

C, O K-edge XAFS 法を用いた Mg ナノ粒子における大気酸化過程の解明

C and O K-edge XAFS analysis for the air oxidation of the Mg nanoparticles

小川 智史^a, 山中 恵介^b, 与儀 千尋^b, 太田 俊明^b, 吉田 朋子^c, 八木 伸也^c

Satoshi Ogawa^a, Keisuke Yamanaka^b, Chihiro Yogi^b, Toshiaki Ohta^b, Tomoko Yoshida^c, Shinya Yagi^c

^a名古屋大学大学院工学研究科量子工学専攻, ^b立命館大学 SR センター,

^c名古屋大学エコトピア科学研究所

^aGraduate School of Engineering, Nagoya University, ^bThe SR Center, Ritsumeikan University,

^cEcoTopia Science Institute, Nagoya University

ガス中蒸発法によって作製した Mg ナノ粒子の大気酸化過程における表面吸着分子を C 及び O K 吸収端近傍 X 線吸収微細構造 (NEXAFS) 法によって調べた。大気曝露によって Mg ナノ粒子表面上では C=C、C=O、-C-OH、-COOH が吸着し、同時に塩基性炭酸マグネシウム (BMC) が生成されることが分かった。さらに、-COOH の吸着、BMC の生成反応においては雰囲気中の水分子が関与していることが明らかとなった。

We have investigated the adsorbates on the Mg nanoparticle surfaces exposed to the air by means of near C and O K-edges X-ray absorption fine structure (NEXAFS) method. The adsorbates composed of C=C, C=O, -C-OH or -COOH have been found on the Mg nanoparticle surfaces exposed to the air. Simultaneously, the basic magnesium carbonate (BMC) has been formed as result of the air oxidation of Mg. Furthermore, the water molecules in the air have progressed both the adsorption reaction of -COOH and the formation of BMC.

Keywords: Mg nanoparticle, C and O K-edge NEXAFS, air oxidation

背景と研究目的: 近年、省エネルギーの観点から水素をキャリアとしたエネルギーシステムが提案されており、水素の安定かつ安全な輸送と貯蔵には軽量な水素貯蔵材料の開発が不可欠である。マグネシウム (Mg) は数多の水素貯蔵材料の中でも比較的軽量かつ安価な金属であり、水素と反応して Mg 水素化物 (MgH₂) が生成されることで 7.6 wt% の水素を貯蔵することが可能である。しかし、

その実用に向けては Mg の水素化・脱水素化反応を 100 °C 以下の温度領域で実現する必要がある。これに関して、数 nm 程度の粒径を有した Mg ナノ粒子の水素化・脱水素化が 200 °C で生じることが報告された [1, 2]。我々はこれまでにガス中蒸発法による Mg ナノ粒子の作製に成功しており、Mg ナノ粒子の大気中における酸化 (大気酸化) 反応について、Mg K 吸収端近傍 X 線吸収微細構造 (Mg K-edge NEXAFS) によって調べてきた [3-5]。本研究

