は金属 Mg に起因する肩構造の強度の差として現れている。図 3-3 (A)において、大気及び CO₂ 雰囲気に曝露した試料のスペクトルには金属 Mg に起因する肩構造が見られ、かつその強度は CO₂ 雰囲気に曝露した試料の方が大きいことが分かる。この肩構造の強度から Mg ナノ粒子試料全体における大気酸化の度合いを知ることができ、CO₂ 雰囲気に比べて大気に曝露した試料の方がより大気酸化が進行していることが分かる。対して H₂O 雰囲気に曝露した試料のスペクトルには肩構造は見られず、そのスペクトル形状から試料全体にわたって BMC が形成されていることが見てとれる。

図 3-3 (B)における大気に曝した試料のスペクトルには金属 Mg に起因する肩構造が見られないことから、Mg ナノ粒子層の表層付近は深層側に比べてより大気酸化反応が進行していることが分かる。しかし CO₂ 雰囲気に曝露した試料には肩構造が見られ、大気に曝した場合に比べて大気酸化が進行していないのは明らかである。

図 3-3 の(A)の大気に曝した試料のスペクトルには金属 Mg に起因する肩構造が見られたのに対して、H₂O 雰囲気に曝露した試料のスペクトルには図 3-3 の(A)、(B)に共通して肩構造が見られない。また、そのスペクトル形状とピーク位置が BMC のそれと酷似していることから、Mg ナノ粒子の大気酸化における主要因は大気中の H₂O 分子であることが考えられる。また、大気に曝した試料に比べて CO₂ 雰囲気に曝した試料には未反応の金属 Mg がより多く存在していることから、金属 Mg が CO₂ と反応することで MgCO₃ を形成しているとは考えにくい。雰囲気中における H₂O 分子の量を増やしたことで BMC 形成が促進されたことも併せて考慮すると、その生成反応における中間生成物として Mg(OH)₂ が考えられる。金属 Mg はまず大気中の O₂、H₂O と反応することで Mg(OH)₂ を形成し、その後 CO₂ 分子が Mg(OH)₂ に吸着、反応することで BMC が形成されることが予想される。

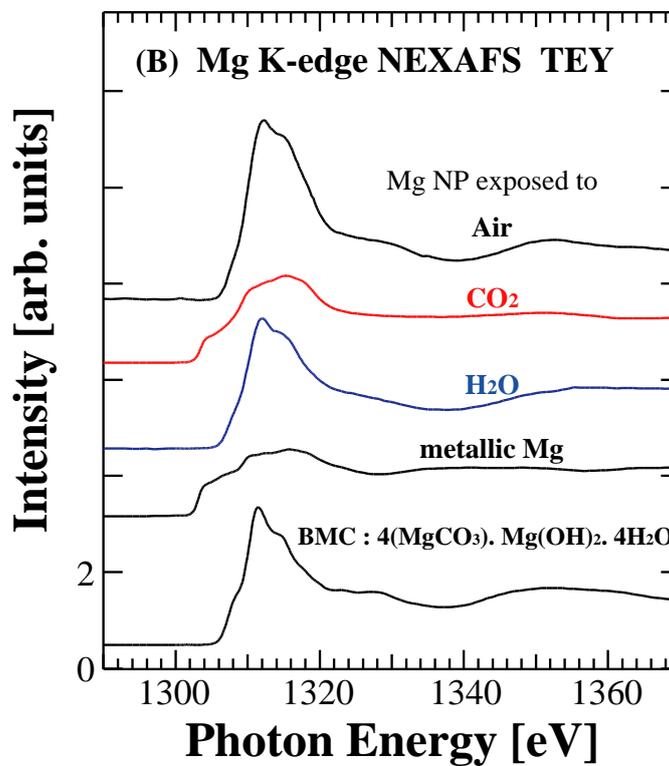
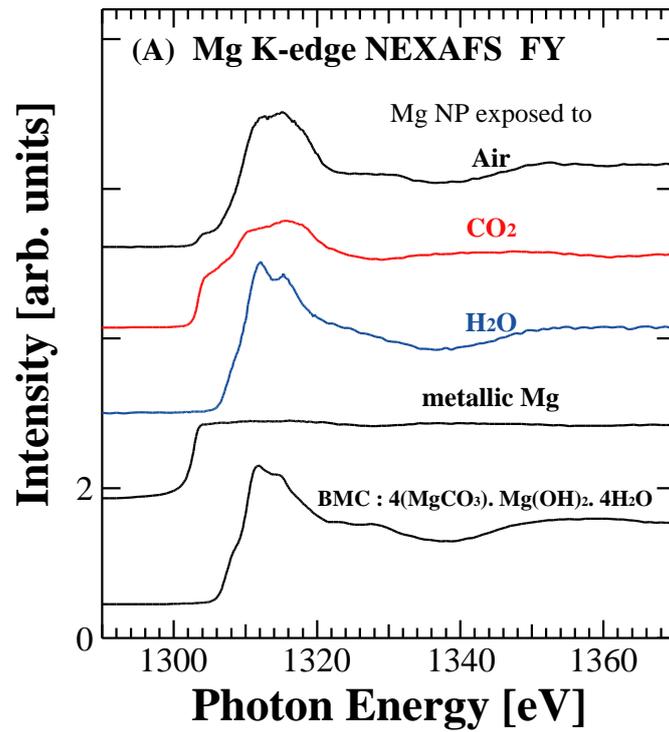


図 3-3 大気、CO₂、H₂O 雰囲気下に 25 日間曝露した Mg ナノ粒子試料の Mg K-edge NEXAFS スペクトル (A: 蛍光 X 線収量法(FY)、B: 全電子収量法(TEY))

3-2-4 BMC 形成反応における中間生成物

もし BMC が前節で記述したような反応過程によって形成されているのであれば、標準試料の Mg K-edge NEXAFS スペクトル（標準スペクトル）を用いて大気曝露した Mg ナノ粒子試料の NEXAFS スペクトルを再現できるはずである。図 3-4 にその結果を示す。このときの試料は Ni 基板に固着した Mg ナノ粒子（平均粒径：8.2 nm）であり、3 日間及び 25 日間大気曝露したときの Mg K-edge NEXAFS スペクトルの再現を試みた。しかし、結果的に試料のスペクトルを標準スペクトルの足し合わせによって精度よく再現することはできなかった。標準スペクトルの足し合わせを実線で、試料のスペクトルからそれを差し引いた残差スペクトルを破線で図 3-4 中にそれぞれ示す。標準スペクトルの特徴はメインピークに現れている（Mg：1304 eV、MgO：1309 eV、Mg(OH)₂：1314 eV、BMC：1311 eV）。そのため、試料のスペクトルの再現はそれぞれの標準スペクトルのメインピークに相当するエネルギー位置での残差スペクトルの強度がなるべく小さくなるようにし、かつ残差スペクトルの強度が 0 にならないように行った。標準スペクトルの足し合わせに占める各成分の割合は図中に示されている。3 日間及び 25 日間大気曝露した試料のスペクトルの双方に共通して 1316 eV 付近の構造を再現することができず、NEXAFS スペクトル上でこのエネルギー付近にメインピークを有する化学状態が BMC 形成反応の中間生成物として存在していると考えられる。

新たな中間生成物としては種々の炭酸塩が考えられる。Mg を含む炭酸塩は鉱物として産出され、その組成や結晶構造の違いから様々な種類に分類されている。F. Farges らはそれら様々な鉱物に対して Mg K-edge NEXAFS 測定を行った [1]。そのうち、nesquehonite (Mg(HCO₃)(OH)·2H₂O) と artinite (Mg(CO₃)·Mg(OH)₂·3H₂O) のスペクトルと拡大した残差スペクトルとの比較を図 3-5 に示す。このスペクトルのエネルギー位置校正は、MgO の NEXAFS スペクトルと F. Farges らが測定した MgO が主成分の鉱物である periclase の NEXAFS スペクトルにおけるそれぞれの第一ピークが 1309.5 eV になるように行った。しかし periclase 中には微量の Fe や Cr が不純物として含まれており、それらが第一ピークに及ぼす影響は定かではない。残差スペクトルと鉱物のスペクトルを比較するとピークのエネルギー位置に 2 eV 程度のずれがあるが、そのスペクトル形状の概観は類似している。さらに nesquehonite は BMC によって構成された鉱物である hydromagnesite に変質することで安定化することが報告されており [4]、nesquehonite や artinite などの準安定な炭酸塩が BMC 形成における中間生成物として考えられる。また図 3-4 中における標準スペクトルの足し合わせに占める各成分の割合に注目すると、Mg(OH)₂ の割合は 3 日間と 25 日間に変化していない。これは Mg(OH)₂ への CO₂ の吸着及び反応が他の反応過程に比べて速やかに生じるためであると考えられる。

以上から、Mg ナノ粒子の大気酸化反応の素過程は次のようにまとめられる。Mg ナノ粒子が大気に曝されることで、初めに Mg ナノ粒子と O₂ 又は H₂O 分子が反応することで MgO が形成され、MgO（もしくは未反応の Mg）と H₂O 分子が反応するこ

とで $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が生成される。その後、速やかに大気中の二酸化炭素が $\text{Mg}(\text{OH})_2$ に吸着、反応することで nesquehonite や artinite などの準安定な炭酸塩 ($x\text{Mg}(\text{CO}_3) \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$) が形成される。これが大気中の CO_2 や H_2O 分子とさらに反応して安定化することで最終的に BMC が Mg ナノ粒子試料の全体で形成される。大気中の湿度を高くすることで BMC 形成が促進されることから、 H_2O 分子が Mg ナノ粒子の大気酸化における主要因といえる。Mg ナノ粒子の大気酸化を防護するには Mg ナノ粒子を取り巻く雰囲気中の湿度を低くするか、もしくは Mg ナノ粒子を何らかのキャップ層で被覆することで H_2O 分子との反応を抑制する必要がある。

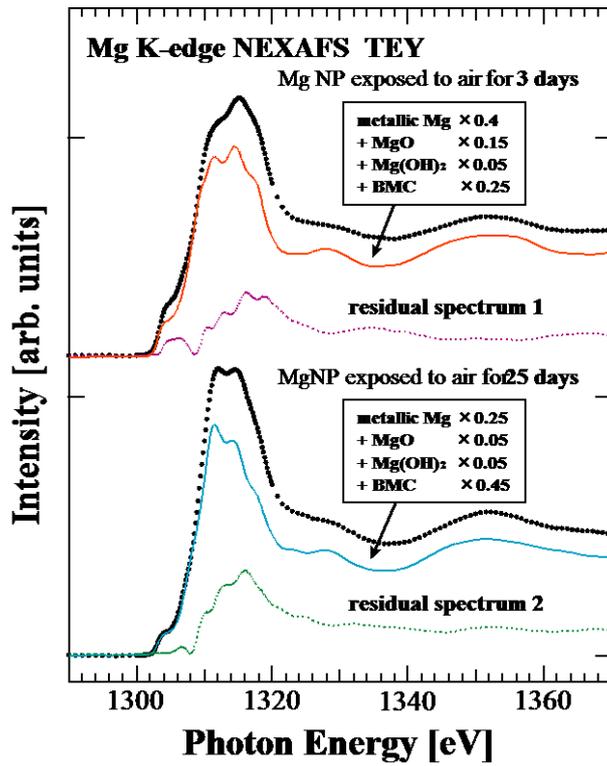


図 3-4. 大気曝露した Mg ナノ粒子試料のスペクトル（黒丸）、標準スペクトルの足し合わせ（実践）及び残差スペクトル（破線）

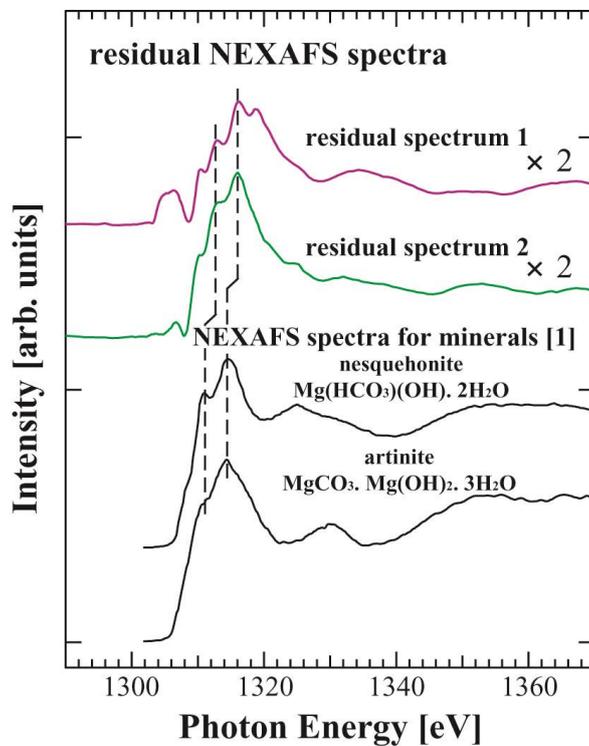


図 3-5 残差スペクトルの拡大図とマグネシウム炭酸塩によって構成された鉱物の Mg K-edge NEXAFS スペクトル[1]

3-3 大気酸化を抑制した試料搬送

本研究における、Mg-Pd ナノ粒子の化学状態及び局所構造分析においては XAFS 測定を行うことが必須である。XAFS 測定を行うには放射光施設まで試料を運搬するか、ビームライン末端装置で試料を作製する必要がある。本研究で使用している超小型ナノ粒子作製装置は可搬性に優れているため、放射光施設まで装置を運搬して試料をその場で作製することは比較的簡単なことだが、末端装置に真空チャンバーが取り付けられていない場合は、試料そのものに耐酸化処理を施す必要がある。本研究ではその手法として、フッ素樹脂によってナノ粒子試料を被覆し、酸化を抑制することを試みた。

Mg-Pd ナノ粒子を He を用いたガス中蒸発法によって作製したのちに、チャンバー内の He ガスを基底真空度 ($\sim 1 \times 10^{-7}$ Torr) に到達するまで真空排気する。その後、真空中にてトランスファーベッセル内に試料を格納し[5]、乾燥窒素ガスで雰囲気置換したグローブボックス内でフッ素樹脂 (DURASURF, HARVES Co., Ltd.) によって被覆することにより大気酸化の抑制を試みた。

図 3-6 に水素ガス曝露を伴う XAFS 分析後の Mg-Pd ナノ粒子に対して Mg K-edge NEXAFS 測定を行った結果を示す。この試料の大気中への曝露時間はおおよそ 1 日程度

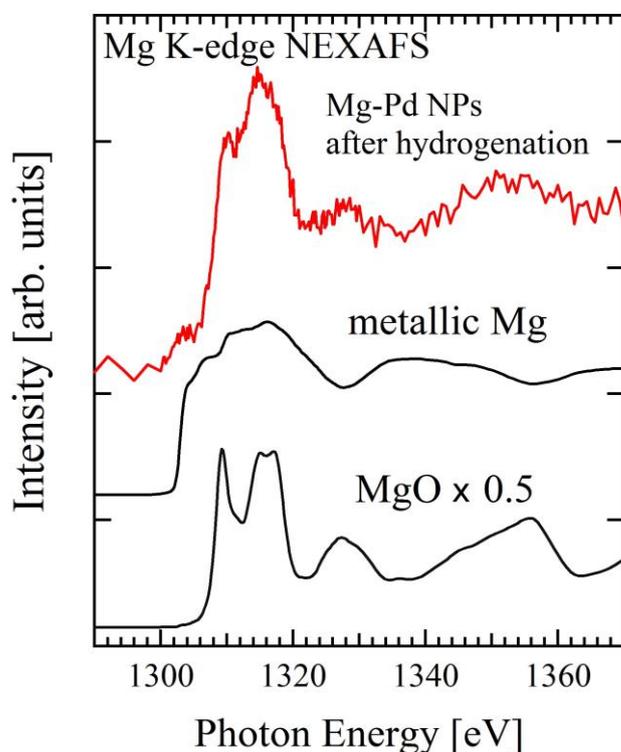


図 3-6 水素ガス曝露後の Mg-Pd ナノ粒子の Mg K-edge NEXAFS スペクトル (FY 法で測定)

である。スペクトルの概観から試料中の Mg はほとんど MgO になっていることが分かり、結果的に Mg の酸化は防ぐことはできなかった。しかし、スペクトル中に水酸化物や炭酸塩由来の構造が見られなかいことから、酸化以降の水酸化、炭酸化などの進行は防ぐことができたといえる。

3-4 まとめ

Mg ナノ粒子が大気に曝されることによって、MgO や Mg(OH)₂ が形成された後に、準安定な Mg 炭酸塩が形成され、最終的には塩基性炭酸マグネシウム (BMC) が形成される。この BMC の形成過程は、大気中の水分子による Mg(OH)₂ の形成反応に律速していると考えられ、Mg を含むナノ材料の大気酸化を抑制するには、雰囲気中の湿度の管理、もしくはナノ材料が大気中の水蒸気に曝されるのを抑制することが重要である。このひとつの手法として、Mg-Pd 粒子にフッ素樹脂を塗布したところ、水酸化物や炭酸塩などの形成反応を抑制することに成功した。

参考文献

- [1] F. Farges, A. Meibom, A.-M. Flank, P. Lagarde, M. Janousch and J. Stolarski, *J. Phys.: Conf. Ser.* **190**, 012175 (2009).
- [2] R. Lindström, L.-G. Johansson, G. E. Thompson, P. Skeldon and J.-E. Svensson, *Corros. Sci.* **46**, 1141-1158 (2004).
- [3] C. Fotea, J. Callaway and M. R. Alexander, *Surf. Interface Anal.* **38**, 1363-1371 (2006).
- [4] P.J. Davies and B. Bubela, *Chemical Geology* **12**, 4, 289-300 (1973).
- [5] 中西康次, 八木伸也, 太田俊明 : 『様々な形態の試料に対する軟 X 線領域 XAFS 測定システムの開発』, 電気学会論文誌 C **130**, 10 1762-1767 (2010).

