

Mg ナノ粒子の表面およびバルクの化学状態分析 Chemical state analysis for surface and bulk of Mg nanoparticle

八木 伸也, 小川智史, 丹羽悠登
Shinya Yagi, Satoshi Ogawa, Hironori Niwa

名古屋大学大学院工学研究科
School of Engineering, Nagoya University

Mg ナノ粒子は数種類の He 分圧にてガス中蒸発法によって作製した。われわれは AFM によってその粒子径を評価し、大気成分による Mg ナノ粒子の化学状態を X 線吸収微細構造法 (NEXAFS) によって調べた。He 分圧が 3-10kPa の範囲では、Mg ナノ粒子径は 3.6-8.0 nm の大きさに制御されていた。Mg K 吸収端 NEXAFS 測定から、Mg ナノ粒子の大気酸化反応はナノ粒子の大きさに依存していることがわかった。

The Mg nanoparticles have been fabricated by the gas evaporation method under the several He gas pressures. We have estimated the size of Mg nanoparticles by atomic force microscopy (AFM) observation and have studied the chemical state of Mg nanoparticles exposed to atmosphere by near-edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) technique. The average diameters of Mg nanoparticles fabricated under 3, 5 and 10 kPa of He are 3.6, 8.0 and 5.0 nm, respectively. It is found by the Mg K-edge NEXAFS measurement that the degree of atmospheric oxidation of Mg nanoparticles depends on the size of nanoparticles.

背景と研究目的: 現代社会において原油などの化石燃料が大量に消費されることによる環境への負荷は大きく、その化石燃料に代わる持続可能なエネルギー資源の開発が急務な課題になっている。水素は酸素との反応に際して水しか生成しないためクリーンなエネルギー資源として注目されているが、その有効な貯蔵方法についてはいまだ確立されていない。

水素を貯蔵する手段のひとつに水素吸蔵合金があり、その中でも Mg は 7.6 wt% の水素を吸蔵する安価で軽量の材料として注目されている。Mg に水素を解離・拡散させる Ni を添加し Pd 被服した Pd/MgNi 系材料は常温常圧で高い水素吸放出特性を示す [1]。さらに、これらの金属をナノ粒子化することで、バルク材料に比べて表面積が飛躍的に増大するため水素吸蔵量の向上が期待できる。

今回われわれは、清浄表面を持つ Mg ナノ粒子をガス中蒸発法によって作製し、その粒径を原子間力顕微鏡 (AFM)、表面およびバルクの化学状態を Mg K 吸収端 X 線吸収微細構造法 (NEXAFS) を用いて調べた。

実験: Mg ナノ粒子は He を用いたガス中蒸発法

[2,3]を用いて作製した。He 雰囲気下 (3-10 kPa) 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 基板表面に固着させた。作製した試料に対して AFM 測定を行い、高さ方向の値をナノ粒子の粒径として評価した (Fig. 1)。NEXAFS 測定は立命館大学 SR センターの BL-10 軟 X 線 XAFS ビームラインにて行った。測定は真空排気した環境下で全電子収量法と蛍光 X 線収量法を用いた。

結果、および、考察: Fig. 2 に 21-23 日間大気酸化をうながした Mg ナノ粒子の全電子収量法による Mg K-edge NEXAFS スペクトルを示す。図中において、(A1)・(A2)は平均粒径 5 nm、(B)は平均粒径 8 nm の Mg ナノ粒子のスペクトルであり、(A1)は固着量が少ない試料の、(A2)・(B)は固着量が多い試料のスペクトルである。標準試料としてマグネシウム単体試料 (Mg バルク)、酸化マグネシウム (MgO) 及び塩基性炭酸マグネシウム ($4(\text{MgCO}_3) \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) の結果も示している。

Fig. 2 において、(A1)スペクトルには炭酸マグネシウム (MgCO_3) に起因するピークが特徴的にみられるが、(A2)スペクトルにはそれがはっきりと見られず酸化マグネシウムによるピーク

が顕著である。また(B)スペクトルには酸化マグネシウムと塩基性炭酸マグネシウムのピークが見られるとともに、Mgバルクに由来する肩構造が見られる。

固着量の多い試料に比べて固着量の少ない試料にはMgナノ粒子層の最表層を占めるMgナノ粒子が多いため、(A1)スペクトルと(A2)スペクトルの比較からMgナノ粒子層の最表層には炭酸マグネシウムが存在していると考えられる。また平均粒径8nmのMgナノ粒子には酸化マグネシウムや塩基性炭酸マグネシウムとともに、大気成分と反応していないMgバルクが残っていることが分かる。