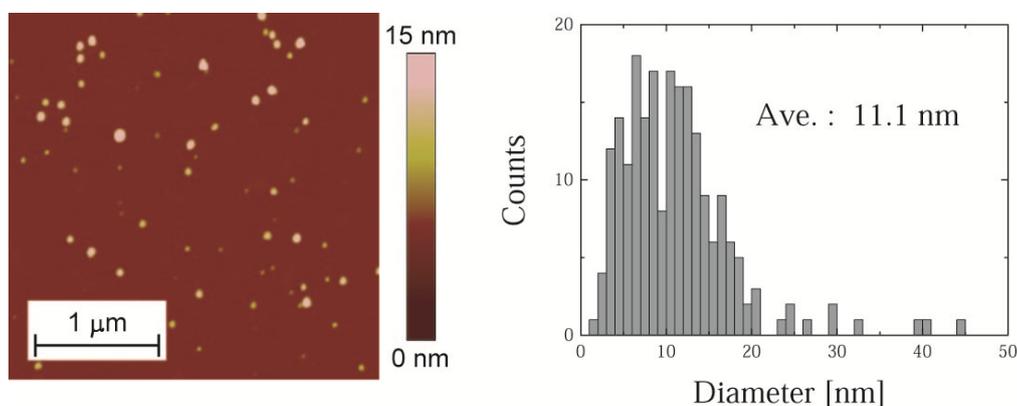


Fig. 1. AFM image and the size distribution of the Mg nanoparticles.

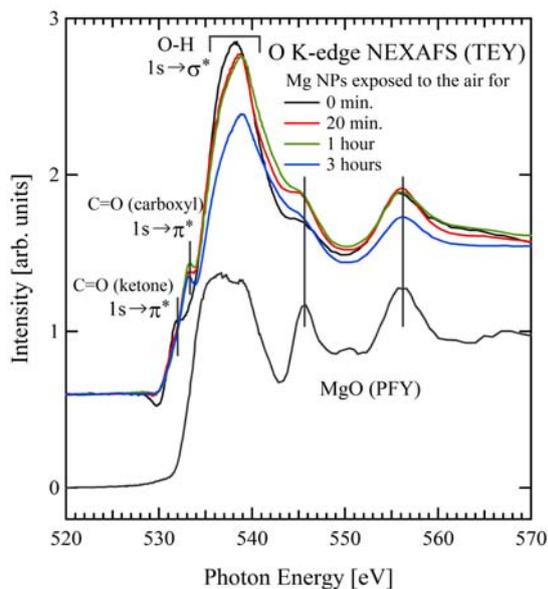


Fig. 2. O K-edge NEXAFS spectra for the Mg nanoparticles exposed to the air.

では、Mgナノ粒子の大気酸化反応における表面吸着分子をC and O K-edge NEXAFS法によって明らかにしたため、その結果について報告する。

実験： Mgナノ粒子はHeを用いたガス中蒸発法[6, 7]で作製した。9.3 kPaのHe雰囲気下においてMgを蒸発させることでMgナノ粒子を作製し、それをSi単結晶基板及びNi多結晶基板上にそれぞれ固着させた。Si単結晶基板上に固着したMgナノ粒子に対して原子間力顕微鏡 (AFM) 観察を行い、AFM像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(Fig. 1)。その結果、Mgナノ粒子の平均粒径は11.1 nmであった。

Ni多結晶基板上に固着したMgナノ粒子を任意の時間だけ大気に曝した後に、C and O K-edge NEXAFS測定を立命館大学SRセンターBL-2にて行った。測定は全電子収量法 (TEY法)、部分電子収量法 (PEY法)、部分蛍光収量法 (PFY法) を同時に用いることで行った。入射光エネルギーの校正は、HOPGのC K-edge NEXAFSスペクトルの第一ピークと、Fe₂O₃粉末のO K-edge NEXAFSスペクトルの第2ピークを、それぞれ285.5 eVと530.7 eVとすることで行った。標準試料としては、MgO粉末 (99%) と塩基性炭酸マグネシウム (4MgCO₃·Mg(OH)₂·4H₂O: BMC, Research grade) を測定した。