第4章 Mg-Pd ナノ粒子の作製とその化学状態分析

4-1 ガス中蒸発法による Mg-Pd ナノ粒子の作製

二元金属ナノ粒子をガス中蒸発法で作製することを目的として、超小型ナノ粒子作製装置に二種類の金属蒸発源を取り付け、He ガス雰囲気下で同時に蒸発させることでナノ粒子作製を行った。図 4-1 にナノ粒子作製装置の構成の模式図を示す。超小型ナノ粒子作製装置において、中心位置が上下に 10 mm 異なる ICF70 及び ICF34 ポートにそれぞれ Ta ボートと Pd 蒸発源を取り付けたセットアップとなっている。Ta ボート上には Mg ロッド (10 mm, ϕ 1.6 mm) を取り付けた。Pd ワイヤは ϕ 0.3 mm のワイヤ 2 本をより合わせて作製した。Ta ボートの直上 10 mm の位置に Pd ワイヤが位置しており、さらにその上方 10 mm の位置に 1/8 インチ管がセットされている。以上の装置構成を組み立て、チャンバー全体を真空排気し、基底真空度 $\sim 1 \times 10^{-7}$ Torr に達した後に、He 分圧 60~90 Torr の雰囲気下において Mg-Pd ナノ粒子を作製した。He 分圧 80 Torr の条件において作製された Mg-Pd ナノ粒子の固着レートと Cu グリッド上に固着した Mg-Pd ナノ粒子の TEM 明視野像を図 4-2 と 4-3 にそれぞれ示す。TEM 観察は大気曝露を経ているため、Mg-Pd ナノ粒子表面では MgO と思われるコントラストの比較的薄い皮膜が見られ、その内側に Mg-Pd ナノ粒子が存在していると考えられる。TEM 観察からも Mg-Pd ナノ粒子が非常に大気酸化しやすいことが分かり、大気曝露を経た試料が水素化をするためには MgO 皮膜が破壊される必要があるため、反応温度や水素分圧が酸化前に比べて高くなることが予想できる。このときの Mg-Pd ナノ粒子の平均粒径は 5.9 nm であった。作製時の He 分圧は、固着チャンバー側における単位時間当たりの固着量レートによって決められる。Mg 蒸発量は Mg-Pd ナノ粒子作製のたびに大きく異なり、Mg 蒸発が比較的多い際には He 分圧を下げ、Mg 蒸発量の少ないときには He 分圧を上げることで、QCM で見積もったときの固着レートが約 $1.7 \text{ ng}/(\text{s}\cdot\text{cm}^2)$ になるように調整した。これは Mg 蒸発源と Ta ボートの接触面積が異なるためであると考えられる。作製時の He 分圧が変化しても、作製される Mg-Pd ナノ粒子の平均粒径は 4.5 ~ 6 nm の範囲に収まっている。Mg-Pd ナノ粒子の Mg と Pd の組成比はナノ粒子作製時におけるそれぞれの蒸発量によって制御することが可能であり、Mg-Pd ナノ粒子の作製後、試料を大気に曝すことなく XPS 測定を行い、Mg2p 及び Pd3d_{5/2} 内殻スペクトルの面積強度比から、Mg-Pd

ナノ粒子の Pd に対する Mg の原子数比 (Mg/Pd) は 4.0 ± 0.1 であると見積もった。

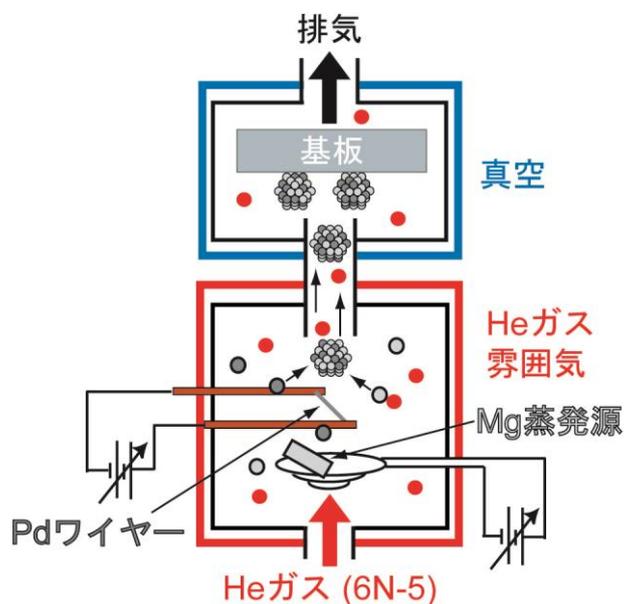


図 4-1 Mg-Pd ナノ粒子作製時の装置構成

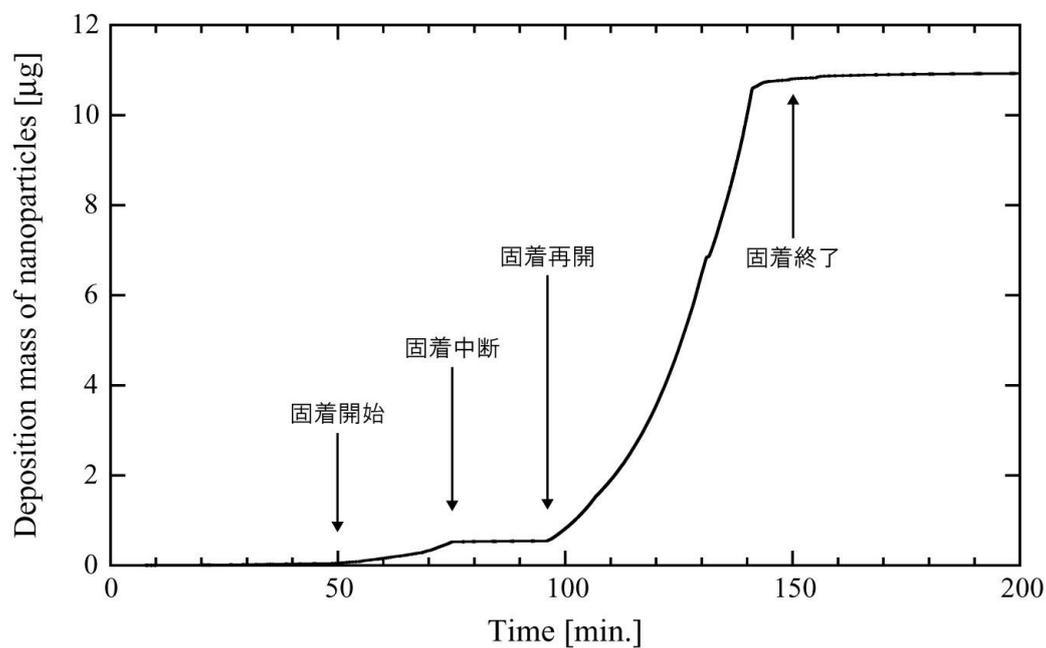


図 4-2 QCM で測定した Mg-Pd ナノ粒子の固着レート

XPS 及び XAFS 測定用試料作製のために途中で水晶振動子への固着を中断した。

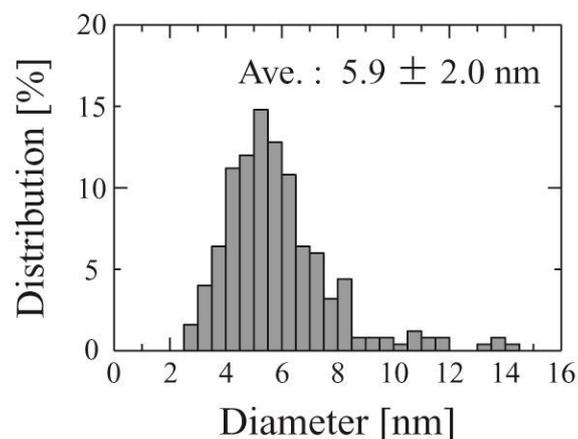
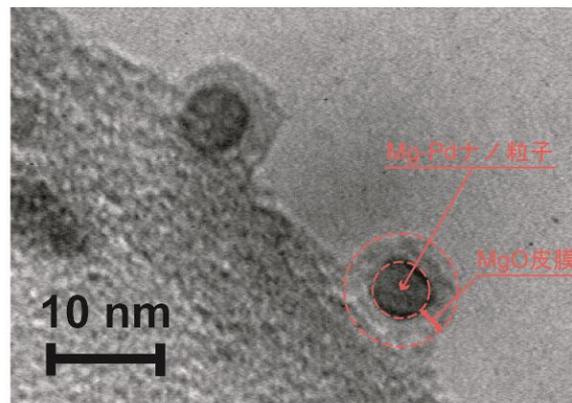


図 4-3 Mg-Pd ナノ粒子の TEM 明視野像及びその粒径分布

4-2 *in-situ* XPS による表面化学状態分析

ナノ粒子作製装置と XPS 測定チャンバーは接続されており、作製した Mg-Pd ナノ粒子試料を高真空雰囲気を保持したまま XPS チャンバーに輸送し、XPS 測定を行うことが可能である。Mg-Pd ナノ粒子を Ni 多結晶基板に固着後、ナノ粒子作製チャンバーの真空度が $\sim 1 \times 10^{-7}$ Torr になるまで真空排気を行った後に Mg-Pd ナノ粒子試料を XPS チャンバーに輸送し、XPS 測定を行った。その結果を図 4-3、4-4 に示す。

図 4-3 は Mg-Pd ナノ粒子試料の Mg2p スペクトルを示している。Mg と Pd が共に試料表面に存在している場合は、Mg2p スペクトルに常に Pd4p スペクトルが重なることに注意が必要である。実験で得られたスペクトルから Mg2p スペクトルのみを抽出するために、標準試料である Pd 板の Pd4p スペクトルを差し引く操作を行った。差し引きを

行う前に、Mg-Pd ナノ粒子試料と Pd 板標準試料の双方の Pd3d スペクトル面積強度を用いて Pd4p スペクトルを規格化した。差し引きによって得られた差分スペクトルを図 4-3 下方に示す。差分スペクトルをピーク分離した結果 2 つの成分に分けることができた。高結合エネルギー側の成分は MgO や Mg(OH)₂ に由来する Mg²⁺ に起因するピーク (51.0 eV) である[1]。高真空下における試料輸送を行ったが、それでもなお最表面の Mg 原子は真空チャンバー内の残留ガスによって酸化してしまったと考えられる。低束縛エネルギー側の成分 (49.5 eV) は Mg の金属状態 (Mg⁰: 49.7 eV [2]) よりも低束縛エネルギー側に位置しており、さらにその FWHM (半値全幅) も Mg⁰ の 0.9 eV に対して 1.4 eV という値を示している。このことから、Mg-Pd ナノ粒子表面には金属 Mg 以外の化学状態が含まれていることが明らかであり、それは Mg と Pd の合金相 (Mg-Pd 合金) であると推察される。

図 4-4 には Mg-Pd ナノ粒子試料の Pd3d_{5/2} スペクトルが示されている。もし Mg2p スペクトルに見られた成分が Mg-Pd 合金に起因するものであれば、Pd3d_{5/2} スペクトルにも同じ化学状態に起因する成分が見られるはずである。Mg-Pd ナノ粒子試料の Pd3d_{5/2} スペクトルのピークトップ位置は、標準試料である Pd 板のそれに比べて明らかに高結合エネルギー側にシフトしていることが分かる。ピーク分離の結果から、このスペクトル中には金属状態の Pd とそれより高結合エネルギー側の成分 (336.3 eV) に分けることができ、この成分は Pd 酸化物 (PdO) のピーク成分 (337.0 eV [3]) とは異なっている。Mg2p スペクトルにおけるピーク分離の結果も加味すると、この成分は Mg-Pd 合金に起因すると考えられ、合金中において Pd 原子から Mg 原子へと電荷移動が生じていると考えられる。

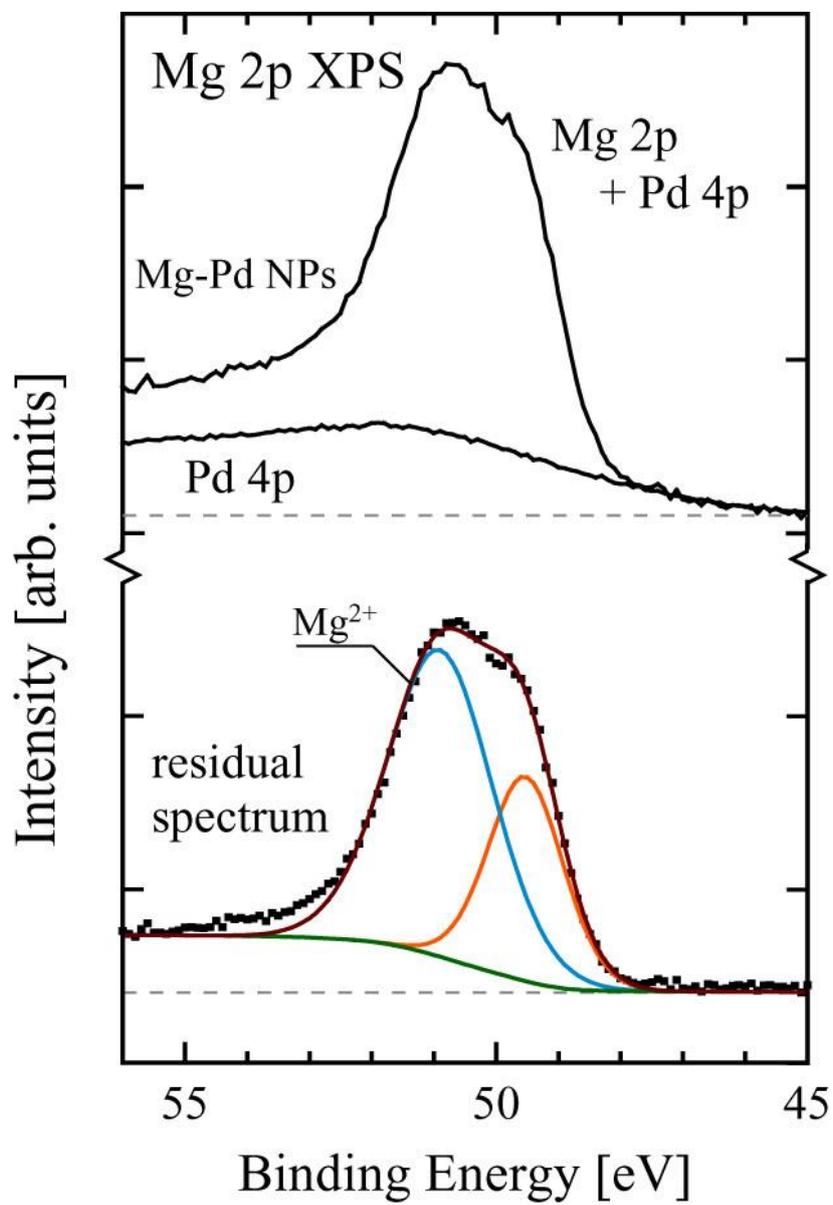


図 4-3 Mg-Pd ナノ粒子の Mg2p スペクトル

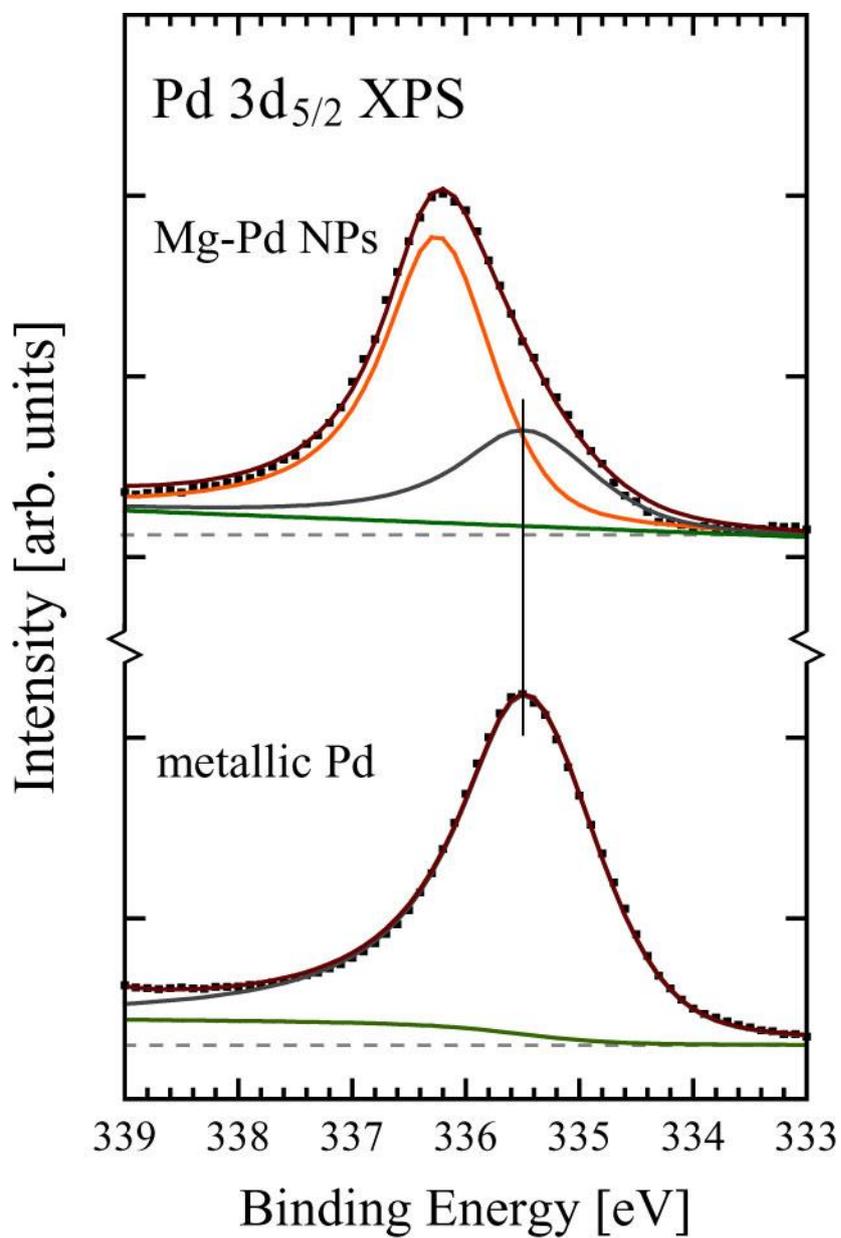


図 4-4 Mg-Pd ナノ粒子の Pd3d_{5/2} スペクトル

4-3 XAFS 法による化学状態及び局所構造分析

4-3-1 放射光ビームライン末端装置における試料作製

XPS と比較して、XAFS 測定における検出深さは多くの場合においてより深い。XPS は固体中から脱出した非弾性散乱を受けていない光電子のみによってピークが形成されるが、全電子収量法または部分電子収量法による XAFS スペクトルは部分的に非弾性散乱によるエネルギー損失を受けた電子もその形成に関わっているため、より固体内部の情報が得られる（数十 nm 程度）[4]。ただし、電子エネルギーアナライザを用いたオージェ電子収量による XAFS 測定は XPS と同程度に表面敏感な分光手法であるということをつけ加えておく[5]。

本節では Mg-Pd ナノ粒子内部の化学状態分析を目的として行った、Mg K-及び Pd L₃-edge NEXAFS 分析の結果と考察について述べる。第3章で述べたように、Mg を含むナノ粒子は大気中ですぐさま酸化するため、図4-5に示すように立命館大学SRセンター BL-10 XAFS ビームライン末端装置に超小型ナノ粒子作製装置を直接接続し、大気曝露を経ることなく Mg-Pd ナノ粒子の NEXAFS 測定を行った。Mg-Pd ナノ粒子は 60 Torr の He ガス雰囲気下で作製し、TEM 観察から見積もった平均粒径は 4.5 nm であった。

