

立 S22-02

Mg ナノ粒子表面と酸素、水蒸気、二酸化炭素との反応分析

A study of reaction for Mg nanoparticle with oxygen, water vapor and carbon dioxide

小川 智史^a, 村上 峻介^a, 白井 謙^a, 中西 康次^b, 太田 俊明^b, 八木 伸也^a
 Satoshi Ogawa^a, Shunsuke Murakami^a, Ken Shirai^a, Koji Nakanishi^b, Toshiaki Ohta^b, Shinya Yagi^a

^a名古屋大学大学院工学研究科, ^b立命館大学 SR センター
^aSchool of Engineering, Nagoya University, ^bThe SR Center, Ritsumeikan University

水素吸蔵材料への応用を目的として Mg ナノ粒子を作製し、その劣化要因である大気中の成分分子（酸素分子、水分子、二酸化炭素分子）との反応を Mg K-edge NEXAFS を用いて詳細に調べた。大気又は炭酸ガス雰囲気下に曝露した Mg ナノ粒子に比べて、高湿度雰囲気下に曝露した Mg ナノ粒子における金属 Mg 量は著しく減少していることが分かった。このことから、Mg ナノ粒子の大気酸化反応は大気中の水分子によって促進されることが明らかになった。

We have investigated a reaction of Mg nanoparticle with component molecules in air (oxygen (O₂), water (H₂O) and carbon dioxide molecules (CO₂)) by Mg K-edge NEXAFS technique. In comparison with exposure to the air or CO₂ gas, Mg nanoparticles exposed to humid air possess much less amount of metallic Mg. It is apparent that the air oxidation reaction of Mg nanoparticle is accelerated by the water molecules in the air.

Keywords: Mg nanoparticle, gas evaporation method, air oxidation, Mg K-edge NEXAFS

背景と研究目的: 近年、次世代のエネルギー資源として水素が注目されており、その実用における課題の一つに水素貯蔵技術の確立がある。水素吸蔵材料は材料自身が水素を取り込むことで高密度にその貯蔵をなし得るもので、吸蔵量が多くかつ吸放出速度の速い材料の開発が求められている。Mg-Ni合金はNiの触媒作用とMgの水素化によって水素を吸蔵する材料であり、これを高性能な水素分子解離触媒であるPdで被覆した材料が常温常圧で水素を短時間で吸放出することが報告されている[1]。しかしこの材料の欠点として水素吸放出における体積膨張と収縮によりPd層で割れが生じ、そこから流入した大気分子によってMgが大気酸化することで水素吸蔵能が失われることが挙げられている。われわれはこの材料の各構成元素をナノ粒子化することで、材料の水素吸放出に伴う体積変化がナノ粒子間の空隙によって緩和され繰り返し吸放出による劣化を防げるのではないかと考えている。

本研究では Mg ナノ粒子の劣化要因である大気酸化過程に注目し、それを Mg K 吸収端近傍 X 線吸収微細構造法 (Mg K-edge

NEXAFS) を用いて調べた。特に大気中に存在する酸素 (O₂)、水蒸気 (H₂O)、二酸化炭素 (CO₂) が Mg ナノ粒子の大気酸化に及ぼす影響について詳細に調べた。

実験: Mgナノ粒子の作製はHeを用いたガス中蒸発法によって行った[2]。Si単結晶基板上で単分散に固着したMgナノ粒子を原子間力顕微鏡 (AFM) によって観察することでそ

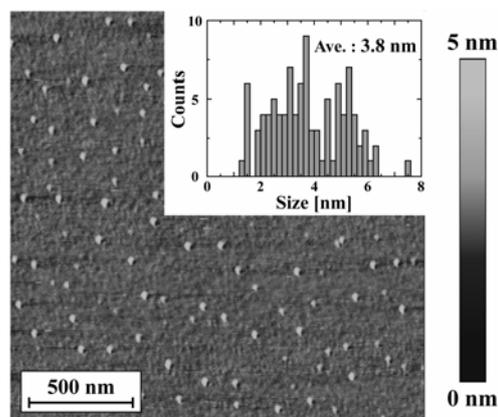


Fig. 1. AFM image of dispersed Mg nanoparticles deposited on Si single-crystal substrate. The inset shows the size distribution of Mg nanoparticles.