ここではスペクトルを示していないが、さらに合計約70日間試料を大気に曝して大気酸化をうながしたNEXAFSスペクトルの形はFig.2と似ていた。よって本実験で用いた8nmまでのMgナノ粒子は約3週間程度でバルクの内部まで大気酸化が進行していると考えられる。

今後の課題： 大気を構成する各成分とMgナノ粒子の反応を詳細に調べる。また室温以上の反応温度に依存した反応についても調べる。

論文発表状況・特許状況

- [1] 八木伸也、第2回プラズマ・ナノ技術研究会(招待講演)。
- [2] 小川智史、丹羽悠登、野本豊和、八木伸也、Galif Kutluk、生天目博文、谷口雅樹、第12回XAFS討論会(ポスター発表)。
- [3] 八木伸也、小川智史、丹羽悠登、中西康次、野本豊和、Galif Kutluk、生天目博文、谷口雅樹、太田俊明、第23回日本放射光学会年会(口頭発表)。
- [4] 小川智史、丹羽悠登、野本豊和、八木伸也、中西康次、太田俊明、第23回日本放射光学会年会(ポスター発表)。
- [5] 八木伸也、小川智史、丹羽悠登、野本豊和、中西康次、太田俊明、アーリップ・クトゥルク、生天目博文、谷口雅樹、第42回原子力学会中部支部研究発表会中部支部(口頭発表)。
- [6] Satoshi Ogawa, Hironori Niwa, Toyokazu Nomoto, Shinya Yagi、International symposium on atomic level characterization (ALC'09) (ポスター発表)。
- [7] S. Ogawa, H. Niwa, G. Kutluk, K. Nakanishi, T. Ohta, S. Yagi、14th HiSOR international symposium (ポスター発表)。

参考文献

- 1) 吉村和記、表面技術、**56** (2005) 882。
- 2) 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。
- 3) S. Ogawa, H. Niwa, T. Nomoto, S. Yagi, e-J. Surf. Sci. Nanotech, in press。

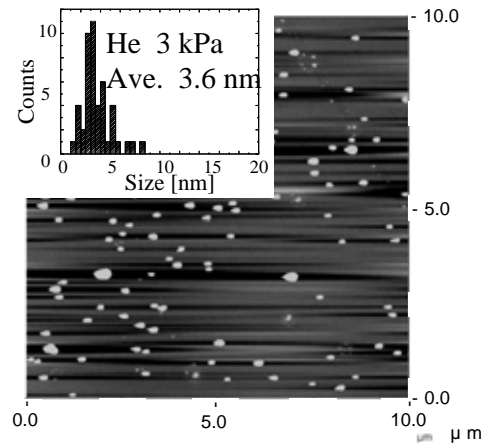


Fig. 1. AMF image and distribution of Mg nanoparticles on Si wafer.

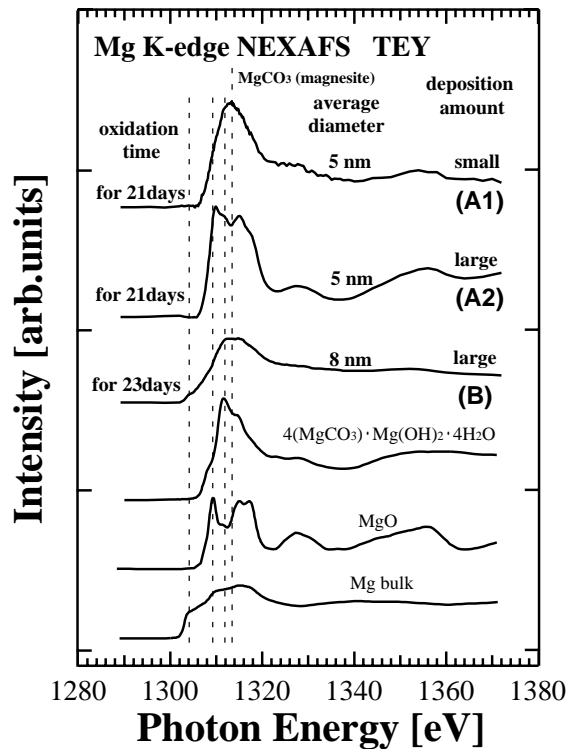


Fig. 2. Mg K-edge NEXAFS spectra for Mg nanoparticles oxidized in atmosphere for 21 days and standard samples.