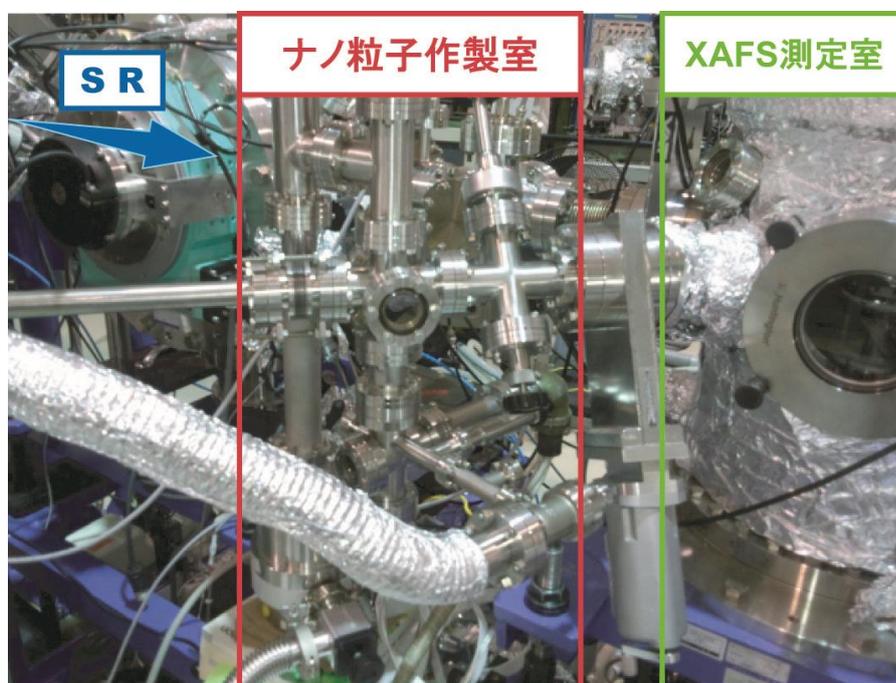


図4-6 Mg-Pd ナノ粒子の Mg K-edge NEXAFS スペクトル

4-3-2 Mg K-edge NEXAFS 分析

図 4-6 に Si 単結晶ウェハーに固着した Mg-Pd ナノ粒子の Mg K-edge NEXAFS スペクトルを示す。標準スペクトルとして金属 Mg と MgO のスペクトルを同様に示している。すべてのスペクトルは全電子収量法によって得られたものであり、エッジジャンプの強度で規格化されている。Mg-Pd ナノ粒子と標準試料のそれぞれのスペクトル形状を比較すると、1304 eV 付近の Mg の金属状態に特徴的な肩構造と、1309 eV 付近の MgO に特徴的なピーク構造が Mg-Pd ナノ粒子のスペクトル中にも見られることが分かる。単純なスペクトル形状の比較からは Mg-Pd ナノ粒子中の Mg 原子周りにおける化学状態は金属状態と酸化物が混在しているという物理的な描像が得られる。この結果の妥当性をより詳細に検証するために、Mg-Pd ナノ粒子のスペクトルを標準試料のスペクトルの足し合わせで再現する試みを行った。標準試料のスペクトル強度に任意の重みをかけて足し合わせた再現スペクトルを Mg-Pd ナノ粒子のスペクトルから差し引き、金属状態と酸化物にそれぞれ特徴的な肩構造とピーク構造のエネルギー位置における強度がゼロになるように、スペクトルの再現を行った。その結果を図 4-7 に示す。結果的に金属状態と酸化物のスペクトルから Mg-Pd ナノ粒子のスペクトルを再現することはできず、図 4-7 に示すような残差スペクトルが得られた。残差スペクトルの存在は新たな化学状態の存在を示唆しており、XPS の結果も合わせて考えると、この化学状態とは Mg-Pd 合金であると考えられる。すなわち、Mg-Pd 合金相がナノ粒子表面だけでなく内部にも存在していることが分かる。

ここで注意しなければならないのが、図 4-7 に示した残差スペクトルが Mg-Pd 合金相の Mg K-edge NEXAFS スペクトルではないということである。図 4-8 にマグネトロンスパッタ法で成膜した Pd/Mg 薄膜の Mg K-edge NEXAFS スペクトルを示す[6]。この試料は高真空雰囲気下にて Mg を成膜後、Pd 層でそれをキャップしており、試料運搬時の大気酸化の恐れは極めて少ない。それにもかかわらず、Mg K-edge NEXAFS スペクトルの形状は Mg の金属状態と酸化物のそれぞれのスペクトルを足し合わせたかのようになっている。Mg-Pd 合金の Mg K-edge NEXAFS スペクトルは図 4-8 に示されるようなスペクトル形状をしていると考えられるが、Mg-Pd 合金単相の標準試料を作製し NEXAFS 測定を行わなければ確証は得られない。この手法として Mg と Pd の 2 つのターゲットを用いたマグネトロンスパッタ法によって Mg-Pd 合金単相を有した試料を作製して NEXAFS 測定をする方法がある。また、第一原理計算によって、種々の Mg-Pd 合金の結晶構造から Mg K-edge NEXAFS スペクトルを再現する方法も挙げられる。

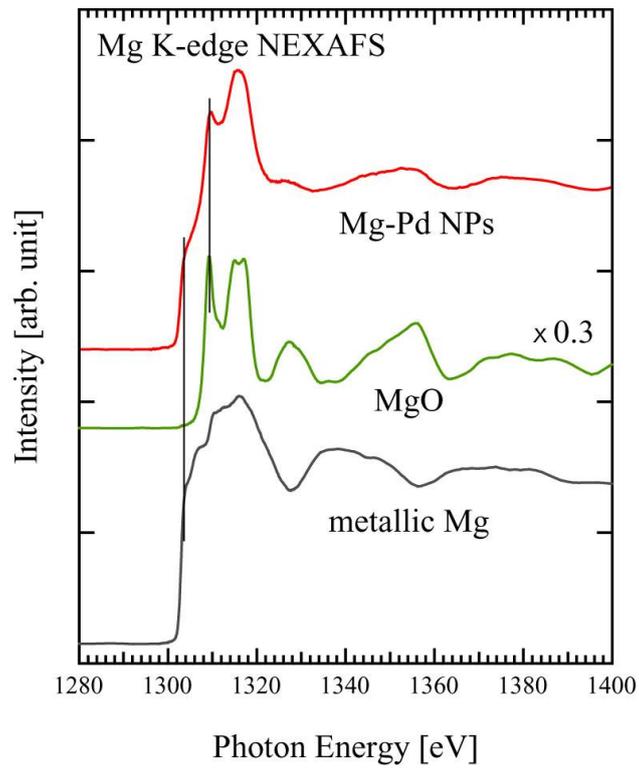


図 4-6 Mg-Pd ナノ粒子の Mg K-edge NEXAFS スペクトル

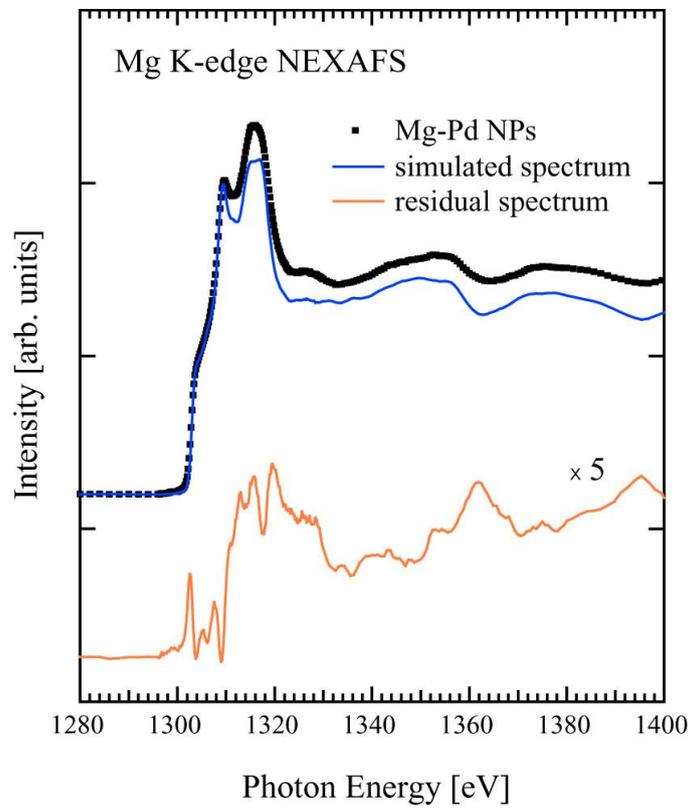


図 4-7 Mg K-edge NEXAFS スペクトルの再現

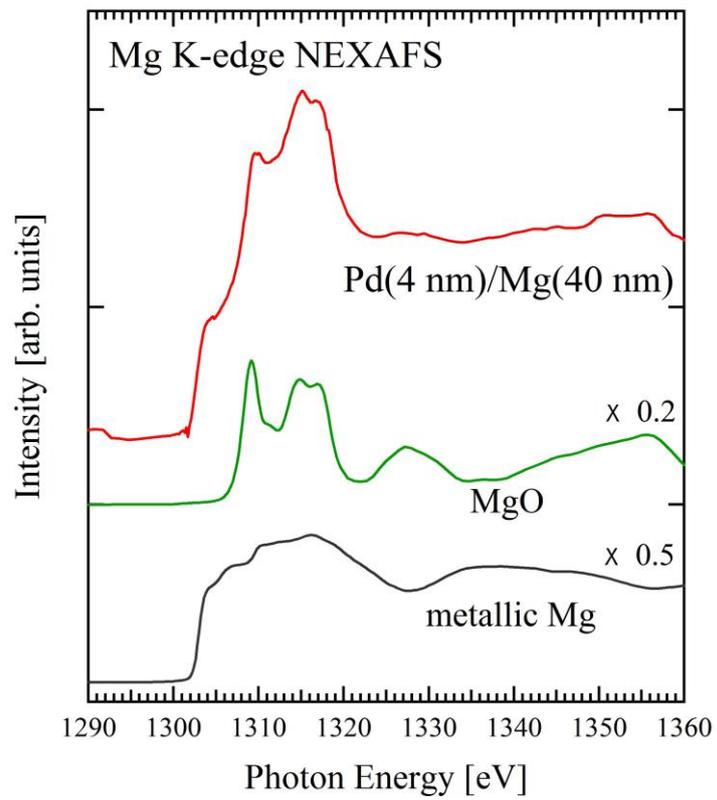


図 4-8 Pd(4 nm)/Mg(40 nm)薄膜試料の Mg K-edge NEXAFS スペクトル

4-3-3 Pd L₃-edge NEXAFS 分析

図 4-9 に Mg-Pd ナノ粒子の Pd L₃-edge NEXAFS スペクトルを示す。標準試料として測定した金属 Pd と PdO のスペクトルも同様に示す。すべてのスペクトルは高真空中における全電子収量法によって得られ、エッジジャンプの強度で規格化されている。図 4-9 から、Mg-Pd ナノ粒子のスペクトルにおけるピーク位置は金属状態及び酸化物よりも高エネルギー側に位置していることが見て取れる。XPS、Mg K-edge NEXAFS 測定の結果を踏まえると、このピークトップの高エネルギー側へのシフトは Mg と Pd の合金化によるものと考えられる。ピーク位置が高エネルギー側にシフトしていることから、Pd から Mg への電荷供与が考えられ、これは XPS の結果と定性的に一致している。

ピークトップより高エネルギー側の EXAFS 振動部分に注目すると、そのピーク位置が標準試料の金属 Pd のそれと一致していることが分かる。このことから、Mg-Pd ナノ粒子の NEXAFS スペクトル中には Mg-Pd 合金状態に加えて金属状態 (Pd⁰) も混在していることが分かる。Mg K-edge NEXAFS 分析と同様に、Mg-Pd ナノ粒子のスペクトルから標準試料の金属 Pd のスペクトルに重みをかけて差し引くことで、Mg-Pd 合金相のみのスペクトルを抽出することができる。その結果を図 4-10 に示す。スペクトルの差し引きは金属 Pd のスペクトルのピーク位置 (3174.5 eV) におけるスペクトル強度がゼロになるように行った。その結果得られた残差スペクトルは Mg リッチな Mg-Pd ナノ粒子のスペクトル形状と非常によく一致している。この Mg リッチな Mg-Pd ナノ粒子試料は本測定と同様に大気非曝露の条件下で試料搬送、NEXAFS 測定されたものであり、XAFS ビームライン末端装置に付属された SDD 検出器を用いた蛍光 X 線分析 (励起光エネルギー, 3300 eV) により Pd に対する Mg の原子数比 Mg/Pd が 6.5 であると見積もられた [7]。

これまでの結果をまとめると次のようなことがいえる。Mg-Pd ナノ粒子中には金属 Pd と Mg リッチな Mg-Pd 合金相が形成されており、ナノ粒子表面における Mg は一部酸化している。また、金属的な Mg が含まれている可能性も捨てきれない。このうち、Mg-Pd 合金相に関しては、Pd に対して Mg の組成の方が多いであろうということ以上の情報が得られていない。というのも、Mg-Pd 合金の標準試料を作製することが困難であることがその原因である。合金相の同定には NEXAFS のような化学状態に敏感な分析ではなく、構造分析に特化した測定が必要である。

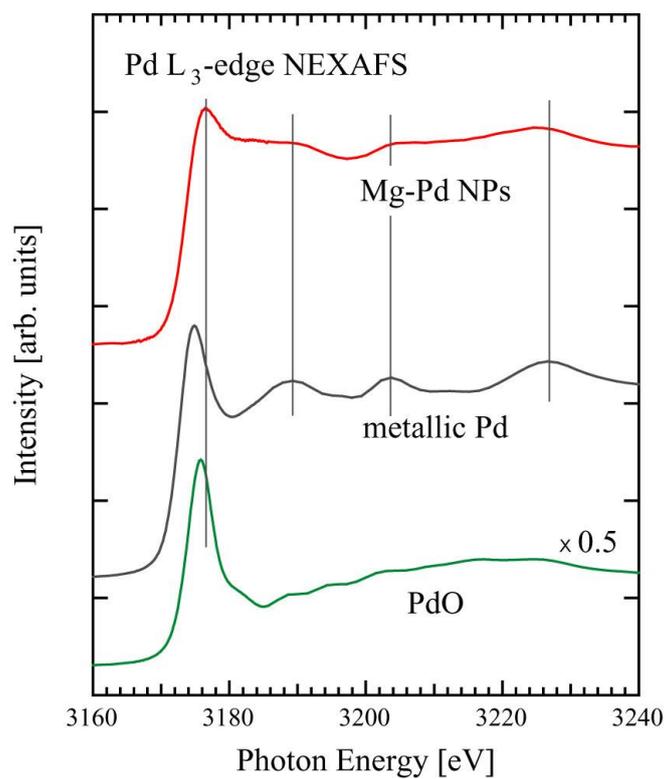


図 4-9 Mg-Pd ナノ粒子の Pd L₃-edge NEXAFS スペクトル

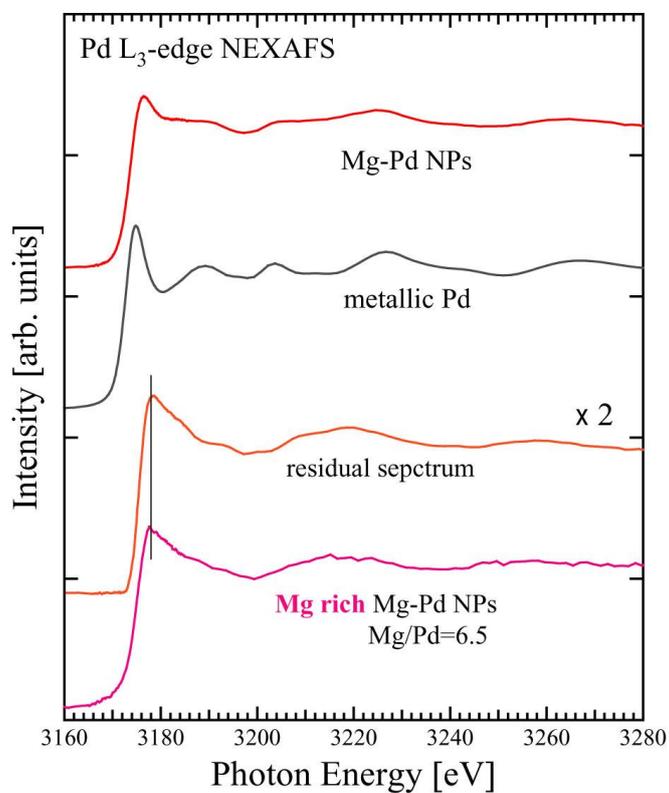


図 4-10 Pd L₃-edge NEXAFS スペクトルからの金属状態の抽出

4-3-4 Pd K-edge EXAFS 解析

EXAFS は吸収原子周りの局所的な構造に関する情報を与える。すなわち、吸収原子とその周りに配位している原子の配位数や原子間距離が得られ、電子状態を強く反映した NEXAFS とは相補的な測定手法として位置づけられている。本研究では Mg-Pd ナノ粒子中に含まれる Mg-Pd 合金相の同定を目的として Pd K 吸収端における EXAFS 測定を行った。測定は SPring-8 BL01B1 XAFS ビームラインにて透過法による測定を行った[8]。測定用試料は第3章で述べた、2.8 μm 厚のポリプロピレン膜に Mg-Pd ナノ粒子を固着させ、それに対して大気酸化抑制のためのフッ素樹脂を塗布したものを複数枚重ねることで、光路上における試料濃度を高めた。EXAFS 解析には FEFF コードに基づいた XAFS 解析ソフトウェアである Artemis を用いた[9]。

Mg と Pd の合金系においてはいくつかの安定相（金属間化合物）が存在する。Mg-Pd 系の二元状態図を図 4-11 に示す[10]。よく知られている合金相としては MgPd、Mg₅Pd₂、Mg₃Pd、Mg₆Pd などがある（表 4-1 参照）。EXAFS 解析においては、Pd L₃-edge NEXAFS の結果も加味して、各合金相と金属的な Pd の二相共存状態を仮定してフィッティングを行った。フィッティング時の束縛条件として3つの仮定を導入した。

- ① 減衰項 S_0^2 は散乱原子の元素種によってのみ決まる[15]
- ② ある吸収原子について複数の散乱パスが存在する場合、各散乱パスの原子間距離は同じ割合で伸縮する（等方的な伸縮を仮定する）[16]
- ③ ひとつの吸収原子に対してデバイワラー因子 σ^2 の値は共通とする。

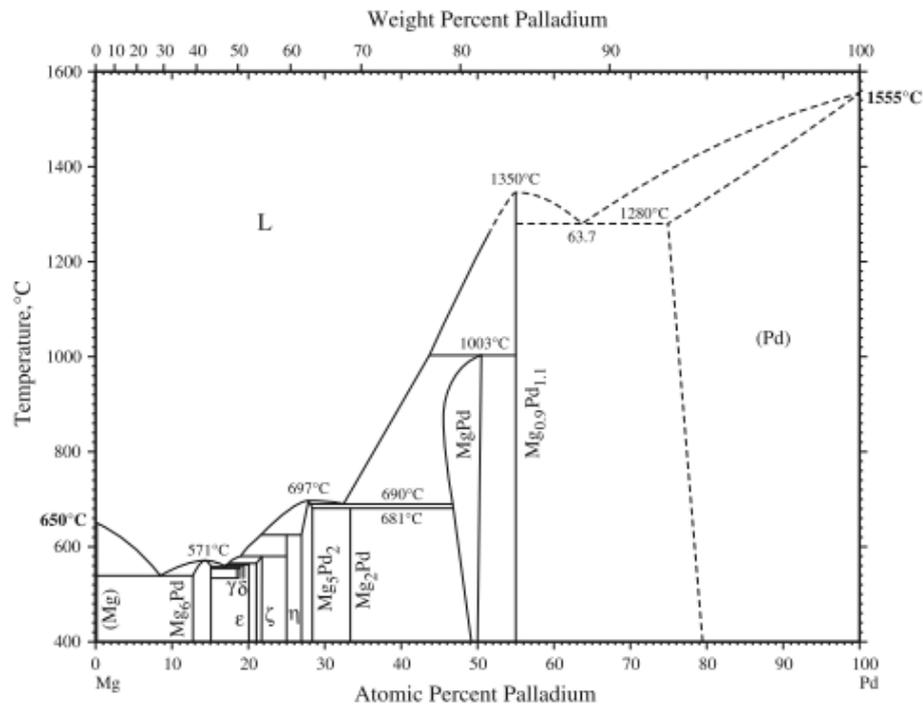


図 4-10 Mg-Pd 二元系状態図[10]

表 4-1 Mg-Pd 系合金相

Phase	Space group	Lattice constant [Å]			Prototype	Ref.
		a	b	c		
MgPd	<i>Pm-3m</i>	3.157	3.157	3.157	CsCl	[11]
Mg ₅ Pd ₂	<i>P6₃/mmc</i>	8.671	8.671	8.164	Al ₅ Co ₂	[12]
Mg ₃ Pd	<i>P6₃/mmc</i>	7.987	7.987	8.422	Na ₃ As	[13]
Mg ₆ Pd	<i>Fm-3m</i>	20.108	20.108	20.108	-	[14]

