

(様式第5号)

XAFS 法による Ni-Pd ナノ粒子の Pd 状態解析 Palladium local structure analysis of Ni-Pd nanoparticle by XAFS

吉岡 聡, 山本知一, 岩本恭平
Satoru Yoshioka, Tomokazu Yamamoto, Kyouhei Iwamoto

九州大学 工学研究院
Faculty of Engineering Kyushu University

- ※1 先端創生利用(長期タイプ、長期トライアルユース)課題は、実施課題名の末尾に期を表す(I)、(II)、(III)を追記して下さい。
- ※2 利用情報の開示が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後二年以内に研究成果公開(論文(査読付)の発表又は研究センターの研究成果公報で公表)が必要です。(トライアルユースを除く)

1. 概要 (注: 結論を含めて下さい)

Ni-Pd 系合金ナノ粒子の Pd 局所構造を明らかにすることを目的に、Pd-K 吸収端 X 線吸収端微細構造(XAFS)を測定した。吸収端近傍 XANES では、ナノ粒子からも標準 Pd 金属試料に似た形状のスペクトルが得られたが、Pd 濃度によって違いが認められた。さらに後方領域 EXAFS から得られた動径分布関数では、Pd 濃度の減少に伴って第一近接原子との結合長に減少がみられた。これらの結果は、XRD の傾向とよい対応を示し、Ni との固溶・合金化を支持する。

(English)

The local structures of Ni-Pd nano-particles (NP) were investigated by Pd K-edge XAFS. With decreasing of Pd concentration, the bond lengths between Pd and their first nearest neighbor atoms were decreased. It is consistent with the results of XRD and shows that NP forms solid solution alloy of Ni-Pd.

2. 背景と目的

近年、金属をナノメートルオーダーまでサイズを減少させると、物理的・化学的な性質が劇的に変わることが知られ始め、金属の性質を支配する結晶粒や組織を制御する金属組織学が再び注目を浴びている。組織学、基礎物性の観点のみならず、例えば、水素が固体中に侵入し結晶構造や組織を変化させ材料特性が向上することに基づいたプロセス機能への展開など、応用面でも注目が集まっている。このような背景の中、本申請者らの共同研究者であり、測定試料の作製者である北川宏教授(京都大学)グループは、バルク状態では相分離する金属元素の組み合わせ、非平衡合成、ナノサイズ化、水素プロセス法などの手法により、原子レベルで固溶化させる研究を世界に先駆けて実施してきている。本課題で測定対象とする Ni-Pd 系はバルクでは全率固溶系であるが、液相還元法によるナノ粒子合成においては酸化還元電位が大きく異なることから、均質な固溶体ナノ粒子を合成することは難しく、コアシェル構造となりやすいことが知られている。今回、北川グループが作製した方法では、ナノレベルでの固溶が示唆されている。さらに本試料は、バルク Ni や Pd に比して水素吸蔵能に優れることが明らかとなっており、新たな機能材料創出になると期待されている。そのように物性を背景とした応用研究が既に展開されつつある一方で、その固溶状態、電子状態は十分には明らかになっていない。このような微細構造の解明が本系には早急に望まれる。そこで本課題では、Ni-Pd ナノ粒子中の Pd の局所構造を明らかにするために、Pd-K 吸収端 XAFS を測定した。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