結果、および、考察： Fig. 2, 3 にMgナノ粒子試料のO及びC K-edge NEXAFSスペクトル

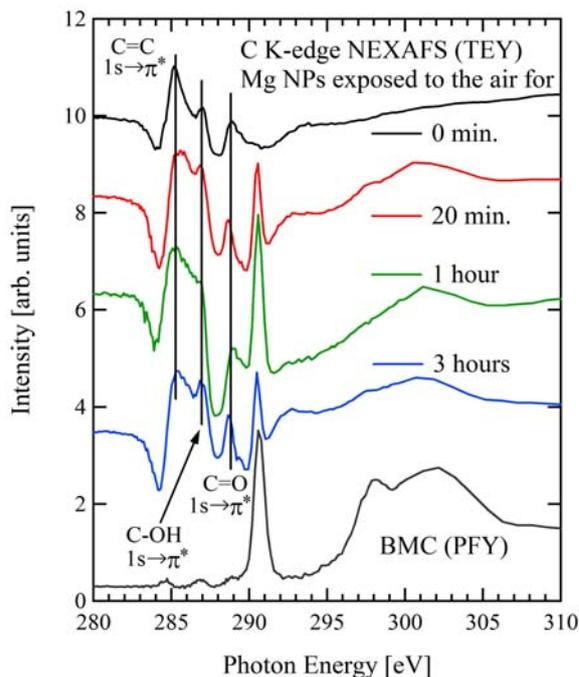


Fig. 3. C K-edge NEXAFS spectra for the Mg nanoparticles exposed to the air.

ルの大気曝露時間による変化をそれぞれ示す。標準試料のスペクトルとしてはMgOとBMCをPFY法で測定したものを示している。比較的敏感な電子収量法 (TEY法、PFY法) で取得したスペクトルにおいては表面汚染物質や大気曝露による化学状態変化が顕著に見られたため、ここでは示さない。

Fig. 2 において、大気曝露前における Mgナノ粒子の O K-edge NEXAFS スペクトルでは 532.0 eV、538.0 eV、545.6 eV、556.2 eV に構造が確認できる。532.0 eV、538.0 eV における構造はそれぞれ、C=O (ketone) 結合[8, 9]、O-H 結合[9]に由来するものであると考えられる。また 545.6 eV、556.2 eV における構造は MgO に由来する構造であり[10]、大気曝露前においてさえも真空槽内部の残留ガスによって Mg が酸化していることを示している。

また、Mg ナノ粒子が大気に曝されることで 532.0 eV における肩構造が消失するとともに、新たに 533.3 eV にピーク構造が出現し、これは大気曝露時間と共に成長していく。このピーク構造はカルボキシル基 (-COOH) における C=O 結合に由来しており[8, 9]、大気曝露によって-COOHが Mg ナノ粒子表面上で形成されていくことが分かる。

同様に、Fig. 3 において、大気曝露前における Mgナノ粒子の C K-edge NEXAFS スペクトルでは 285.2 eV、287.0 eV、288.5 eV にピーク構造が確認でき、これらはそれぞれ C=C、

C-OH[11]、C=O[8, 9, 11]のそれぞれの結合に由来している。Mg ナノ粒子が大気に曝されることで、これらのピークに加えて 290.6 eV にピーク構造が現れる。この構造は BMC にも確認でき、炭酸塩中の CO_3 に由来しているといえる[8]。

Fig. 4、5 に Mg ナノ粒子を乾燥空気に曝した場合の O 及び C K-edge NEXAFS スペクトルをそれぞれ示す。Fig. 2、3 と異なり、Mg ナノ粒子を乾燥空気に曝しても新たな化学状態は出現せず、既存の化学状態に起因するピーク強度の増大のみが確認される。このことから、Mg ナノ粒子表面上での-COOH の吸着反応、及び BMC の形成反応の素過程では雰囲気中の水分子が反応種となっていることが考えられる。Mg ナノ粒子の大気酸化防護の観点から言えば、この水分子を Mg ナノ粒子表面から隔絶するための保護膜が必要であるという指針を得た。

文 献

- [1] 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** (2005) 16675.
- [2] Ki-Joon Jeon, H.R. Moon, A.M. Ruminski, B. Jiang, C. Kisielowski, R. Bardhan and J.J. Urban, *Nature Materials* **10** (2011) 286.
- [3] S. Ogawa, H. Niwa, K. Nakanishi, T. Ohta and S. Yagi, *J. Surf. Anal.* **17** (2011) No.3, 319.
- [4] S. Ogawa, S. Murakami, K. Shirai, K. Nakanishi, C. Tsukada, T. Ohta and S.