図 4-11 に Mg-Pd ナノ粒子の Pd K-edge XAFS スペクトルを示す。標準試料として透過法を用いて測定した Pd 箔のスペクトルも同様に示す。全てのスペクトルはエッジジャンプの強度で規格化されている。図 4-11 の 2 つのスペクトルの比較から、Mg-Pd ナノ粒子のスペクトルにおけるピーク構造が Pd 箔に比べて全体的にブロードになっており、複数の化学状態が混在していることが考えられる。図 4-11 に挿入図として示したのは Mg-Pd ナノ粒子と Pd 箔のそれぞれのスペクトルから抽出した EXAFS 振動である。Pd 箔に比べて、Mg-Pd ナノ粒子の EXAFS 振動構造の振幅は小さく、ナノ粒子の比表面積の膨大さを反映している。この EXAFS 振動をフーリエ変換することで得られる動径分布関数 (**R**adial **d**istribution **f**unction: RDF) を図 4-12 に示す。これから Mg-Pd ナノ粒子中の Pd 原子周りにおける配位数と原子間距離が得られる。金属的な Pd と様々な Mg-Pd 合金相との組み合わせによるフィッティングを行ったところ、金属的な Pd と Mg₆Pd との組合せに関してのみ有意な結果が得られた。(他の合金相とのフィッティングにおいては S_0^2 や σ^2 が負の値に収束した)。図 4-12 に示すとおり、波数空間においても実験結果とフィッティングによる再現はよく一致しており、このときの R 因子は 0.1 % であった。以上のことから、Mg-Pd ナノ粒子中における Mg-Pd 合金相は Mg₆Pd であると考えられる。

Mg-Pd ナノ粒子の RDF におけるメインピークは、金属的な Pd 相中の Pd-Pd 第 1 配位結合に起因するものであり、標準試料との比較から結合距離が短くなっていることが分かる。フィッティングの結果から、Mg-Pd ナノ粒子中の Pd-Pd 結合はバルク状態に比べて 0.03 Å だけ縮んでいることが分かった。これは Pd が微小なクラスターを形成しており、その Pd-Pd 結合距離が格子収縮によって短くなっているためと考えられる。

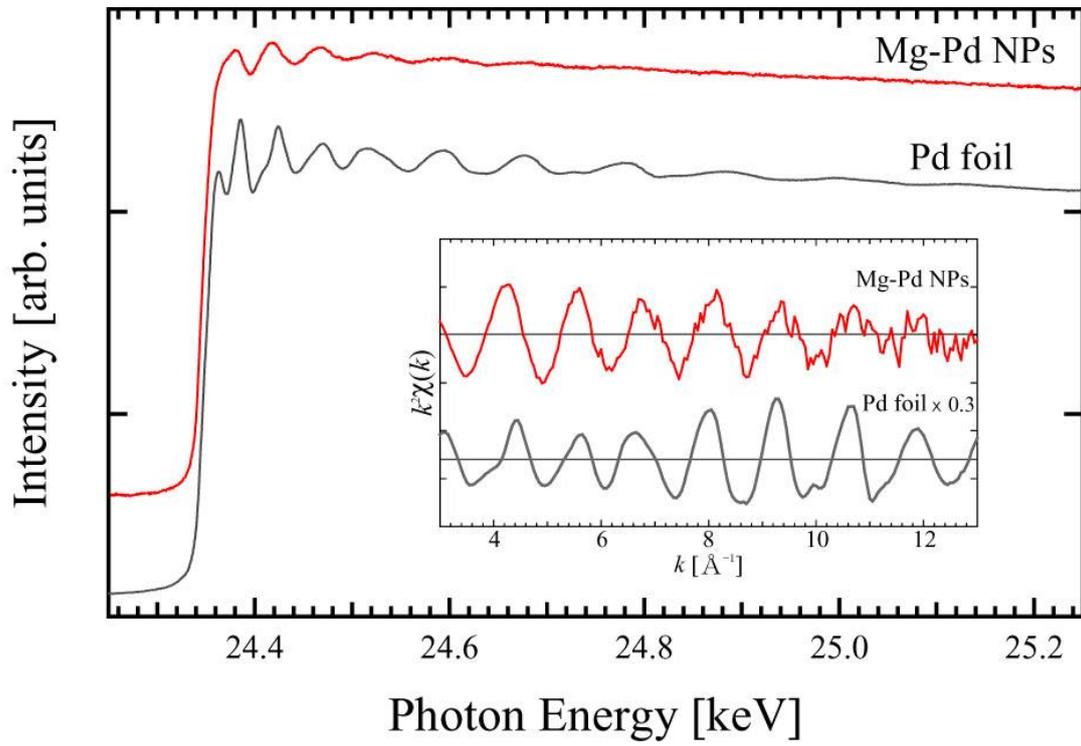


図 4-11 Mg-Pd ナノ粒子の Pd K-edge XAFS スペクトルと EXAFS 振動

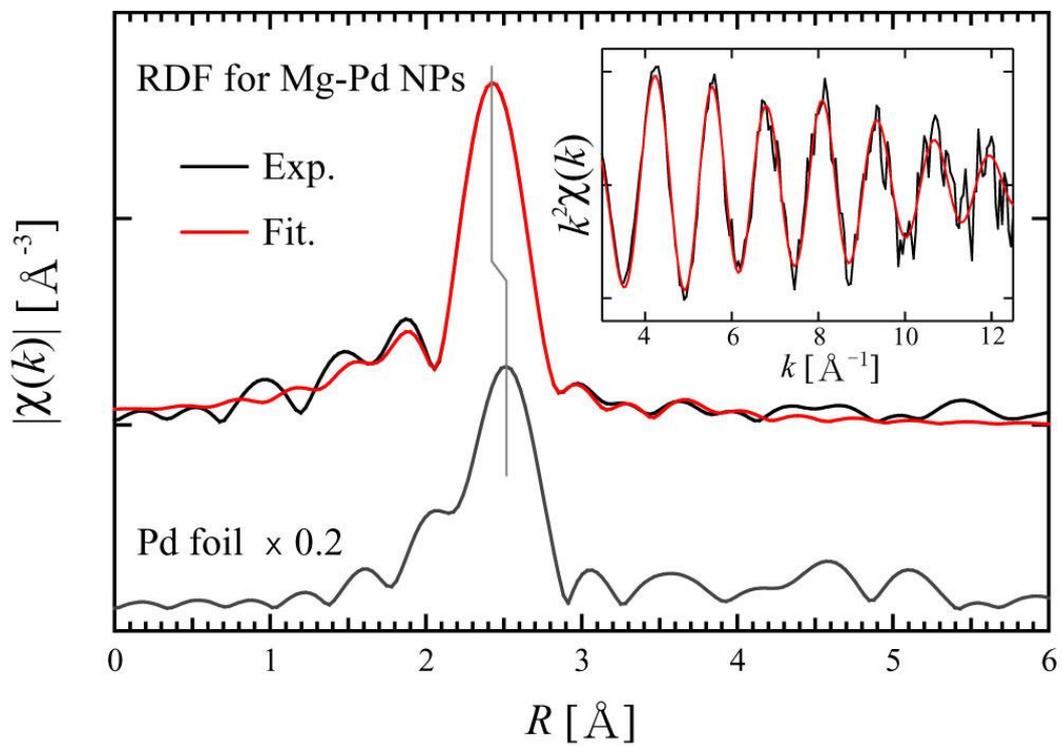


図 4-12 Pd K 端における Mg-Pd ナノ粒子の動径分布関数

参考文献

- [1] C. Fotea, J. Callaway and M. R. Alexander, *Surf. Interface Anal.* **38**, 1363-1371 (2006).
- [2] K. Asami, S. Ono, *J. Electrochem. Soc.* **147**, 4, 1408-1413 (2000).
- [3] M. Brun, A. Berthet, J.C. Bertolini, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **104**, 55-60 (1999).
- [4] M. Kasrai, W.N. Lennard, R.W. Brunner, G.M. Bancroft, J.A. Bardwell and K.H. Tan, *App. Surf. Sci.* **99**, 303-312 (1996).
- [5] D.ブリッグス・M.P.シーア 編『表面分析－基礎と応用－ 上巻』第1版（アグネ承風社、2001）
- [6] S. Murakami, S. Ogawa, K. Shirai, C. Tsukada, S. Yagi, K. Nakanishi, T. Ohta, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **9**, 438-441 (2011).
- [7] A. Brunetti, M. Sanchez del Rio, B. Golosio, A. Simionovici, A. Somogyi, *Spectrochimica Acta Part B* **59**, 1725-1731 (2004).
- [8] T. Uruga, H. Tanida, Y. Yoneda, K. Takeshita, S. Emura, M. Takahashi, M. Harada, Y. Nishihata, Y. Kubozono, T. Tanaka, Yamamoto, H. Maeda, O. Kamishima, Y. Takabayashi, Y. Nakata, H. Kimura, S. Goto, T. Ishikawa *J. Synchrotron Rad.* **6**, 143-145 (1999).
- [9] B. Ravel and M. Newville, *J. Synchrotron Rad.* **12**, 537-54, (2005).
- [10] H. Okamoto, *J. Phase Equilibria and Diffusion* **31**, 4, 407-408 (2010).
- [11] A. A. Nayeb-Hashemi and J. B. Clark, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* **6**, 2, 164-167 (1985).
- [12] V. Hlukhyy, R. Pöttgen, *Intermetallics* **12**, 533-537 (2004).
- [13] J. P. A. Makongo, C. Kudla, Yu. Prots, R. Niewa, U. Burkhardt and G. Kreiner, *Z. Kristallogr. NCS* **220**, 289-290 (2005).
- [14] S. Samson, *Acta Cryst.* **B28**, 936 (1972).
- [15] D. C. Koningsberger and R. Prins, “X-ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES”, A WILEY-INTERSCIENCE PUBLICATION (1988).
- [16] S. W. T. Price, N. Zonias, C.-K. Skylaris, T. I. Hyde, B. Ravel and A. E. Russell, *Phys. Rev. B* **85**, 075439 (2012).

第5章 QCM を用いた金属ナノ粒子の水素吸蔵特性評価

5-1 QCM を用いた水素吸蔵量評価

5-1-1 QCM による水素吸蔵量評価方法

QCM は真空中での薄膜作製時の膜厚モニターとして広く利用され、電子デバイス開発や生産における現場を主な活躍の場としている。しかし、そのナノグラムオーダーの重量感度を応用して、生体分子を検出するバイオセンサーやガスセンサーとしての応用もある[1, 2]。本研究では、水晶振動子にナノ粒子から構成される水素吸蔵材料を固着させ、その質量を見積もった上で水素ガスに曝露し、水素吸蔵による質量変化を振動数変化から導きだした。その原理について以下に記述する。

水晶振動子がガス雰囲気曝される場合、以下のような振動数変化が考えられる[3-5]。

$$\Delta f = \Delta f_m + \Delta f_p + \Delta f_\eta + \Delta f_r + \Delta f_T \quad (5-1)$$

Δf_m : 水晶振動子に対するガス分子の吸着または吸蔵による振動数変化

Δf_p : ガス圧によって水晶の弾性係数が変化することに起因する振動数変化

Δf_η : ガスの粘性による振動数の減弱

Δf_r : 振動子表面の凹凸にガス分子が捕獲されることによる振動数の減弱

Δf_T : 温度上昇（下降）による振動数の減弱（増加）

水素吸蔵量測定は等温条件下で行うため、 Δf_T はゼロである。実際の実験結果として得られる Δf は Δf_T 以外のすべての振動数変化を含んでいるため、本研究で求めたい Δf_m とその他の振動数変化を分けるための何らかの手法を用いない限り水素吸蔵量の見積りはできない。この手法として本研究では2つの手法を用いた。

ひとつは参照用の振動子を用いる方法である[4, 5]。 Δf_p 及び Δf_η は水晶振動子の状態に関わらず雰囲気によってのみ決まるため、測定時に水素吸蔵材料の固着していない振動子を同一の条件下で水素ガスに曝すことで Δf_p 及び Δf_η の見積もりが可能である。残る Δf_r の見積もりは He ガスを用いる手法を用いた。 Δf_r は試料表面の荒さに起因して生じる振動数変化であるため、本研究で用いるナノ粒子材料のような多数の空隙を材料中に内包している場合は非常に大きな振動数変化が得られることが考えられる。参照用振

動子に関しては比較的表面が滑らかであり、かつ水素分圧が 1 気圧以下のため表面粗さによる振動数変化は無視できうる[3]。 Δf_i を見積もるために、Kulchytskyy *et al.*は He ガスを試料に曝露し、その際の振動数変化から試料に水素ガスを曝露した際の Δf_r を見積もる手法を提案している[6]。

水素吸蔵材料が固着した振動子（試料）に水素ガスを曝露したときの振動数変化は以下のように記述できる。

$$\Delta f^{H_2} = \Delta f_m^{H_2} + \Delta f_p^{H_2} + \Delta f_\eta^{H_2} + \Delta f_r^{H_2} \quad (5-2)$$

参照用振動子に対しては以下のように記述できる。

$$\Delta f_{ref}^{H_2} = \Delta f_p^{H_2} + \Delta f_\eta^{H_2} \quad (5-3)$$

(5-2)式及び(5-3)式から、

$$\Delta f_m^{H_2} = \Delta f^{H_2} - \Delta f_{ref}^{H_2} - \Delta f_r^{H_2} \quad (5-4)$$

となる。

また、試料及び参照用振動子に He ガスを曝露した際の振動数変化は、それぞれ

$$\Delta f^{He} = \Delta f_p^{He} + \Delta f_\eta^{He} + \Delta f_r^{He} \quad (5-5)$$

$$\Delta f_{ref}^{He} = \Delta f_p^{He} + \Delta f_\eta^{He} \quad (5-6)$$

となり、 Δf_r^{He} は以下のようになる。

$$\Delta f_r^{He} = \Delta f^{He} - \Delta f_{ref}^{He} \quad (5-7)$$

Kulchytskyy *et al.*は $\Delta f_r^{H_2}$ と Δf_r^{He} の間に以下のような関係があることを示した[6]。

$$\frac{\Delta f_r^{H_2}}{\Delta f_r^{He}} = \left[\frac{\rho^{H_2} \eta^{H_2}}{\rho^{He} \eta^{He}} \right]^{1/2} \quad (5-8)$$

ここで、 ρ と η はそれぞれ水素またはヘリウムガスのある温度、圧力条件における密度と粘性である。(5-4)式、(5-7)式及び(5-8)式から、試料の水素吸蔵量 $\Delta f_m^{H_2}$ は、

$$\Delta f_m^{H_2} = (\Delta f^{H_2} - \Delta f_{ref}^{H_2}) - \left[\frac{\rho^{H_2} \eta^{H_2}}{\rho^{He} \eta^{He}} \right]^{1/2} (\Delta f^{He} - \Delta f_{ref}^{He}) \quad (5-9)$$

と書き下せる。 $\left[\frac{\rho^{H_2} \eta^{H_2}}{\rho^{He} \eta^{He}} \right]^{1/2}$ についてはアメリカ国立標準技術研究所 (NIST) のデータベースを用いて計算することができる[7]。この値は室温付近 (25~30 °C)、1 気圧以下においてほぼ一定の値 0.4756 を示すため、(5-8) 式は

$$\Delta f_m^{H_2} \cong (\Delta f^{H_2} - \Delta f_{ref}^{H_2}) - 0.4756 (\Delta f^{He} - \Delta f_{ref}^{He}) \quad (5-10)$$

と書き直すことができる。

5-1-2 従来法と QCM による手法との比較

材料の水素吸放出特性は材料の温度、雰囲気の水素圧力によって決まり、そのときの組成も含めた平衡状態図の上で議論される[8]。3次元の立体的な平衡状態図は紙面の上

で表現しにくいいため、水素平衡圧と組成をそれぞれ縦軸と横軸にとった平衡圧-組成等温線（Pressure-Composition isotherm: P-C isotherm）で議論される。この PC 等温線の模式図を図 5-1 に示す。水素分子が材料表面上で解離し、水素原子として材料中に拡散して固溶している状態を α 相と呼び、図 5-1 中左側を占めている。水素組成の低い状態においては組成と平衡圧が共に変化するが、材料中を水素が飽和すると材料の水素化が進行する。このとき材料内部では α 相と水素化物である β 相が共存している。このとき組成に対して平衡圧は変化しない。これはギブスの相律から理解されている。ギブスの相律によると、系の自由度 f 、成分の数 c 、相の数 p の間には以下の関係が成り立つ。

$$f = c - p + 2 \quad (5-11)$$

材料中に α 相しか存在しない場合、 $c=2$ 、 $p=2$ なので $f=2$ となるが、 β 相が形成され始めると $f=1$ となり、変化できるのは組成のみとなるため、図 5-1 に見られるような組成に対して平衡圧が一定となる領域、プラトー領域が見られる。このプラトー領域の位置が材料の水素吸放出特性を決め、その幅（プラトー幅）がその圧力付近での吸蔵量となるため、水素吸蔵材料のキャラクタリゼーションの上では P-C 等温線測定は大変重要である。本研究においても、Mg-Pd ナノ粒子の水素吸蔵特性の評価のために QCM を用いた P-C 等温線測定を行った。図 5-2 に QCM による P-C 等温線測定装置の模式図を示す。水素吸蔵量測定用と参照用の QCM センサーを同一の真空槽に導入し、真空引きの後に測定用水晶振動子上の質量をモニターしながら水素吸蔵材料を固着させ、その後水素ガスまたはヘリウムガスを曝露した。曝露するガス量を調節することで任意のガス圧を保持し、水晶振動子の振動数変化が見られなくなったところでガス圧を上げるといった操作を繰り返すことで P-C 等温線測定を行った。

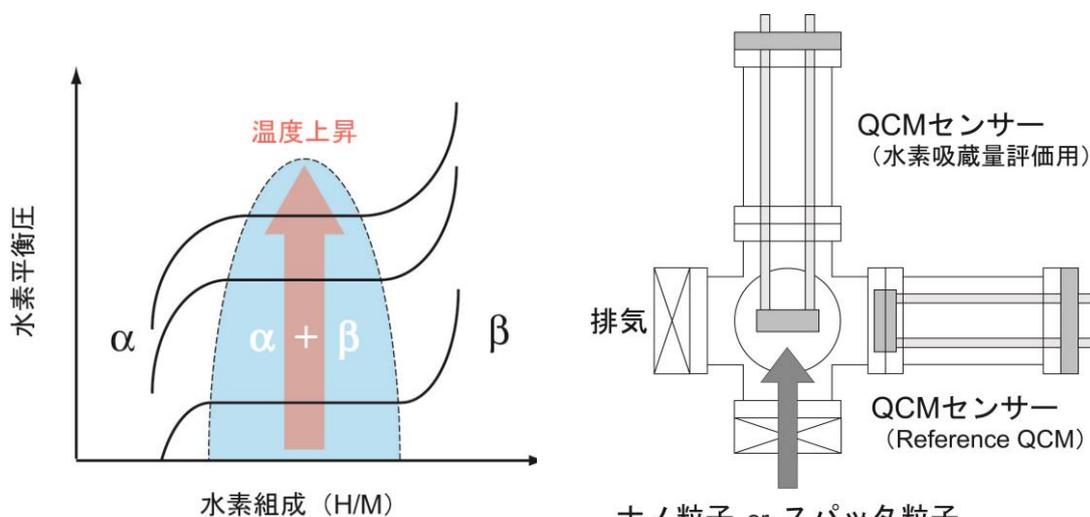


図 5-1 P-C 等温線の模式図

図 5-2 P-C 等温線測定装置の模式図

バルク試料の P-C 等温線測定の場合は、試料の入った密閉容器中に水素ガスを任意の圧力になるまで導入し、その圧力の減少量から水素吸蔵量を見積もる方法（容量法）が一般的である。本研究で用いる QCM を用いた水素吸蔵量評価法の妥当性を検討するために QCM 法と容量法との比較を行った。試料は水晶振動子上に~25 nm の Pd 薄膜をスパッタ成膜したものであり、Pd 箔(50-60 μm^3)の水素吸蔵量を容量法で見積もった結果との比較を行った[9]。

