



液中プラズマ法で作製した Mg-Ni ナノ粒子の Mg 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2月22日 BL1N2 (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 または Mn などの遷移金属との複合ナノ粒子を作製し、その化学状態分析を Mg K-edge NEXAFS 測定によって行った。液中プラズマ法によって作製した Mg-Ni ナノ粒子中の Mg は大気酸化によって炭酸塩を形成していることがわかった。ガス中蒸発法で作製した Mg-Mn ナノ粒子は大気非曝露条件下での試料輸送を行ったことで、大気酸化の影響は完全ではないにしろ抑えられた。また、Mg-Mn ナノ粒子の Mg K-edge EXAFS 測定を行った。通常、軟 X 線領域の EXAFS 測定は困難な点が多いが、あいち SR BL1N2 においては解析に十分な EXAFS スペクトルを取得することができた。

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 ナノ粒子の表面活性の向上のために Ni または Mn を加えた Mg-Ni ナノ粒子および Mg-Mn ナノ粒子を作製し、その化学状態及び局所構造分析を Mg 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。試料は粉末状であるため、Mg K-edge XAFS 測定の際には In 基板にナノ粒子試料を埋め込むようにして XAFS 測定用試料とした。Mg-Mn ナノ粒子試料は、He ガスを用いたガス中蒸発法で作製した^[4]。9 kPa の He ガス雰囲気下で Mg と Mn を同時蒸発させることによって形成される Mg-Mn ナノ粒子を Cu 基板上に固着させた。作製した Mg-Mn ナノ粒子は、あいち SR から貸与のトランスファーベッセル中に真空中で格納することで、大気に曝すことなく BL1N2 末端装置に運搬し XAFS 測定を行った。

Mg K-edge NEXAFS 測定は、あいち SR BL1N2 で行った。シリコンドリフト検出器 (SDD) を用いた部分蛍光 X 線収量法 (PFY) と、試料電流による全電子収量法 (TEY) を同時に用いて XAFS スペクトルを取得した。

5. 結果および考察

Fig. 1 に、PFY によって得られた Mg-Ni ナノ粒子の NEXAFS スペクトルを示す。金属 Mg 由来の肩構造が 1304 eV 付近に見られるが、その強度はエッジジャンプに比べて小さく、大部分は MgCO_3 や $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ などの炭酸塩由来の構造に占められている^[4]。Mg-Ni ナノ粒子の X 線回折測定では、グラファイトカーボンのブロードな回折線に加えて金属 Mg 由来の回折線が確認されたが、炭酸塩の存在は確認されなかった。透過型電子顕微鏡観察では、5 nm 以下の極微細なナノ粒子しか確認されなかった。これらの結果から、Mg-Ni ナノ粒子試料は、Mg-Ni ナノ粒子とグラファイトカーボン粒子で構成された粗大な二次粒子を形成していると考えられる。二次粒子内部のグラファイトカーボン粒子に十分覆われた Mg-Ni ナノ粒子は大気酸化を免れるが、PFY の検出深さ以内の表層近傍の Mg-Ni ナノ粒子は大気酸化され、炭酸塩を形成すると考えられる。

Fig. 2 に、TEY で得られた Mg-Mn ナノ粒子の NEXAFS スペクトルを示す。この試料は、大気非曝露条件下での試料輸送を行なったため、1304 eV 付近に金属 Mg 由来の肩構造がはっきりと見られる。しかし、同時に炭酸塩由来の構造も見られることから、大気への曝露を避けたとしても雰囲気中に残留した空気成分による影響は避けきれないことが見て取れる。EXAFS 領域まで含めた Mg-Mn ナノ粒子の XAFS スペクトルを Fig. 3 に示す。広範なエネルギー範囲で歪みのないきれいなスペクトルが計測できていることが良く分かり、このスペクトルに対して k^2 の重みをかけて抽出した EXAFS 振動からも同様のことがいえる。11 \AA^{-1} までの範囲をフーリエ変換することで得られた動径分布関数を Fig. 4 に示す。試料中に含まれる炭酸塩の影響により、様々な結合からの散乱の寄与によってピークが判然としないが、1.7 \AA 付近に第 1 配位の Mg-O の結合が見えており、2.8 \AA 付近に第 2 配位の Mg-Mg 結合が見て取れる。少なくとも本研究で用いたナノ粒子薄膜のような、電気的な良導性を有し、かつ空間的に均質な試料の場合は、Mg K-edge EXAFS 測定が可能と考えられる。

