



液中プラズマ法で作製した Mg-Ni ナノ粒子の Ni K-edge XAFS 分析

小川智史¹, 八木伸也^{1,2}

1 名古屋大学大学院工学研究科エネルギー理工学専攻, 2 名古屋大学未来材料・システム研究所

キーワード : Mg-Ni ナノ粒子, 水素吸蔵材料, 液中プラズマ法

1. 測定実施日

2017年3月1日 BL11S2 (2シフト)

2. 概要

水素吸蔵材料への応用を目指して、Mg と Ni との複合ナノ粒子を作製し、その化学状態分析を Ni K-edge XAFS 測定によって行った。NEXAFS 測定の結果から、液中プラズマ法によって作製した Mg-Ni ナノ粒子中の Ni は大気酸化せず、金属状態を維持していることが分かった。EXAFS 振動からは量子サイズ効果によるものと考えられるバルク状態との差異が見られた。Ni の第一配位原子の結合距離はバルク状態のそれと変わらないが、第二配位以降の Ni 原子はバルクに比べて結合距離が伸長していることが明らかとなった。

3. 背景と研究目的

Mg は 7.6 wt% の水素吸蔵量を示し、軽量かつ安価なこともあいまって水素吸蔵材料の母材として注目されている。その実用に当たっては Mg の水素化反応に 300 °C 以上の高温条件を要することが問題となっており、遷移金属との合金化による反応温度低下に関する研究が長年にわたって行なわれてきた^[1]。Mg に Ni を加えた Mg-Ni 合金の場合、Mg に比べて 50 °C 程度反応温度が低くなるが、依然として実用には程遠く、更なる工夫が求められる。Wagemans らは Mg のナノ粒子化によって Mg 及び MgH₂ の双方が熱的に不安定化することを第一原理計算から予測した^[2]。これは水素化反応と脱水素化反応におけるエンタルピー変化の低下を示唆するものだが、表面積の増加や水素拡散距離を短くすることなどの観点からも Mg のナノ粒子化は有用であると考えられる。本研究では、Mg をナノ粒子化し、さらに Ni を加えた Mg-Ni ナノ粒子を作製する。Mg と Ni は金属間化合物を形成し、特に Mg₂Ni はよく知られた水素吸蔵材料である。Mg-Ni ナノ粒子を液中プラズマ法によって作製し、その化学状態及び局所構造分析を Ni K 吸収端 XAFS 分析によって行った。

4. 実験内容

Mg-Ni ナノ粒子は液中プラズマ法^[3]によって作製した。ベンゼン溶媒中に対向した Mg と Ni の電極に 16 kHz、1.2 kV の高周波パルス電圧を印加することで生じる液中プラズマを用いてナノ粒子試料を作製した。Ni K-edge NEXAFS 測定はあいち SR BL11S2 で行った。測定モードは透過法を用い、ポリエチレン製のビニールバッグ中に粉末試料を入れて測定を行なった。

5. 結果および考察

Fig. 1 に Mg-Ni ナノ粒子の Ni K-edge NEXAFS スペクトルを示す。標準試料である Ni 箔のスペクトルと比較すると吸収端のシフトは認められないが、8350~8360 eV の構造が不明瞭になっている。吸収端のシフトが見られなかったことから、Mg-Ni ナノ粒子中の Ni 原子の大部分は酸化していないことが分かる。Mg と金属間化合物を形成することによっても吸収端が低エネルギー側にシフトすることから、Mg との合金化による影響も小さい。Mg-Ni ナノ粒子のスペクトル中への酸化や合金化の寄与が小