図 5-3 に P-C 等温線測定時に得られた振動数の時間変化を示す。振動数変化は Pd 薄膜を成膜したものと参照用のそれぞれについて結果を示し、そのときの水素分圧も同様に示す。参照用振動子に比べて Pd 薄膜においては圧力変化によく追従した振動数変化が見られており、Pd 薄膜が水素を吸蔵していることが見て取れる。参照用振動子においても比較的緩やかな振動数変化が見られるが、これは発振器自身の温度変化による振動数変化である。同様の振動数変化が試料における振動数変化にも重なっており、この影響に関しても参照用振動子の振動数変化によって差し引くことが可能である。

図 5-4 は Pd 薄膜に対して水素又はヘリウムガスを曝露したときの振動数変化を水素圧力に対してプロットした図を示している。この図中の振動数変化はあらかじめ参照用振動子の振動数変化を差し引いてある。Pd 薄膜に対して水素ガスを曝露したとき、10-20 Torr の圧力範囲において急激な振動数変化が生じ、1 気圧まで水素分圧を上げることで 18 Hz 程度の振動数変化が得られる。対して、ヘリウムガスを曝露した際には大きく振動数が変化することもなく、ほぼ圧力に依存して緩やかに変化していることが見て取れる。この変化は、ガス圧力によって水晶振動子の弾性定数が変化していくことを反映し

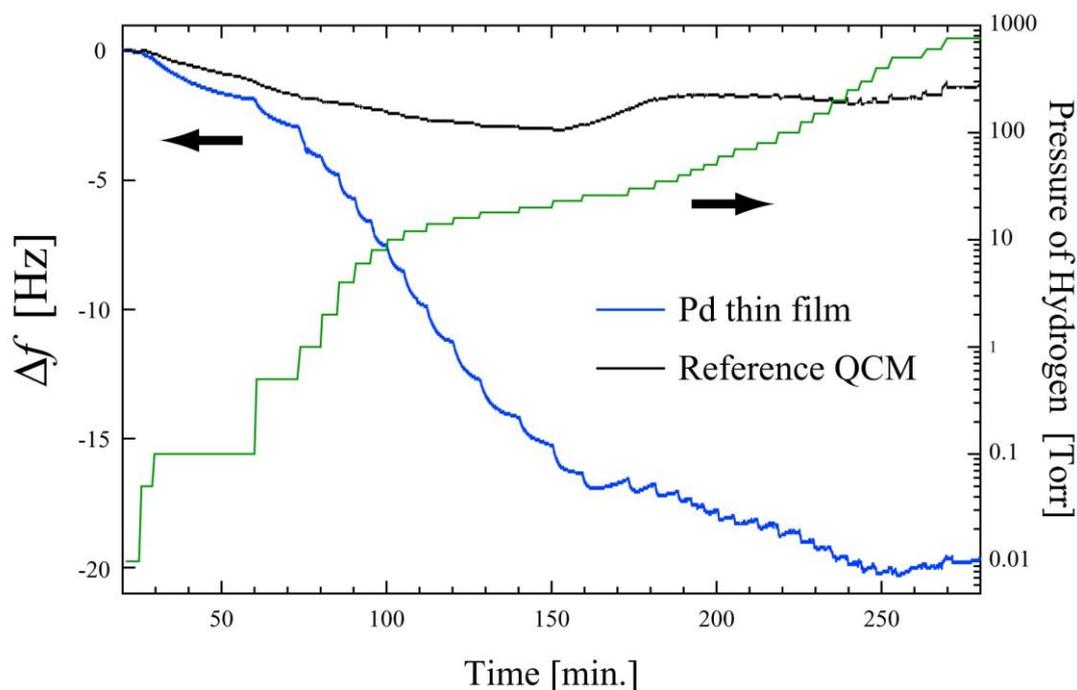


図 5-3 P-C 等温線測定時における振動数変化と圧力変化

ている。

図 5-4 で得られた水素曝露時の振動数変化からヘリウム曝露時の振動数変化を 0.4756 倍した数値を差し引くことで質量による振動数変化が得られる。得られた $\Delta f_m^{H_2}$ から Pd 薄膜中の水素の組成 (H/Pd) を見積もるには、以下の式を用いた[3]。

$$[H/Pd] = \frac{\Delta f_m^{H_2}/1.008}{\Delta f_m^{Pd}/106.4} \quad (5-12)$$

Δf_m^{Pd} は水晶振動子に Pd 薄膜を成膜した際の振動数変化である。(5-12)式は Sauerbrey が示した質量変化と振動数変化との間の比例関係から導かれるものであり[10]、(5-9)式中の 1.008、106.4 はそれぞれ水素及びパラジウムの原子量である。(5-12)式から見積もった H/Pd を水素分圧に対してプロットした P-C 等温線が図 5-5 である。Y. Sakamoto *et al.* が容量法によって測定した Pd 箔の P-C 等温線と比較すると、低水素圧領域 (0.1-10 Torr) においては 2 つの等温線は一致していないが、プラトー位置とそれより高圧側における挙動は良い一致を示している。図 5-5 の結果から、低圧側のプラトーにさしかかる領域については再現できなかったが、プラトー位置とそれより高圧側での挙動、及び水素吸蔵量については良い一致を示したため、プラトー位置と水素吸蔵量に限定した分析が QCM を用いて可能であると考えられる。

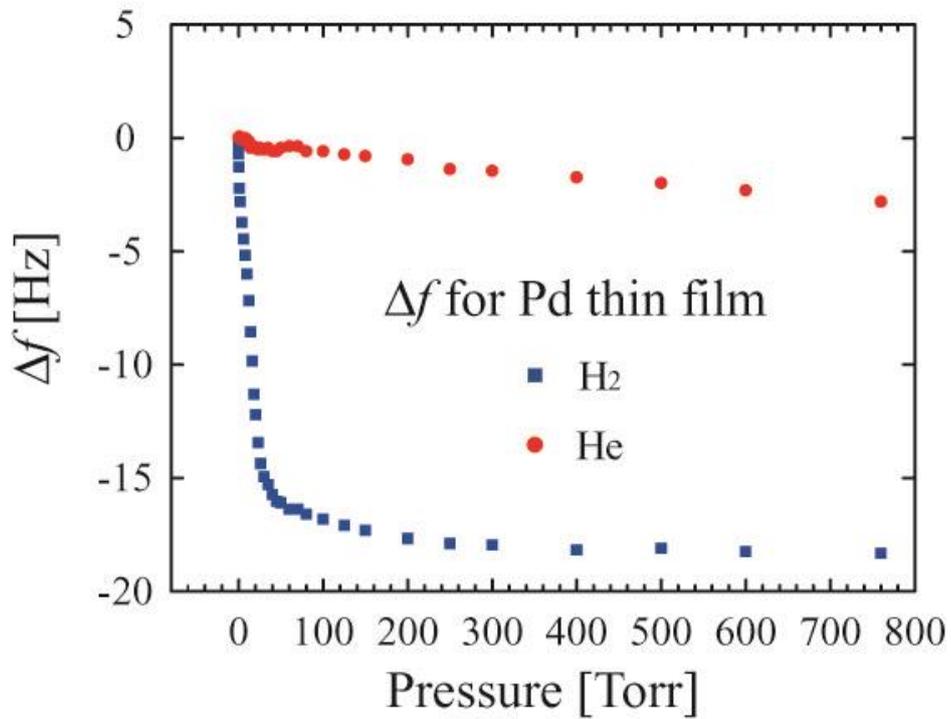


図 5-4 Pd 薄膜に対する H₂ 及び He ガス曝露時の振動数-圧力依存性

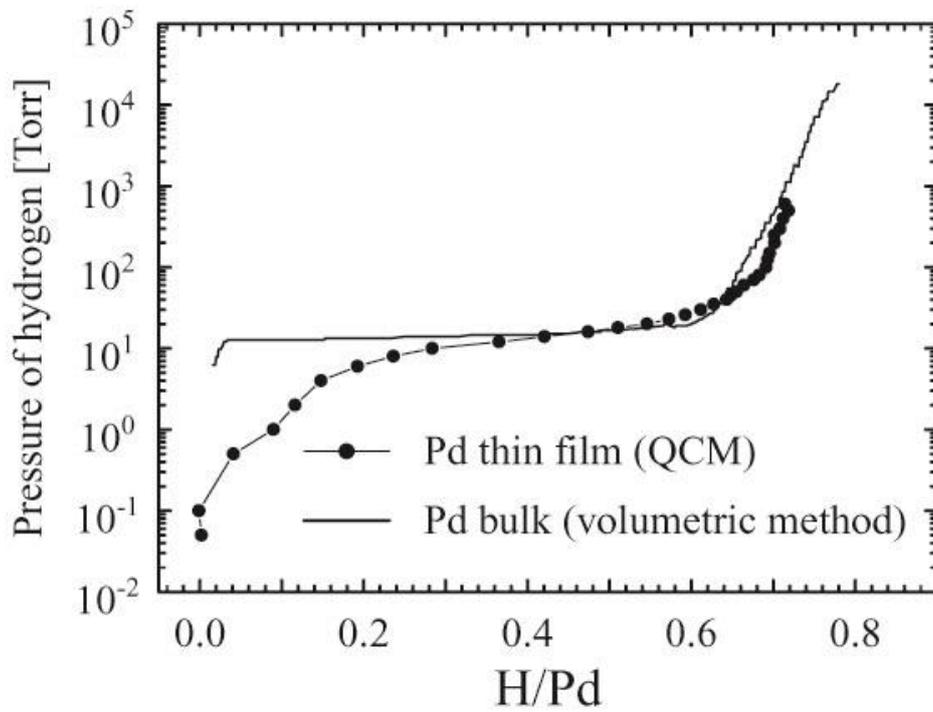


図 5-5 QCM 法と容量法[9]によって得られた P-C 等温線の比較

5-2 Mg-Pd ナノ粒子の水素吸蔵量評価

5-1 節の結果を受けて、ガス中蒸発法で作製した Mg-Pd ナノ粒子の水素吸蔵特性の評価を QCM によって行った。基底真空度 $\sim 1 \times 10^{-7}$ Torr の真空チャンバーにて作製した Mg-Pd ナノ粒子を水晶振動子上に 10.94 μg 固着させ、残留 He ガスの真空排気後に Mg-Pd ナノ粒子への水素ガス曝露を行った。ナノ粒子作製から水素曝露までの間に試料が大気に触れることは一切なく、酸化の影響は極力抑えた。

図 5-6 に Mg-Pd ナノ粒子の 30 °C における水素吸蔵時の P-C 等温線を示す。Pd 薄膜の結果と大きく異なる点として、0.3 Torr 程度の低圧において大きなプラトーが見られ、さらにもうひとつのプラトーが見られた。一つ目のプラトーは Mg の水素吸蔵に伴うプラトーであると考えられる。Mg バルクは表面での水素分子解離活性が低くかつ水素原子の拡散が遅いため 10 気圧程度の位置でプラトーをむかえるが、Pd による被覆と数百 nm 程度まで薄膜化することによって Mg の平衡圧は 0.0003~0.0009 Torr 程度まで低下するという報告がある[11, 12]。これは水素分子の解離と水素原子の拡散という 2 つの過程を排した場合のプラトー位置であり、図 5-6 においてもそれが見られたと考えられる。二つ目のプラトーは Mg₆Pd 又はその近傍における Mg の水素吸蔵によるものと考えられる。Pd で被覆された Mg 薄膜 (<40 nm) のプラトー位置は Mg-Pd 合金層の形成によって上昇することが知られている。その起源については明確な結論は出ていないが、合金化による水素化エンタルピーの上昇によるものと考えられている[11, 13]。

30 °C、1 気圧の水素雰囲気下における Mg-Pd ナノ粒子の水素吸蔵量は 4.64 wt% であった。XPS 測定から見積もられる Mg/Pd 原子数比は 4.5 であり、この値をもとに計算するとナノ粒子中のすべての Mg 及び Pd が水素化したと見積もられる。これまでの Mg-Pd 二元系ナノ粒子の水素吸蔵材料において室温における水素吸蔵の報告例はなく、さらに 5 wt% 近く水素を吸蔵したという報告もない[14, 15]。本研究において、数 nm の粒径を有したナノ粒子を作製し、かつその大気酸化を抑制することで初めて明らかにできた結果であるといえる。

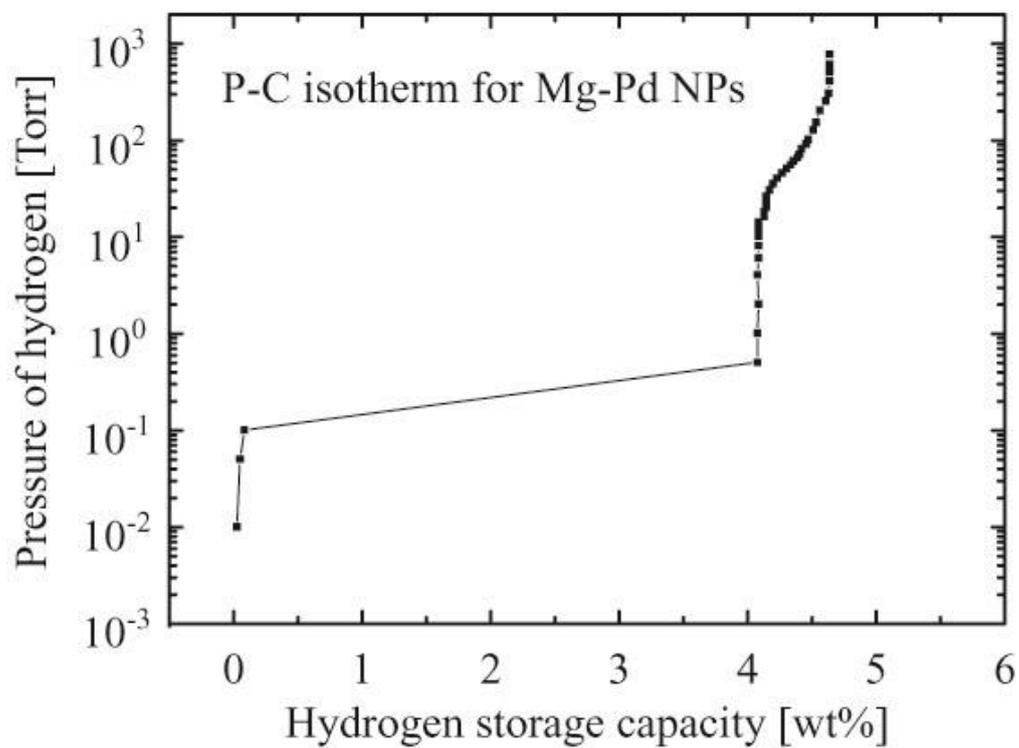


図 5-6 QCM によって得られた Mg-Pd ナノ粒子の P-C 等温線

参考文献

- [1] R.-Z. Hao, H.-B. Song, G.-M. Zuo, R.-F. Yang, H.-P. Wei, D.-B. Wang, Z.-Q. Cui, Z.P. Zhang, Z.-X. Cheng, X.-E. Zhang, *Biosens. Bioelectron.* **26**, 3398–3404 (2011).
- [2] T. Nakamoto, Y. Suzuki, T. Moriizumi, *Sens. Actuators B* **84**, 98-105 (1995).
- [3] V. Tsionsky and E. Gileadi, *Langmuir* **10**, 2830-2835 (1994).
- [4] A. J. Churchard, E. Banach, A. Borgschulte, R. Caputo, J.-C. Chen, D. Clary, K. J. Fijalkowski, H. Geerlings, R. V. Genova, W. Grochala, T. Jaroń, J. C. Juanes-Marcos, B. Kasemo, G.-J. Kroes, I. Ljubić, N. Naujoks, J. K. Nørskov, R. A. Olsen, F. Pendolino, A. Remhof, L. Románszki, A. Tekin, T. Vegge, M. Zäch and A. Züttel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 16955–16972 (2011).
- [5] S. C. Lim, K. K. Kim, S. H. Jeong, K. H. An, S.-B. Lee, Y. H. Lee, *J. Hydrogen Energy* **32**, 3442–3447 (2007).
- [6] I. Kulchytsky, M. G. Kocanda and T. Xu, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 113507 (2007).
- [7] NIST Standard Reference Database available at <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>.
- [8] 大角泰章 : 『水素吸蔵合金 - その物性と応用』初版 (アグネ技術センター, 1993) .
- [9] Y. Sakamoto, K. Takai, I. Takashima and M. Imada, *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 3399 (1996).
- [10] G. Z. Sauerbrey, *Z. Phys.* **155**, 206 (1959).
- [11] C.-J. Chung, S.-C. Lee, J. R. Groves, E. N. Brower, R. Sinclair and B. M. Clemens, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 106102 (2012).
- [12] A. Krozer and B. Kasemo, *J. Less-Common Met.* **160**, 323 (1990).
- [13] A. Baldi, M. Gonzalez-Silveira, V. Palmisano, B. Dam and R. Griessen, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 226102 (2009).
- [14] L. Pasquini, F. Boscherini, E. Callini, C. Maurizio, L. Pasquali, M. Montecchi, and E. Bonetti, *Phys. Rev. B* **83**, 184111, (2011).
- [15] V. A. Vons, A. Anastasopol, W. J. Legerstee, F. M. Mulder, S. W. H. Eijt, A. Schmidt-Ott, *Acta Materialia* **59**, 3070–3080 (2011).