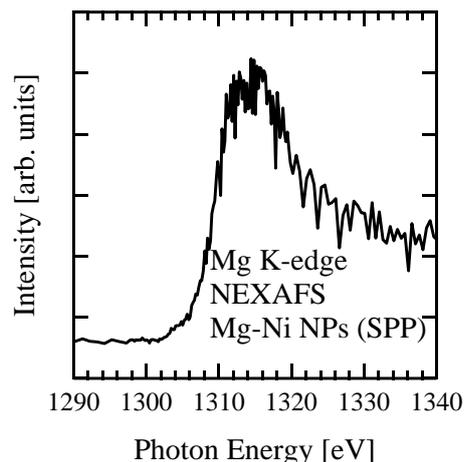


Fig. 1 Mg K-edge NEXAFS spectrum of Mg-Ni NPs fabricated by solution plasma process.

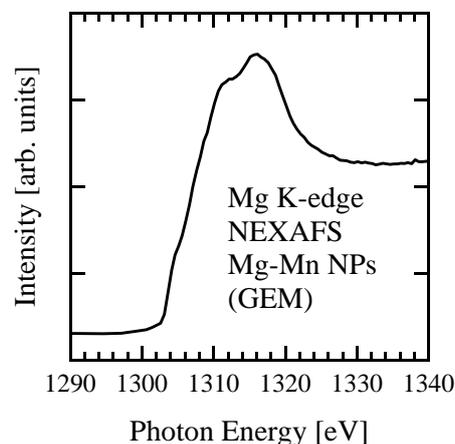


Fig. 2 Mg K-edge NEXAFS spectrum of Mg-Mn NPs fabricated by gas evaporation method (GEM).

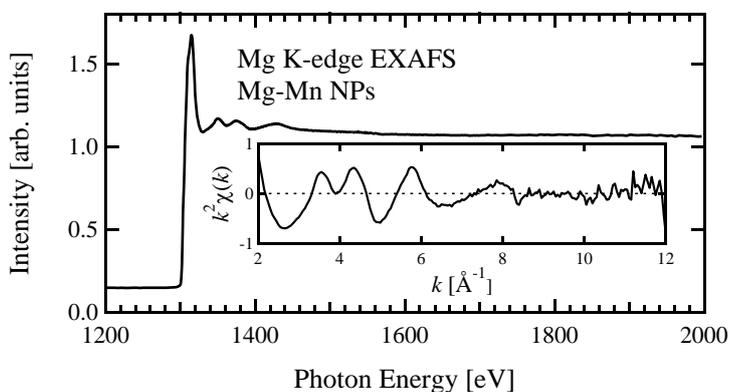


Fig. 3 Mg K-edge XAFS and EXAFS oscillation of Mg-Mn NPs fabricated by gas evaporation method.

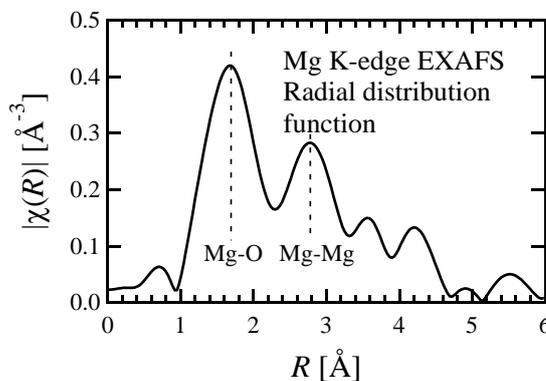


Fig. 4 Radial distribution function (RDF) of Mg-Mn NPs.

6. 今後の課題

今後は、Mg-Ni ナノ粒子および Mg-Mn ナノ粒子の試料輸送手法を再検討し、大気酸化による影響を可能な限り排した後に Mg K-edge EXAFS 分析によって局所構造分析を行う。

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).
4. S. Ogawa, H. Suzuki, C. Tsukada, T. Yoshida and S. Yagi, *e-J.Surf. Sci. Nanotech.* **14**, 150-153 (2016).