さいとすると、Ni 箔のスペクトルに比べてピーク構造が不明瞭な点は量子サイズ効果による電子状態変化にその起源を求めることができるかもしれない。量子サイズ効果による影響は電子バンドの離散化や格子収縮などがあり、電子的にも結晶構造的にも変化が現れる。Fig. 2 に示す EXAFS 振動にもその影響が見受けられる。この EXAFS 振動は XAFS スペクトルから抽出された振動に k^2 の重みをかけたものである。Ni 箔と比較すると、振幅の強度が大幅に減少していることがはっきりと分かる。これはナノ粒子の特徴である表面原子数割合の著しい増加、すなわち隣接原子数の減少で説明できる。振幅の減少と同時に振動周期がわずかに変化していることがわかり、結合距離の変化が予想される。この EXAFS 振動をフーリエ変換して得られる動径分布関数を Fig. 3 に示す。第一配位の結合距離は変化していないが、第二配位以降で結合距離が伸長しており、ナノ粒子化に伴うと考えられる結合距離の変化が明らかとなった。

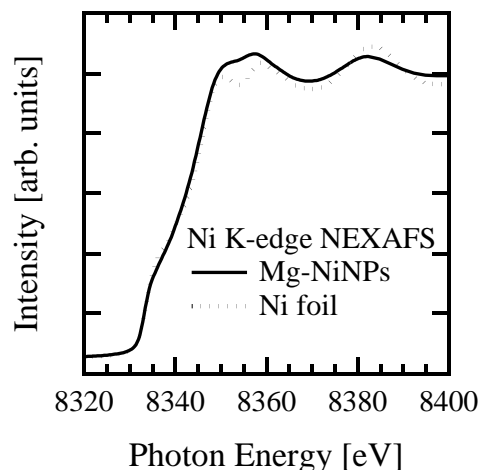


Fig. 1 Ni K-edge NEXAFS spectrum of the Mg-Ni NPs fabricated by the solution plasma process.

6. 今後の課題

本研究から Ni などの比較的表面活性の高い金属表面は有機溶媒を用いた液中プラズマ法で炭素によって被覆され、大気酸化から保護されることが明らかとなった。さらに、XAFS スペクトルに見られる量子サイズ効果も大変興味深い。今後は Mg-Ni ナノ粒子中の Mg の大気酸化抑制を検討していくと共に、遷移金属ナノ粒子の量子サイズ効果に関して調べていく。

5. 参考文献

1. I. P. Jain, C. Lal and A. Jain, *Int. J. Hydro. Ener.* **35**, 5133-5144 (2010).
2. 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**, 16675 (2005).
3. N. Saito, J. Hieda and O. Takai, *Thin Solid Films* **518**, 912-917 (2009).

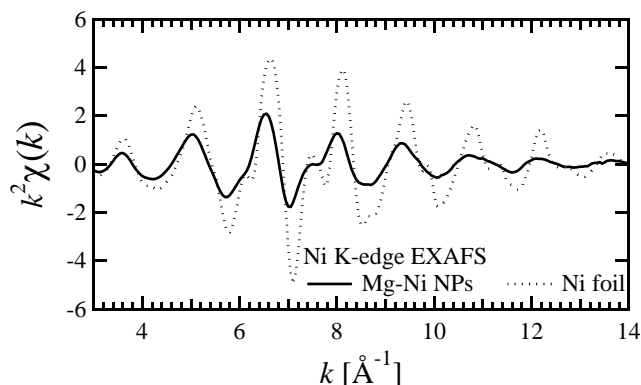


Fig. 2 Ni K-edge EXAFS oscillation of the Mg-Ni NPs.

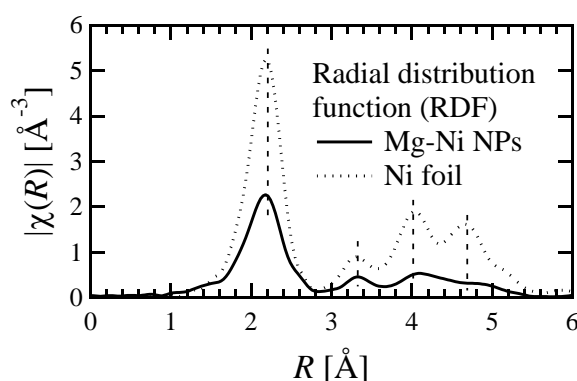


Fig. 3 Radial distribution function (RDF) of the Mg-Ni NPs.