第6章 Mg-Pd ナノ粒子の水素吸放出サイクル特性

6-1 QCMによる水素吸放出サイクル特性評価

水素吸蔵材料の研究開発においてサイクル耐性は非常に重要な特性である。水素吸蔵量が大きく、低温・低水素圧下での水素吸放出を達成できたとしても繰り返しの使用に耐えることができなければ意味を成さない。本研究で作製した Mg-Pd ナノ粒子は室温、1気圧の雰囲気下において 4.64 wt%の水素を吸蔵することが5章で明らかになったが、それが複数回の水素吸放出に耐えうるかどうかという点は大変興味深い。そこで、Mg-Pd ナノ粒子に対して1回目の水素ガス曝露を行った後の水素ガス排気時における振動数変化から水素放出特性を評価し、真空排気の後に行った2回目の水素ガス曝露時の振動数変化からサイクル耐性の有無についての評価を行った。その結果を図6-1に示す。

図6-1から1回目の水素化後の脱水素化条件下において Mg-Pd ナノ粒子は水素を放出せず、当然ながら2回目の水素曝露時には水素吸蔵が確認されなかった。すなわち、Mg-Pd ナノ粒子は1回しか水素を吸蔵することができず、サイクル耐性がないという結果が得られた。Pd/Mg 薄膜材料の場合においては、水素化、脱水素化のサイクルに対して100回以上のサイクル耐性を有しているが[1]、Pd 薄膜が Mg の水素化に伴って生じる応力に耐えられずに破れてしまい、Mg が酸化することで劣化するが、今回の Mg-Pd ナノ粒子に関しては大気非曝露条件で行っているため Pd/Mg 薄膜材料と同様の劣化機構は考えにくい。図6-1における1回目の水素吸蔵に関する P-C 等温線から、Mg-Pd ナノ粒子の水素吸蔵は Mg の水素化によってなされており、劣化の機構として Mg が水素化の後に脱水素化しないということが考えられる。しかし、MgH₂ の分解が生じなかった原因は不明であり、劣化機構の解明が必要である。本研究では化学状態分析及び局所構造解析からこの劣化機構を明らかにすることを目的として行った。

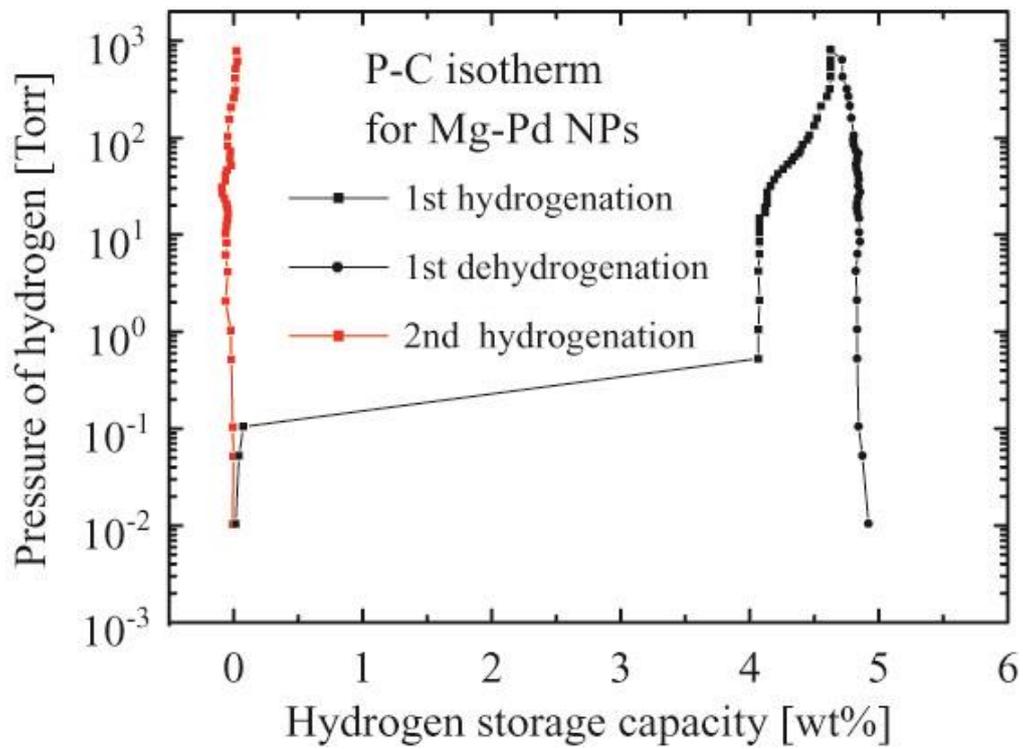


図 6-1 1 回目の水素曝露、排気時及び 2 回目の水素曝露時の P-C 等温線 (30 °C)
 1 回目の水素排気時における終点と 2 回目の水素曝露時における始点は実際には一致するが、
 水素吸蔵量という点で 2 回目以降は 0 wt% から開始している。

6-2 可搬型ナノ粒子作製装置を用いた大気非曝露条件下での NEXAFS 分析

6-2-1 はじめに

Pd L_3 吸収端における NEXAFS 測定は K 吸収端に比べて化学状態の違いがより明確なピーク構造の変化として現れるため、Pd の化学状態分析という点でより好ましいといえる。これは L_3 -edge NEXAFS が Pd の 4d 電子状態を大きく反映しているためである[2]。さらにナノ粒子の化学状態分析に関しては、Pd L_3 -edge NEXAFS 測定が多くの場合において真空中で行われることも好ましい点の一つである。第3、4章で述べたとおり、Mg-Pd ナノ粒子は極めて酸化しやすい材料であり、測定や試料の水素化において、常に大気酸化に対する注意を払う必要がある。ビームライン末端装置に真空チャンバーを常備している場合は、超小型ナノ粒子作成装置を末端装置に取り付けることで試料の酸化を極限まで抑えることが可能である。試料を水素化させる際の注意点として、トランスファーロードなどに使われている希土類系化合物による磁石は水素を吸蔵して破損するということがある。そのため、測定室などとは別に水素化室を設けて試料の水素化を行う必要がある。

6-2-2 実験手順

Mg-Pd ナノ粒子の Pd L_3 -edge NEXAFS 測定を立命館大学 SR センター BL-10 にて行った。図 6-2 に示すとおり、超小型ナノ粒子作製装置を BL-10 XAFS 測定チャンバーに取り付け、He ガスを用いたガス中蒸発法で Mg-Pd ナノ粒子を作製した。作製時の He 分圧は 60 Torr であり、Si 基板の上に Mg-Pd ナノ粒子を固着させることで XAFS 測定用試料とした。AFM 観察から見積もられた Mg-Pd ナノ粒子の平均粒径は 4.5 nm であった。

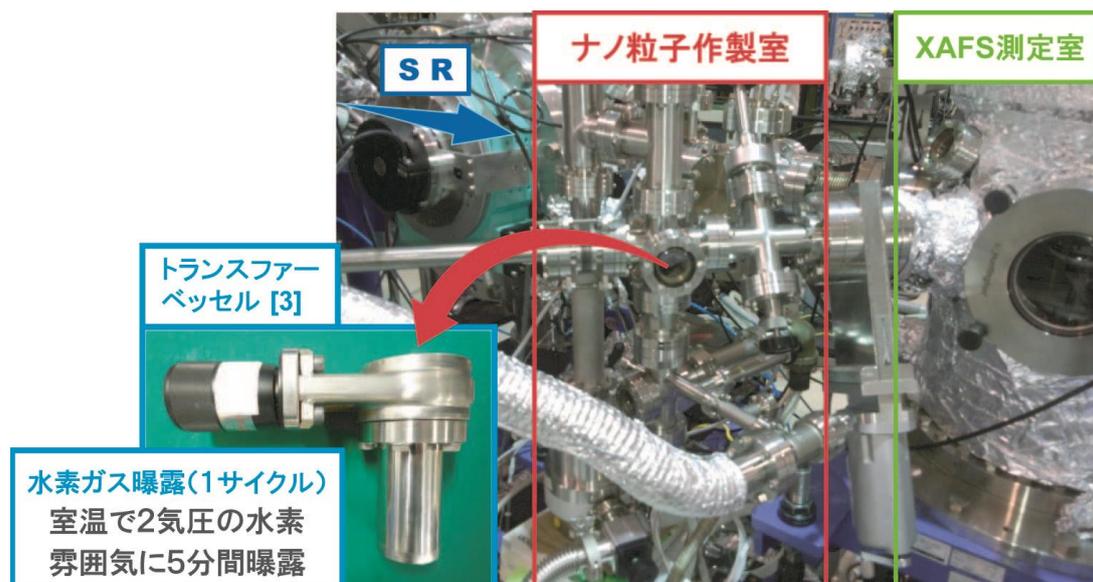


図 6-2 BL-10 末端装置に取り付けられた超小型ナノ粒子作製装置と水素曝露手順の概要

Mg-Pd ナノ粒子試料の水素化の際にはトランスファーベッセルを使用した[3]。試料作製後、水素化前のNEXAFS測定を行った後に試料をトランスファーベッセルに格納し、それらを水素ガスラインに接続した。トランスファーベッセル内を2気圧の水素ガス雰囲気下とし、この状態を5分間保持することで水素化を行った。水素化後は水素ガスを排気し、トランスファーベッセルを測定室に再び取り付け、試料搬送を行った後にNEXAFS測定を行った。水素吸放出サイクルを1回及び5回行った試料のNEXAFS測定を行い、その化学状態を分析した。

Pd L₃-edge NEXAFS測定は全電子収量法で行った。X線の単色化にはGolovchenko型二結晶分光器を用い、単結晶としてGe(111)を使用した。

6-2-3 Pd L₃-edge NEXAFS 分析結果

図6-3上方に水素吸放出サイクル前後におけるMg-Pdナノ粒子のPd L₃-edge NEXAFSを示す。参照用スペクトルとして金属Pd及びPdOを同様に示しており、すべてのスペクトルはエッジジャンプの強度で規格化されている。第4章で示したとおり、水素吸放出前においてはMg-Pdナノ粒子のスペクトルのピーク位置は金属Pd及びPdOに比べて高エネルギー側に位置しており、これはMgとPdの合金であるMg₆Pdによるピークシフトであると考えられる。一方、EXAFS振動部分におけるピーク位置は金属Pdのそれらと一致しており、Mg-Pdナノ粒子中には金属PdとMg₆Pdが混在していると考えられる。このMg-Pdナノ粒子に対して水素吸放出サイクルを1回及び5回行った後に測定したスペクトルの概観は水素吸放出サイクル前と比べて変化しておらず、一見すると化学状態の変化は起きていないように見える。しかしピークトップにのみ注目するとその変化が見て取れる。図6-3下方にMg-Pdナノ粒子のPd L₃-edge NEXAFSにおけるピークトップを拡大した図を示す。Mg-Pdナノ粒子のNEXAFSスペクトルにおけるピークトップは水素吸放出サイクルを経るにしたがって徐々に低エネルギー側にシフトしていることが分かる。このピークトップは金属PdとMg₆Pdのそれぞれの成分の足し合わせによって形成されており、これが連続的にピークシフトしているということは金属Pdの存在割合の増加を意味していると考えられる。このとき増加分の金属PdはMg₆Pdから供給されていると考えられ、すなわちMg₆Pdが相分離していると考えられる。

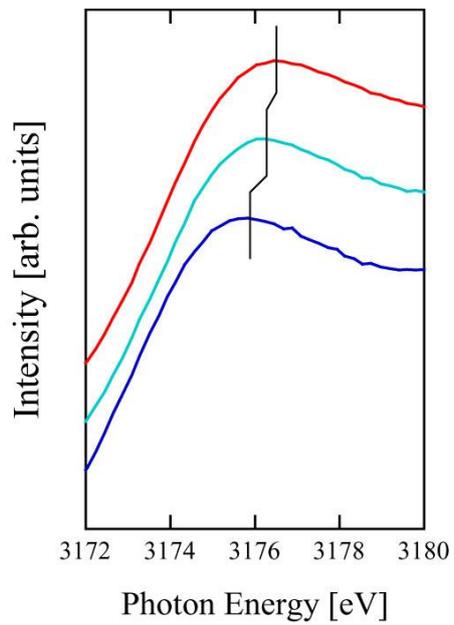
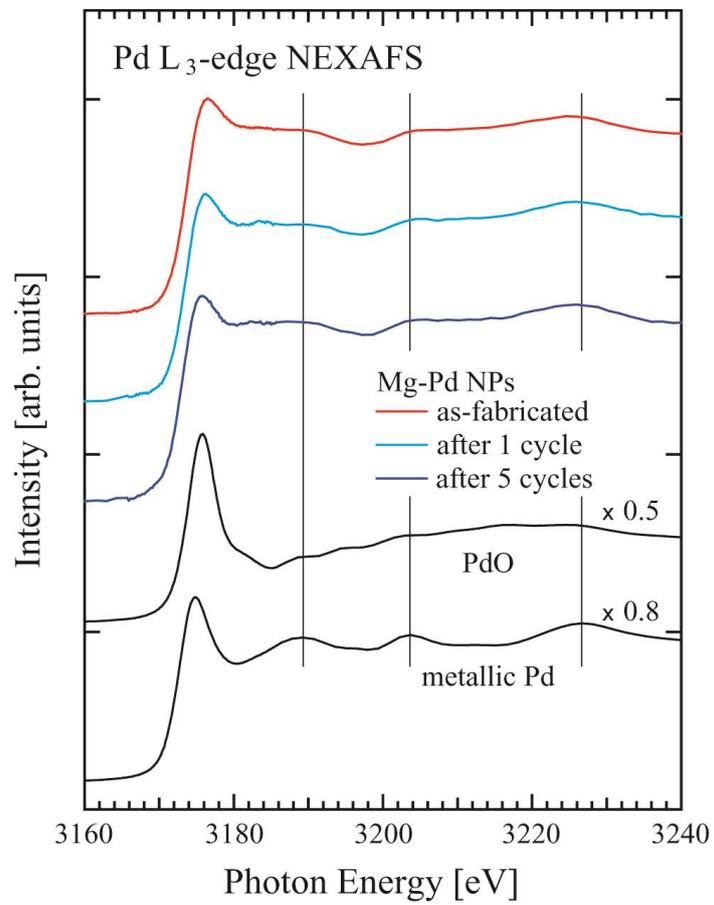


図 6-3 Mg-Pd ナノ粒子に関する Pd L₃-edge NEXAFS の水素吸放出サイクルによる変化

もし、水素吸放出サイクルによって Mg_6Pd の相分離が生じているならば、 Mg-Pd ナノ粒子のスペクトルから金属 Pd の成分を差し引いて得られる残差スペクトルについても変化が生じているはずである。 Mg-Pd ナノ粒子に含まれる Mg-Pd 合金の水素吸放出サイクルによる化学状態変化を抽出するために、図 6-3 における Mg-Pd ナノ粒子のスペクトル中から金属 Pd 成分を差し引いたスペクトルを図 6-4 に示す。金属 Pd 成分の差し引きは、金属 Pd のスペクトルにおけるピークトップがゼロにならないように行った。差し引きの結果として得られた Mg-Pd ナノ粒子に含まれる金属 Pd 成分の割合 (m) は表 6-1 のとおりである。参照用スペクトルとして、 Mg と Pd の組成比が大きく異なる Mg-Pd ナノ粒子の Pd L_3 -edge NEXAFS スペクトルを同様に示している。水素吸放出前においては Mg-Pd ナノ粒子には Mg リッチな Mg-Pd 合金相である Mg_6Pd が形成されている (第 4 章)。水素吸放出サイクルによって、 Mg リッチな Mg-Pd 合金相のスペクトルにおけるピークトップのエッジジャンプに対する相対強度が減少し、残差スペクトルの形状が Pd リッチな Mg-Pd ナノ粒子のスペクトルに近づいていく様子が見て取れる。すなわち、 Mg_6Pd が相分離をしていく過程において、合金組成は徐々に Pd リッチになっていくということが分かる。

表 6-1 Mg-Pd ナノ粒子中に含まれる金属 Pd の割合 m の算出

$(\text{Mg-Pd NPs}) - m \times (\text{metallic Pd}) = (\text{residual spectrum})$	
Mg-Pd NPs	m
as-fabricated	0.5
1 cycle	0.5
5cycles	0.67

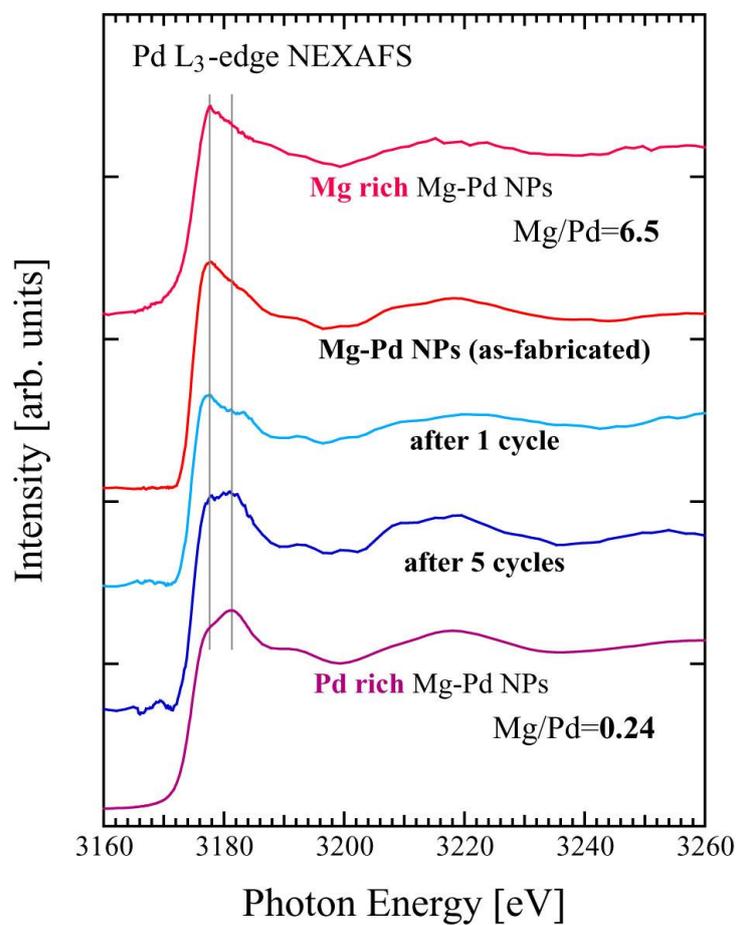


図 6-4 水素吸放出サイクル前後における Mg-Pd ナノ粒子の Pd L₃-edge NEXAFS から金属 Pd 成分を差し引いた残差スペクトル

6-3 *in-situ* XAFS 法による化学状態及び局所構造のサイクル変化分析

6-3-1 はじめに

EXAFS 測定は NEXAFS 測定からは得られない吸収原子周りの局所構造に関する情報を与えるものであり、2 つの測定は相補的に用いられている。これまでの結果は NEXAFS 測定によって化学状態の変化のみを追跡してきた。この結果に加えて本節では、Mg-Pd ナノ粒子に対して Pd K-edge EXAFS 測定を行い、Pd 原子まわりの構造に関する分析結果について述べる。Pd K 端における XAFS 測定は 20 keV 以上の硬 X 線を利用するため、通常大気中にて測定が行われる。Mg-Pd ナノ粒子は非常に大気酸化しやすい材料であるため、大気酸化による影響を抑制する工夫が必要である。大気圧下で測定を行うことは不利益な点を生むだけでなく、利点も存在する。それは、Mg-Pd ナノ粒子試料を水素ガス雰囲気下に曝すことで、水素を吸蔵する様子を直接観察できる、すなわち *in-situ* 測定が可能となる点である。

6-3-2 実験手順

Pd K-edge XAFS 測定用の試料は He を用いたガス中蒸発法によって作製した。作製時の He 分圧は 60 Torr であり、2.8 μm 厚のポリプロピレン膜上に Mg-Pd ナノ粒子を固着させたのちに、真空中にてトランスファーベッセル内に試料を格納し、乾燥窒素ガスで雰囲気置換したグローブボックス内でフッ素樹脂によって被覆することにより大気酸化の抑制を試みた。

Pd K-edge XAFS 測定は SPring-8 BL01B1 XAFS ビームラインにて行った[4]。XAFS 測定時には BL01B1 所有の *in-situ* セルを使用した。*in-situ* セルの写真を図 6-5 に示す。この *in-situ* セルは石英製であり、セルの周りをヒーターで覆うことにより試料の加熱が可能となっている。セルの内部と外部はカプトン膜付きのキャップによって雰囲気が分けられており、バイトン製 O リングによってシールされている。XAFS 測定時にはこのカプトン膜を通して X 線が試料に入射される。セル内部には石英管を通して反応性ガスや不活性ガスをフローできるようになっており、これにより試料とガスとの反応における *in-situ* 測定が可能となっている。本測定では、アクリル樹脂性の試料ホルダーに Mg-Pd ナノ粒子試料を固定し、これを *in-situ* セル内に挿入して測定を行った (図 6-6)。脱水素雰囲気下においては He ガスを、水素化雰囲気下においては H₂ ガスをそれぞれ 100 cc/min フローして測定を行った。*in-situ* セル内の雰囲気は、セルの下流側で差動排気によってサンプリングしたガスを四重極質量分析器 (Q-mass) によってモニターした。試料の水素化時には、H₂ ガスをフローすることによってセル内の雰囲気を徐々に置換していき、Q-mass における H₂ 成分の割合の増加が見られなくなってから XAFS 測定を行った。