の粒径を評価した (Fig. 1)。Mg K-edge NEXAFS測定は立命館大学SRセンターBL-10にて行い、Ni多結晶基板に多層固着したMgナノ粒子を試料として用いた(膜厚: 約100 nm)。Mgナノ粒子試料は真空チャンバーから取り出した後すぐさま大気(35-45 %RH)、高湿度雰囲気(>90 %RH)、炭酸ガス雰囲気(純度: 99.9 %)の各雰囲気に曝露した。

結果および考察: それぞれの雰囲気に曝露した試料のMg K-edge NEXAFS測定の結果をFig. 2に示す。Fig. 2 (A)は蛍光X線収量法(FY)、Fig. 2 (B)は全電子収量法(TEY)によって得られたスペクトルであり、すべてのスペクトルはエッジジャンプで規格化されている。固体中におけるX線と電子の平均自由行程の違いから、FYとTEYはそれぞれバルク及び表面に敏感な測定手法である。大気、CO₂、H₂O雰囲気のMgナノ粒子試料に与える影響の差は金属Mgに起因する肩構造の強度の差として現れている。Fig. 2 (A)において、大気及びCO₂雰囲気に曝露した試料のスペクトルには金属Mgに起因する肩構造が見られ、かつその強度はCO₂雰囲気に曝露した試料の方が大きいことが分かる。この肩構造の強度からMgナノ粒子試料全体における大気酸化の度合いを知ることができ、CO₂雰囲気に比

べて大気に曝露した試料の方がより大気酸化が進行していることが分かる。対してH₂O雰囲気に曝露した試料のスペクトルには肩構造は見られず、そのスペクトル形状から試料全体にわたって塩基性炭酸マグネシウム(basic magnesium carbonate: BMC)が形成されていることが見てとれる[2, 3]。

Fig. 2 (B)における大気に曝した試料のスペクトルには金属Mgに起因する肩構造が見られないことから、Mgナノ粒子層の表層付近は深層側に比べてより大気酸化反応が進行していることが分かる。しかしCO₂雰囲気に曝露した試料には肩構造が見られ、大気に曝した場合に比べて大気酸化が進行していないのは明らかである。

Fig. 2 (A)の大気に曝した試料のスペクトルには金属Mgに起因する肩構造が見られたのに対して、H₂O雰囲気に曝露した試料のスペクトルにはFig. 2の(A)、(B)に共通して肩構造が見られない。また、そのスペクトル形状とピーク位置がBMCのそれと酷似していることから、Mgナノ粒子の大気酸化における主要因は大気中のH₂O分子であることが考えられる。また、大気に曝した試料に比べてCO₂雰囲気に曝した試料には未反応の金属Mgがより多く存在していることから、金属MgがCO₂と反応することで炭酸マグネシウム(MgCO₃)を形成しているとは考えにく