3.1 試料

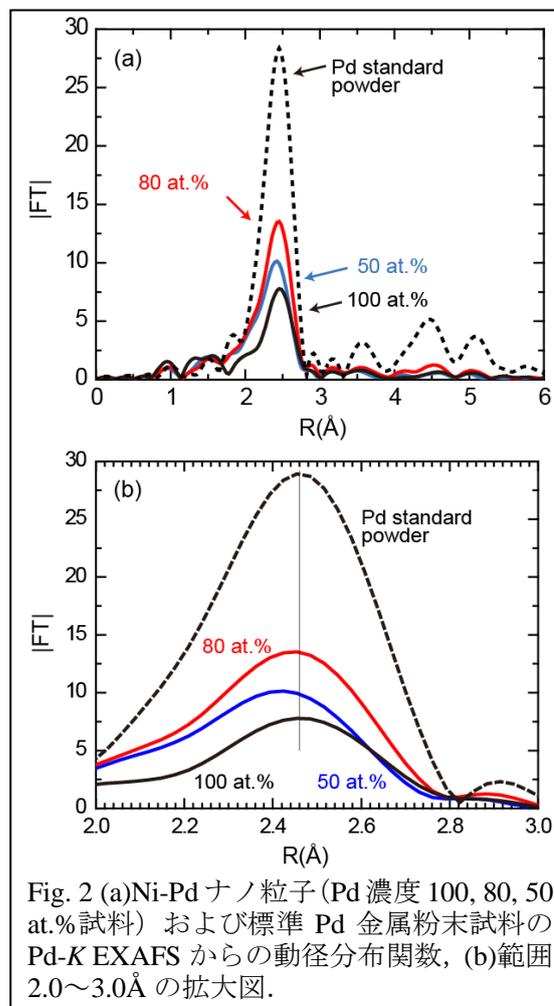
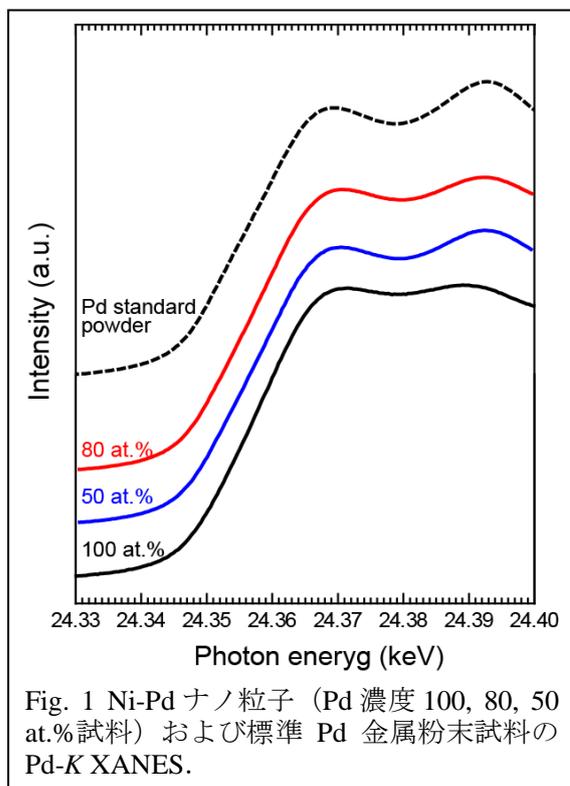
Ni-Pdナノ粒子は化学還元法によりPd濃度100, 80, 50 at.%の試料をそれぞれ作製した。

3.2 分析

Pd-K 端 (24350 eV \sim) XAFS は, SAGA-LS の 7T ウィグラービームライン BL07 において Si(220) 二結晶分光器で単色化し測定した. すべての実験は, イオンチャンバーを用いた透過法で計測し, 室温, 大気中で行った.

4. 実験結果と考察

Pd-K 端 XANES の測定結果を図 2 に示す. 参照試料として Pd 金属から得られたスペクトルも合わせて示す. ナノ粒子いずれの Pd 濃度試料においても標準 Pd 金属にみられる特徴的な 2 つのピークが存在するが, その強度比やピーク間凸部の勾配は組成比によって異なっている. これらの試料の EXAFS をフーリエ変換して得られた動径分布関数を図 2 に示す. どのナノ粒子試料からも標準 Pd 金属試料と同様に 2.5 Å 付近の第一近接原子のピークのみが存在する. 図 2 (b) に示す第一近接原子ピーク付近の拡大図から, 標準 Pd 金属のピーク位置と比較して, Pd 濃度 100 at.% ナノ粒子では同じ位置に存在し, 80 at.% 試料では 0.02 Å 程度, 50 at.% では 0.04 Å 程度小さくなっていることが分かる. このような Pd 濃度の減少 (Ni 濃度の上昇) に伴い, 第一近接原子間の距離が減少することは, XRD 実験から得られている格子定数減少の傾向ともよい一致を示し, Pd に比べ原子サイズの小さい Ni の固溶, 合金化を支持する結果である.



5. 今後の課題

EXAFS データの詳細な解析を行う。

6. 参考文献

7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

8. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3)

合金ナノ粒子 XAFS

9. 研究成果公開について (注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消して下さい。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入して下さい(2012年度実施課題は2014年度末が期限となります。))

① 論文(査読付)発表の報告

(報告時期： 2013年 10月)

② 研究成果公報の原稿提出

(提出時期： 年 月)