Pd K-edge XAFS 測定はイオンチェンバーを用いた透過法にて行い、分光結晶として Si(111)単結晶を用いた。



図 6-5 Spring-8 BL01B1 所有の *in-situ* セル[5]



図 6-6 サンプルホルダーに固定されたナノ粒子試料
図中の中心付近における楕円形の穴を X 線が透過する

6-3-3 Pd K-edge NEXAFS 測定結果

図 6-7 に *in-situ* Pd K-edge XAFS 測定によって得られた Mg-Pd ナノ粒子のスペクトルを示す。参照用スペクトルとして Pd 箔および Mg₆Pd ナノ粒子のスペクトルを示しており、図中のすべてのスペクトルはエッジジャンプの強度で規格化されている。Mg₆Pd ナノ粒子は本研究で作製し、測定したものであり、化学状態の同定は L. Pasquini *et al.* の結果から行った [6]。水素化前における Mg-Pd ナノ粒子のスペクトル形状は金属 Pd のそれに比べて非常にブロードなピーク構造を有しており、これは金属 Pd と Mg₆Pd がナノ粒子中に混在しているためであると考えられる (第 4 章)。図 6-7 における Mg-Pd ナノ粒子のスペクトル形状を比較すると、水素化及び脱水素化を経ても大きな変化は見られないことが分かる。これは Pd K 端における X 線吸収の終状態が主には 5p 準位であり、より大きな状態密度を有する 4d 準位を反映している L₃ 端の測定に比べて化学状態の変化に対して鈍感であることに起因すると考えられる。

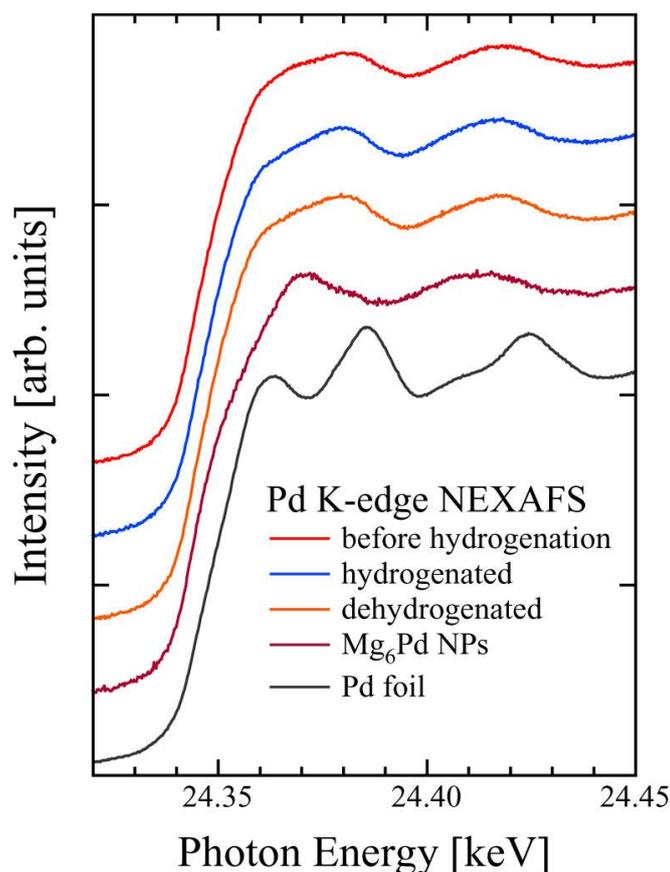


図 6-7 Mg-Pd ナノ粒子の *in-situ* Pd K-edge NEXAFS スペクトル

Mg-Pd NPs (hydrogenated)は H₂ ガス雰囲気下で測定されたスペクトルであり、その他のスペクトルは He ガス雰囲気下で測定されたものである

6-3-4 Pd K-edge EXAFS 分析

Mg-Pd ナノ粒子の Pd K-edge における EXAFS 振動を図 6-8 に示す。参照用として Pd 箔の EXAFS 振動を同様に示す。Mg-Pd ナノ粒子と金属 Pd との EXAFS 振動を比較すると全体的な周期は一致しているが、Mg-Pd ナノ粒子の EXAFS 振動における 4.4 及び 5.6 \AA^{-1} 付近のピークは金属 Pd に見られないことから Pd-Mg 結合由来の構造であることが考えられ、水素吸放出によって大きく変化していないことが見て取れる。対して 8.8 \AA^{-1} 付近の構造は水素吸放出に伴ってシフトしていることが分かり、参照用の EXAFS 振動にも見られる構造のため、Pd-Pd 結合において何らかの変化が見られることが考えられる。

より詳細な分析のために図 6-8 における EXAFS 振動をフーリエ変換して得られる動径分布関数を図 6-9 に示す。図 6-9 中における動径分布関数のメインピークは Pd-Pd 結合に由来するものであり、Mg-Pd ナノ粒子の動径分布関数に見られるその他の構造は Mg_6Pd に由来するものである (第 4 章)。水素化前における Mg-Pd ナノ粒子の Pd-Pd 結合は金属 Pd に比べて約 0.03 \AA 縮んでいるが、水素雰囲気下においては結合が伸びている。これは Mg-Pd ナノ粒子中の金属 Pd が水素化したことによる変化である。その後、脱水素雰囲気 (He ガス雰囲気) において得られた動径分布関数は Pd-Pd 結合が脱水素化によって縮むものの、水素化前に比べると結合長が伸びており、金属 Pd に近いものになっている。水素化前の Mg-Pd ナノ粒子においては、金属 Pd 相は微小なクラスターを形成しており、Pd-Pd 結合距離が短くなっているのは微小クラスター内の格子収縮によるものと考えられる。水素吸放出後にこの Pd-Pd 結合距離が伸びて Pd バルクに近づいたということは、Mg-Pd ナノ粒子中での Pd クラスターが成長または凝集することで肥大化したことが考えられる。もし Pd クラスターが肥大化するならば Pd 原子周りの配位数の増加、すなわち Pd-Pd 結合に起因するピークが水素化、脱水素化に伴って高くなるはずであるが、図 6-9 においてそのような変化は確認されない。Pd L_3 -edge NEXAFS の結果と関連付けて考えると、Pd-Pd 結合距離の水素化、脱水素化による変化は Pd クラスター周りの Mg との界面化学状態 (合金組成) が変化することによるものと考えられる。Pd 相と Mg 相の間で合金層が形成されることによって、それぞれの相に弾性歪みが導入されることが報告されており [8, 9]、Pd 相に弾性歪みが導入されることで、Pd-Pd 結合距離が伸縮する。Mg-Pd ナノ粒子においては、水素化、脱水素化によって Mg-Pd 合金相が Pd-rich な組成へと変化することで、弾性歪みが緩和し、結合長が伸びたのではないかと考えられる。

これまでの Mg-Pd ナノ粒子の水素吸放出による化学状態及び局所構造の変化についてまとめる。Mg-Pd ナノ粒子中に含まれる Mg_6Pd 相は水素吸放出によって相分離を起こす。このとき生じた金属 Mg は水素と反応することで MgH_2 を形成する。この現象は水素と Mg の親和性によって生じたと考えられる。すなわち、水素原子と Mg 原子間の高い親和性によって Mg_6Pd から Mg 原子が引き抜かれることで相分離が生じたものと考

えられる。こういったガス分子による金属原子の拡散のひとつの例として Kirkendall 効果を挙げる事ができる。Mg ナノ粒子の酸化の際に、酸素原子又は水分子が Mg ナノ粒子表面に吸着、酸化反応を生ずる際に、内部の Mg 原子が表面に拡散して内部に空孔が形成されることが TEM 観察によって明らかになっている[7]。これは Mg が酸化しやすいことに起因する現象である。Mg-Pd ナノ粒子の水素化反応においても、空孔が形成されることはないにしろ、水素原子と Mg 原子の親和性に起因した拡散現象が生じたと考えられる。

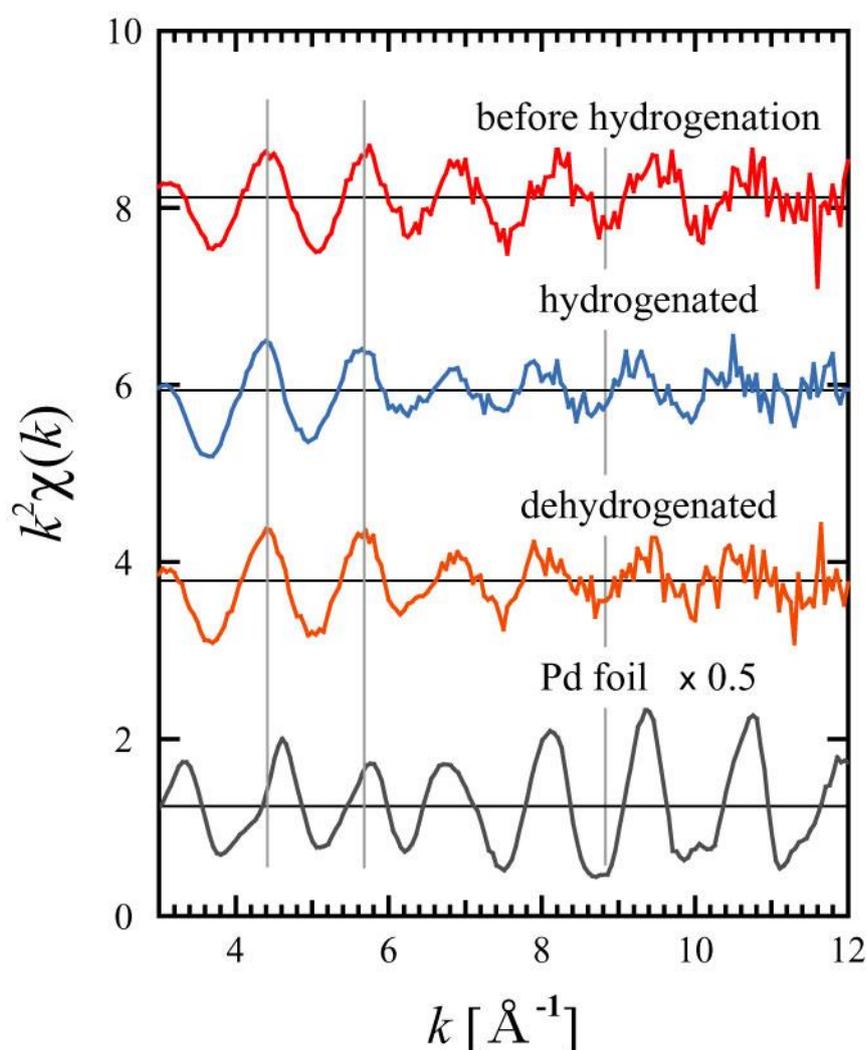


図 6-8 Mg-Pd ナノ粒子の Pd K-edge EXAFS における水素吸放出による変化
Mg-Pd NPs (hydrogenated)は H₂ ガス雰囲気下で測定されたスペクトルであり、
その他のスペクトルは He ガス雰囲気下で測定されたものである

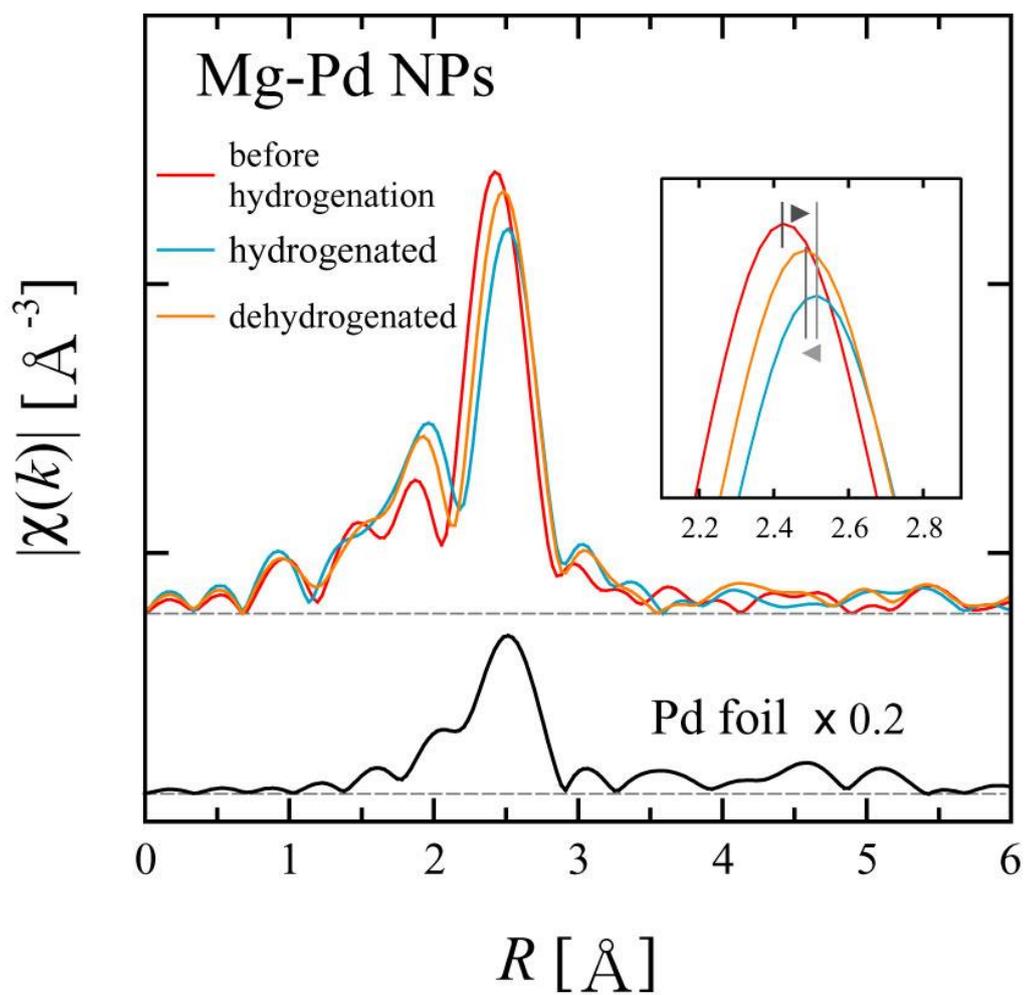


図 6-9 Pd K-edge EXAFS から得られた動径分布関数の水素吸放出による変化
 Mg-Pd NPs (hydrogenated)は H₂ ガス雰囲気下で測定されたスペクトルであり、その他のスペクトルは He ガス雰囲気下で測定されたものである

6-4 まとめ

第6章において得られた結果を総括する。ガス中蒸発法によって作製した Mg-Pd ナノ粒子は室温において 4.6 wt% もの水素を吸蔵することが可能な材料だが、そのサイクル耐性はなく、2回目以降の水素吸蔵は確認されなかった。このサイクル劣化機構を解明するために Pd L₃ 端及び Pd K 端における XAFS 測定を行い、化学状態と局所状態の両面における変化を分析した。その結果以下のような劣化機構が考えられる。Mg-Pd ナノ粒子が水素雰囲気曝されることで、まず金属 Pd 表面での水素分子の解離が生じ、金属 Pd と Mg の界面に存在する Mg₆Pd を解してナノ粒子中を拡散し、Mg を水素化していく (図 6-1 の 1 段目のプラトーに対応する)。その後、Mg が完全に水素化した後に Mg₆Pd の水素化が生じる。この際に、水素原子と Mg 原子の高い親和性によって Mg₆Pd から Mg 原子が引き抜かれて MgH₂ が形成されていき (図 6-1 の 2 段目のプラトーに対応する)、それに伴って Mg-Pd 合金の組成は Pd リッチなものとなる。

MgH₂ 内部における水素拡散率は非常に低いことが知られており、その脱水素化を促すためには Mg₆Pd などの合金相が材料中の水素の拡散を促進し、かつ金属 Pd が Mg に対して材料表面上に十分な量存在することで水素を放出する必要があると考えられる。Mg-Pd ナノ粒子においては Mg₆Pd 合金相が水素化、脱水素化に伴って相分離、さらにその総量も減少するため、材料中での水素拡散率が減少し、微細なクラスター上の Pd がナノ粒子表面を占める割合も少ないこともあいまって、脱水素化が生じなかったと考えられる。

参考文献

- [1] 吉村和記：『マグネシウム・ニッケル合金薄膜を用いた調光ミラー』, 表面技術 **56**, 12 pp.882-886 (2005).
- [2] Z. Liu, K. Handa, K. Kaibuchi, Y. Tanaka, J. Kawai, *Spectrochim. Acta Part B* **59**, 901–904 (2004).
- [3] 中西康次, 八木伸也, 太田俊明：『様々な形態の試料に対する軟 X 線領域 XAFS 測定システムの開発』, 電気学会論文誌 C **130**, 10, pp. 1762-1767 (2010).
- [4] T. Uruga, H. Tanida, Y. Yoneda, K. Takeshita, S. Emura, M. Takahashi, M. Harada, Y. Nishihata, Y. Kubozono, T. Tanaka, Yamamoto, H. Maeda, O. Kamishima, Y. Takabayashi, Y. Nakata, H. Kimura, S. Goto, T. Ishikawa *J. Synchrotron Rad.* **6**, 143-145 (1999).
- [5] SPng-8 産業利用推進室 HP : https://support.spring8.or.jp/xafs/in-situ/in-situ_cell.html
- [6] L. Pasquini, F. Boscherini, E. Callini, C. Maurizio, L. Pasquali, M. Montecchi, and E. Bonetti, *Phys. Rev. B* **83**, 184111, (2011).
- [7] G. Krishnan, B. J. Kooi, G. Palasantzas, Y. Pivak, and B. Dam, *J. Appl. Phys.* **107**, 053504 (2010).
- [8] A. Baldi, M. Gonzalez-Silveira, V. Palmisano, B. Dam, R. Griessen, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 226102 (2009).
- [9] C.-J. Chung, S.-C. Lee, J. R. Groves, E. N. Brower, R. Sinclair, B. M. Clemens, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 106102 (2012).