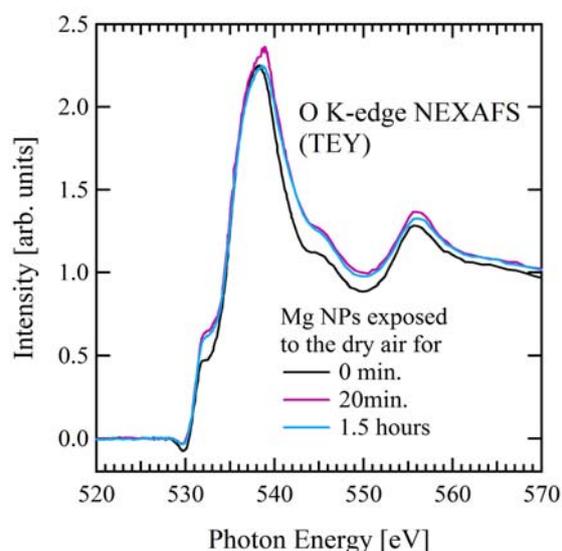


Fig. 4. O K-edge NEXAFS spectra for the Mg nanoparticles exposed to the dry air.

- Yagi, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **9** (2011) 315.
- [5] S. Ogawa, S. Murakami, K. Shirai, K. Nakanishi, T. Ohta and S. Yagi, *Journal of Physics: Conference Series* **417** (2013) 012065.
- [6] S. Yagi, H. Sumida, K. Miura, T. Nomoto, K. Soda, G. Kutluk, H. Namatame and M. Taniguchi, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **4** (2006) 258.
- [7] S. Ogawa, H. Niwa, T. Nomoto and S. Yagi, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **8** (2010) 246.
- [8] R. A. Metzler, G. A. Tribello, M. Parrinello and P. U. P. A. Gilbert, *J. Am. Chem. Soc.* **132** (2010) 11585.
- [9] V. Lee, L. Whittaker, C. Jaye, K. M. Baroudi, D. A. Fischer and S. Banerjee, *Chem. Mater.* **21** (2009) 3905.
- [10] T. Mizoguchi, *J. Phys.: Condens. Matter* **21** (2009) 104215.
- [11] H.-K. Jeong, H.-J. Noh, J.-Y. Kim, M. H. Jin, C. Y. Park and Y. H. Lee, *EPL* **82** (2008) 67004.

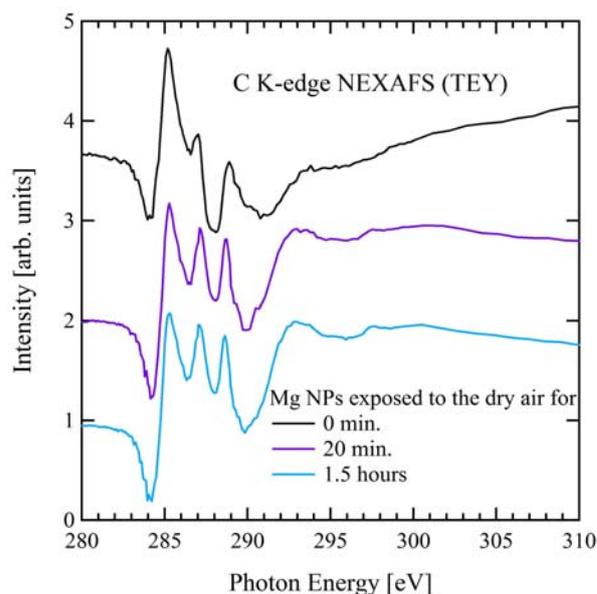


Fig. 5. C K-edge NEXAFS spectra for the Mg nanoparticles exposed to the dry air.