第7章 総論

本論文を以下に総括する。

持続可能なエネルギーシステムの実現に向けて、水素をエネルギーキャリアとした社会(水素エネルギー社会)の要素技術に関する研究が盛んに行われている。そのひとつである水素貯蔵技術においては軽量かつコンパクトな貯蔵容器の開発が望まれており、燃料電池自動車への車載を目的とした貯蔵容器に関しては高エネルギー効率を有し、高速充填を可能にすることが重要である。水素吸蔵材料は固体中に水素を安定化させることで貯蔵することができる材料であり、他の水素貯蔵技術に比べて体積あたりの水素貯蔵密度が潜在的に高いことが特徴である。様々な材料について、水素吸蔵量や吸放出特性が調べられているが、実应用到に近い材料として私は Mg 系材料に注目している。Mg は水素化物 MgH_2 を形成することで水素を吸蔵する材料であり、重量あたりの水素貯蔵量が 7.6 wt% と他の材料と比較して高く、安価な材料のため実用に適しているが、水素化反応及び脱水素化反応が $300\text{ }^\circ\text{C}$ 以上の高温でしか生じないためエネルギー効率が悪く、かつ吸放出に数時間程度の時間を要することも実用を妨げている。これらの原因として Mg 表面上での水素分子の解離活性が低いこと、さらに MgH_2 自身が水素原子の拡散を妨げることが挙げられる。Mg 系材料の実用化に向けては水素分子解離活性の向上と、水素原子の拡散距離を極限まで短くする必要があり、その2点を同時に満足する材料が、Mg と Pd から構成される複合ナノ粒子(Mg-Pd ナノ粒子)である。Pd は非常に高い水素分子解離活性を有しており、Mg との界面で合金相が形成されることで Pd 相から Mg 相への水素原子の拡散が促されるため、常温において迅速に水素吸蔵が可能である。さらにこれをナノ粒子化することで、水素原子の固体中の正味の拡散距離をナノ粒子の半径程度まで短くすることが可能である。

本研究では Mg-Pd ナノ粒子をガス中蒸発法で作製し、その水素吸蔵量と吸放出における水素平衡圧を調べた。さらに水素吸放出中での化学状態分析を行い、Mg-Pd ナノ粒子中のミクロスコピックな挙動とマクロスコピックな水素吸放出特性を併せて評価することで、Mg-Pd ナノ粒子の実用可能性に関して検討を行うことを目的として行った。

ガス中蒸発法は希ガス中でナノ粒子を作製する手法であり、液相法などの溶液中における還元反応によって作製されたナノ粒子に比べて分散剤や還元剤などによる表面汚染の心配がないため、ナノ粒子本来の物性評価が可能である。さらに本研究では、これまでに報告例の

ない数ナノメートル程度の小さな粒径を有した Mg-Pd ナノ粒子の作製と、ナノ粒子の物性評価研究の大多数において考慮されていない、酸化による劣化を抑制した試料の運搬及び測定手法についても新規に試みた。

第 2 章では本研究で用いた実験手法の概要を述べた。分散材等のない清浄な表面を有した金属ナノ粒子の作製手法であるガス中蒸発法とナノ粒子の酸化を抑制した試料運搬機構についてまとめた。また、化学状態のその場観察 (*in-situ* 分析) に用いた X 線吸収微細構造 (XAFS) 法、真空中での試料輸送機構を備えた X 線光電子分光法 (XPS)、ナノ粒子の粒径評価に用いた原子間力顕微鏡 (AFM) 及び透過型電子顕微鏡 (TEM)、金属ナノ粒子の水素吸放出特性評価に用いた水晶振動子微量天秤 (QCM) のそれぞれの実験手法に関して詳細に記述した。

第 3 章では水素吸蔵材料の母材である Mg ナノ粒子の酸化過程に関して述べた。Mg ナノ粒子が曝される雰囲気と時間を制御し、その大気酸化過程を XAFS 及び XPS を用いた化学状態分析から明らかにした。Mg ナノ粒子は大気に長期間曝されることで最終的に塩基性炭酸マグネシウム (BMC) を形成するがわかった。BMC は Mg バルクの大気酸化において最表面にしか形成されない化合物であり、BMC が試料全体に形成されたことは Mg ナノ粒子が膨大な比表面積を有していることを物語っている。BMC の形成過程では雰囲気中の湿度がその進行に大きく影響しており、Mg ナノ粒子の大気酸化抑制のためには大気中の水分子を如何にして Mg 表面に吸着させないかということが重要である。そのひとつの方法としてフッ素樹脂によって Mg-Pd ナノ粒子表面を被覆する処理を検討し、大気酸化を遅らせることに成功した。

第 4 章ではガス中蒸発法によって作製した Mg-Pd ナノ粒子の化学状態分析を行った結果について述べる。Mg と Pd を He ガス雰囲気下で同時に蒸発させることで、平均粒径 6 ナノメートル以下の平均粒径を有する Mg-Pd ナノ粒子の作製に成功した。立命館大学 SR センター BL-10 にナノ粒子作製装置を取り付け、大気非曝露条件下での Mg K-及び Pd L₃-edge NEXAFS 測定を行った。その結果から、Mg-Pd ナノ粒子中には金属的な Mg と Pd に加えて、Mg-Pd 合金相が形成されていることがわかった合金相の相同定は NEXAFS 分析からは行えなかったため、フッ素樹脂によって大気酸化を抑制した試料の Pd K-edge EXAFS 解析から、この合金相は Mg₆Pd であることが明らかになった。

第5章では QCM を用いた金属ナノ粒子の水素吸放出特性評価に関して述べた。QCM センサーをナノ粒子作成装置に直接取り付け、数ナノグラムの微小重量を検知可能という特性を生かして Mg-Pd ナノ粒子の水素吸蔵量の見積もりを試みた。本研究では、まず Pd 薄膜試料に関して QCM を用いた水素吸放出特性評価を行い、従来法との比較からその妥当性を確認した。その上で、Mg-Pd ナノ粒子の水素吸蔵量を評価したところ、Mg-Pd ナノ粒子が約 4.64 wt% の水素吸蔵量を有していることが明らかになった。

第6章では Mg-Pd ナノ粒子の水素吸放出サイクル特性について述べた。Mg-Pd ナノ粒子は1回目の水素吸蔵においては高い水素吸蔵量を示したが、水素ガスの排気時に質量の減少が確認されず、当然ながら2回目以降の水素吸蔵は確認されなかった。この水素吸放出のサイクル劣化の原因を明らかにするために、Mg-Pd ナノ粒子の水素吸放出に関する *in-situ* Pd K- and L₃-edges XAFS 分析を行った。Pd L₃-edge NEXAFS の結果から Mg-Pd 合金相が水素吸放出に際して相分離し、金属 Pd 相の割合が増加することが示唆された。また、Pd K-edge EXAFS 解析の結果から、水素吸蔵前において Mg-Pd ナノ粒子中には多数の金属 Pd クラスタが存在しているが、水素吸放出によって Pd クラスタに加わる弾性歪みの緩和が見られた。以上の結果を総合すると、Mg-Pd ナノ粒子表面において水素分子が解離し、原子状水素がナノ粒子中に拡散する際に Mg の水素化が生じるが、その後 Mg₆Pd 中の Mg も水素化されてしまうため、Mg₆Pd の相分離が生じたと考えられる。Mg-Pd 合金相が存在しなければ、材料中における水素の拡散率も低下してしまい、材料表面における Pd クラスタの占める割合も少ないことあいまって、脱水素化が生じなかったと考えられる。

これまでの結果から、Mg-Pd 系の合金相が水素吸放出に対して不安定なため、そのままの水素吸蔵材料への応用は難しいことが明らかになった。しかし、ナノ粒子化によって材料中のすべての Mg 原子が水素化したことが示され、Mg のナノ粒子化の利点は大きいと考えている。今後の展望として、Ni などの Mg とより安定な合金相を形成する金属を用いることで、水素吸放出サイクル耐性を高めることができるという開発指針が得られ、金属ナノ粒子が水素吸蔵材料に十分応用可能であると考えている。

謝辞

本論文を完成させるにあたり、直接ご指導をいただきました名古屋大学エコトピア科学研究所環境システムリサイクル科学研究部門の八木伸也教授には 5 年間という長きにわたり大変お世話になりました。研究生活全般にわたり、厳しくも厚く、そして熱くご指導してくださいました。実験に対して豊富なアイデアを盛り込むことで独自の研究を築き上げる姿勢は、私自身のこれからの研究におけるお手本とさせていただきます。また、研究内容だけに留まらず、発表におけるテクニックなど今後の研究生活で役立つ沢山のことも学ぶことができました。ここに深く感謝申し上げます。

同研究室の吉田朋子准教授には研究内容の討論や発表練習の際に有用なご意見をいただきました。また、名古屋大学大学院工学研究科量子工学専攻の曾田一雄教授、加藤政彦助教には、研究や論文に関しての貴重なご意見をいただき大変参考になりました。以上、この場を借りてお礼申し上げます。

本研究で放射光利用実験を行うにあたり、立命館大学 SR センターのスタッフの方々には実験に関して多大な協力及び助言を授かりました。特に太田俊明先生には実験の機会を与えてくださっただけでなく、私の研究に関してもアドバイスをしてくだり大変感謝申し上げます。また、中西康次博士には XAFS 実験に関して丁寧にご指導下ただけでなく、様々な面で助けていただきました。誠にありがとうございました。

研究や実験に関する討論から普段の何気ない会話まで、共に学んできた研究室のメンバーである倉地克弥氏、塚田千恵氏、水谷剛士氏、新美悟志氏、小森勝之氏、藤本大志氏、山本直人氏、山本宗昭氏、中野優治氏、見須悠平氏、校條洋輔氏に深く感謝いたします。特に同じ研究グループで苦楽を共にした倉地氏、塚田氏、水谷氏、藤本氏、校條氏には実験作業やデータ整理などで様々なご協力をいただきました。お礼を申し上げると共に、彼らの今後の更なる活躍に期待しております。

博士課程後期課程の 3 年間、日本学術振興会の特別研究員 (DC1) として活動させていただきました。研究費を補助していただくことで大幅な研究のステップアップを図ることができ、研究活動に専念することができました。この場を借りてお礼を申し上げます。

す。

この研究生活で一つの大目標に向かって様々な実験テーマを創出し、そしてまとめ上げるという研究の醍醐味を味わうことができました。この貴重な経験は私の今後の人生において大きな糧となるに違いありません。5年間という長きにわたって、このような研究を続けて来られたのは周りの方々の励ましによるものであり、ここに感謝いたします。また、研究に疲れたときに、両親、兄弟、さらには気分転換に付き合っていたいた空手道部の皆さんや友人たちに支えられたのは言うまでもありません。この場を借りて感謝の意を表します。

ありがとうございました。

2013年 1月 小川 智史

研究業績

1. 本研究に関わる学術論文

- 1) S. Ogawa, H. Niwa, T. Nomoto and S. Yagi,
“Fabrication and characterization of magnesium nanoparticle by gas evaporation method”,
e-Journal of Surface Science and Nanotechnology **8**, pp.246-249 (2010).
- 2) 小川智史, 丹羽悠登, 中西康次, 太田俊明, 八木伸也,
「大気酸化した Mg ナノ粒子の NEXAFS 分析」,
電気学会論文誌C **130**, No. 10, pp.1746-1750 (2010).
- 3) S. Ogawa, H. Niwa, K. Nakanishi, T. Ohta and S. Yagi,
“Influence of CO₂ and H₂O on Air Oxidation of Mg Nanoparticles Studied by NEXAFS”,
Journal of Surface Analysis **17**, No.3, pp. 319-323 (2011).
- 4) S. Ogawa, S. Murakami, K. Shirai, K. Nakanishi, C. Tsukada, T. Ohta and S. Yagi,
“Size Dependence of Air Oxidation for Mg Nanoparticle” *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **9**,
pp.315-321 (2011).
- 5) S. Ogawa, T. Mizutani, M. Ogawa, C. Yogi, T. Ohta, T. Yoshida, S. Yagi
"IN-SITU MG K- AND PD L₃-EDGES NEXAFS INVESTIGATION OF MG-PD
NANOPARTICLES", *Confer. Proc. NANOCON 2012*, ISBN 978-80-87294-32-1, 274-279
(2012).
- 6) S. Ogawa, S. Murakami, K. Shirai, K. Nakanishi, T. Ohta and S. Yagi,
“NEXAFS Study of Air Oxidation for Mg Nanoparticle Thin Film”, *Journal of Physics:
Conference Series* **417**, 012065 (2013).

2. 本研究に関わる国際学会における発表

- 1) S. Ogawa, H. Niwa, K. Nakanishi, T. Ohta and S. Yagi,
“Fabrication and Characterization of Magnesium Nanoparticle by Gas Evaporation Method”,
ALC’09 (7th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials
and Devices ’09), 6-11 Dec. 2009, Maui, Hawaii, USA.
- 2) S. Ogawa, H. Niwa, G. Kutluk, K. Nakanishi, T. Ohta and S. Yagi,
“Poisoning Reaction of Hydrogen Storage Material Studied by NEXAFS”,
The 14th Hiroshima International Symposium on Synchrotron Radiation, 4-5 Mar. 2010,
Hiroshima, Japan.
- 3) S. Ogawa, H. Niwa, K. Nakanishi, T. Ohta and S. Yagi,
“Influence of CO₂ and H₂O on Air Oxidation of Mg Nanoparticles Studied by NEXAFS”,
PSA-10 (5th International Symposium on Practical Surface Analysis), 3-7 Oct. 2010,
Gyeongju, Korea.
- 4) S. Ogawa, H. Niwa, S. Murakami, K. Shirai, K. Nakanishi, T. Ohta and S. Yagi,
“Air Oxidation Reaction of Hydrogen Storage Material Studied by NEXAFS”,
The 15th Hiroshima International Symposium on Synchrotron Radiation, 3-4 Mar. 2011,
Hiroshima, Japan.
- 5) S. Ogawa, S. Murakami, K. Shirai, K. Nakanishi, T. Ohta and S. Yagi,
“Size Dependence of Air Oxidation for Mg Nanoparticle”
ALC’11 (8th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials
and Devices ’11), 22-27 May 2011, Seoul, Korea.
- 6) S. Ogawa, S. Murakami, K. Shirai, K. Nakanishi, T. Ohta, S. Yagi,
“NEXAFS Study of Air Oxidation for Mg nanoparticle Thin Film”
ICTF-15 (15th International Conference on Thin Films, 2011), 8-11 Nov. 2011, Kyoto, Japan.
- 7) S. Ogawa, T. Mizutani, M. Ogawa, C. Yogi, T. Ohta, T. Yoshida, S. Yagi,
“IN-SITU MG K- AND PD L₃-EDGES NEXAFS INVESTIGATION OF MG-PD
NANOPARTICLES”
NANOCON 2012, 23-25 Oct. 2012, Brno, Czech Republic, EU.

- 8) S. Ogawa, T. Fujimoto, T. Mizutani, M. Ogawa, C. Yogi, K. Kato, T. Ohta, T. Yoshida and S. Yagi,

“XAFS and XPS study of hydro-/dehydrogenation reaction of Mg-Pd NPs”, ALC’13 (9th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices ’13), 2-6 Dec. 2013, Kona, Hawaii, USA.

3. 本研究に関わる国内学会における発表

- 1) 小川智史, 丹羽悠登, 野本豊和, 八木伸也,
『金属ナノ粒子によって構成された水素吸蔵材料の XAFS 分析』
第 12 回 XAFS 討論会, 2009 年 9 月 14~16 日, 青森.
- 2) 小川智史, 丹羽悠登, 野本豊和, 八木伸也, 中西康次, 太田俊明,
『Mg ナノ粒子の作製及びその大気酸化による影響の XAFS 分析』
第 23 回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム, 2010 年 1 月 6~9 日, 姫路.
- 3) 小川智史, 丹羽悠登, 八木伸也,
『Mg ナノ粒子の大気環境から受ける影響の化学状態分析』
ナノテクノロジー放射光利用研究の最前線 2009, 2010 年 5 月 7 日, 立命館大学.
- 4) 小川智史, 丹羽悠登, 八木伸也,
『大気成分による Mg ナノ粒子の酸化反応』
立命館大学 SR センター研究成果報告会, 2010 年 6 月 12 日, 立命館大学.
- 5) 小川智史, 中西康次, 丹羽悠登, 村上峻介, 太田俊明, 八木伸也,
『Mg K 吸収端を用いた Mg ナノ粒子の大気酸化過程分析』
第 13 回 XAFS 討論会, 2010 年 9 月 4~6 日, 立命館大学.
- 6) 小川智史, 丹羽悠登, 村上峻介, 中西康次, 太田俊明, 八木伸也,
『Mg ナノ粒子における大気酸化反応の NEXAFS 分析』
第 24 回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム, 2011 年 1 月 7~10 日, 筑波.

- 7) 小川智史, 村上峻介, 白井謙, 中西康次, 太田俊明, 八木伸也,
『大気酸化を抑制した Mg ナノ粒子の NEXAFS 分析』
第 14 回 XAFS 討論会, 2011 年 9 月 9~11 日, 岡崎カンファレンスセンター.
- 8) 小川智史, 村上峻介, 白井謙, 中西康次, 太田俊明, 八木伸也,
『Mg ナノ粒子における大気酸化課程の分光学的手法による分析』
ナノテクノロジー放射光利用研究の最前線 2010/2011, 2011 年 12 月 20 日, 品川ホテル.
- 9) 小川智史, 丹羽悠登, 村上峻介, 中西康次, 太田俊明, 八木伸也,
『大気非曝露条件下における Mg ナノ粒子の XAFS 測定』
第 25 回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム, 2012 年 1 月 6~9 日,
鳥栖.
- 10) 小川智史, 小川雅裕, 与儀千尋, 中西康次, 太田俊明, 八木伸也,
『Mg K-及び Pd L3-edge NEXAFS による Mg-Pd ナノ粒子の化学状態分析』
第 15 回 XAFS 討論会, 2012 年 9 月 10~12 日, 白兔会館, 鳥取市.
- 11) 小川智史, 水谷剛士, 与儀千尋, 太田俊明, 吉田朋子, 八木伸也
『XAFS 及び XPS による Mg-Pd ナノ粒子の化学状態分析』
第 48 回 X 線分析討論会, 2012 年 10 月 31 日~11 月 2 日, 名古屋大学.
- 12) 小川智史, 白井謙, 水谷剛士, 藤本大志, 与儀千尋, 太田俊明, 中西康次, 吉田朋子, 八木伸也,
『分光学的手法による Mg-Pd ナノ粒子の水素吸放出サイクル特性研究』
日本原子力学会中部支部 第 44 回研究発表会, 2012 年 12 月 13~14 日, 名古屋大学.
- 13) 小川智史, 水谷剛士, 小川雅裕, 与儀千尋, 中西康次, 太田俊明, 吉田朋子, 八木伸也,
『Mg K 及び Pd L3 吸収端 NEXAFS による Mg-Pd ナノ粒子の化学状態分析』
第 26 回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム, 2013 年 1 月 12~14 日, 名古屋大学.

- 14) 小川 智史, 山中 恵介, 与儀 千尋, 太田 俊明, 吉田 朋子, 八木 伸也,
『Mg ナノ粒子における大気酸化反応の C and O K-edges NEXAFS 分析』
立命館大学 SR センター研究成果報告会, 2013 年 6 月 15 日, 立命館大学.
- 15) 小川 智史, 水谷 剛士, 小川 雅裕, 与儀 千尋, 太田 俊明, 吉田 朋子, 八木 伸也,
『*In-situ* Mg K- and Pd L₃-edges NEXAFS による Mg-Pd ナノ粒子の化学状態分析』
立命館大学 SR センター研究成果報告会, 2013 年 6 月 15 日, 立命館大学.

4. 本研究に関わる招待講演

- 1) 小川智史, 村上峻介, 白井謙, 中西康次, 太田俊明, 八木伸也,
『BL-10 軟 X 線 XAFS ビームラインの現状と利用～Mg ナノ粒子における大気酸化過程の XAFS 分析～』
立命館大学 SR センター研究成果報告会, 2011 年 6 月 11 日, 立命館大学.
- 2) 小川智史, 村上峻介, 白井謙, 中西康次, 太田俊明, 八木伸也,
『BL-10 水素吸蔵 Mg ナノ粒子の *in-situ* XAFS 分析』
立命館大学 SR センター研究成果報告会, 2012 年 6 月 9 日, 立命館大学.

5. 受賞歴等

- 1) 小川智史, 中西康次, 丹羽悠登, 村上峻介, 太田俊明, 八木伸也,
『学生奨励賞』受賞, 2010 年 9 月 5 日, 日本 XAFS 研究会,
受賞理由: 『Mg K 吸収端を用いた Mg ナノ粒子の大気酸化過程分析』
- 2) S. Ogawa, T. Fujimoto, T. Mizutani, M. Ogawa, C. Yogi, K. Kato, T. Ohta, T. Yoshida and
S. Yagi,
Student Award, ALC'13, 2-6 Dec. 2013, Kona, Hawaii, USA.
“XAFS and XPS study of hydro-/dehydrogenation reaction of Mg-Pd NPs”,