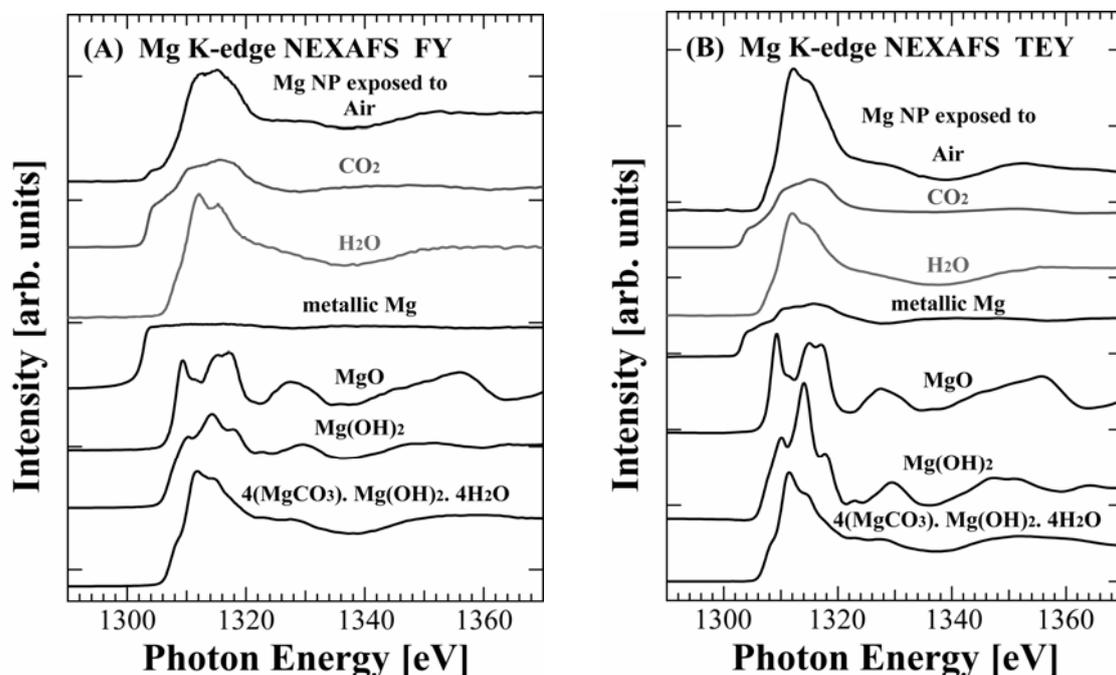


Fig. 2. Mg K-edge NEXAFS spectra for Mg nanoparticles exposed to air, CO₂ or water vapor (H₂O). The NEXAFS spectra have been obtained by (A) FY and (B) TEY methods. The peak heights of the spectra obtained by FY method are lower than those of the spectra obtained by TEY method because of a self absorption effect in fluorescence X-ray absorption.

い。雰囲気中における H_2O 分子の量を増やしたことで BMC 形成が促進されたことも併せて考慮すると、その生成反応における中間生成物として $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が考えられる。金属 Mg はまず大気中の O_2 、 H_2O と反応することで $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を形成し、その後 CO_2 分子が $\text{Mg}(\text{OH})_2$ に吸着、反応することで BMC が形成されることが予想される。

もし BMC が前述のような反応過程によって形成されているのであれば、標準試料の Mg K-edge NEXAFS スペクトル（標準スペクトル）を用いて大気曝露した Mg ナノ粒子試料の NEXAFS スペクトルを再現できるはずである。Fig. 3 にその結果を示す。Fig. 3 において点線で示されているスペクトルは、大気に 3 日間または 25 日間曝露した Mg ナノ粒子試料の Mg K-edge NEXAFS スペクトルであり、大気曝露時間の異なる 2 つのスペクトルを標準スペクトルで再現することを試みた。しかし、結果的に試料のスペクトルを標準スペクトルの足し合わせによって精度よく再現することはできなかった。標準スペクトルの足し合わせを実線で、試料のスペクトルからそれを差し引いた残差スペクトルを破線で Fig. 3 中にそれぞれ示す。標準スペクト

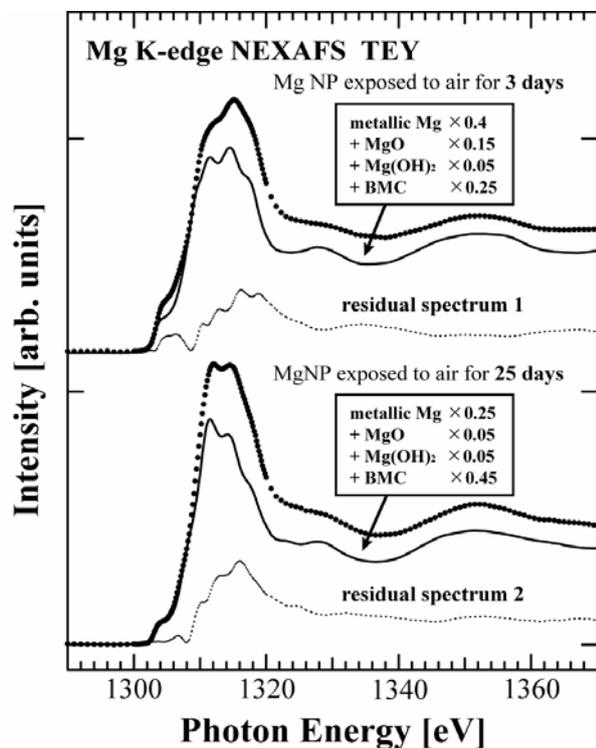


Fig. 3. Mg K-edge NEXAFS spectra obtained by TEY method with Mg nanoparticles exposed to air for 3 and 25 days. The superposition of the standard NEXAFS spectra and the residual spectra are also shown.

ルの特徴はメインピークに現れている (Mg : 1304 eV, MgO : 1309 eV, $\text{Mg}(\text{OH})_2$: 1314 eV, BMC : 1311 eV)。そのため、試料のスペクトルの再現はそれぞれの標準スペクトルのメインピークに相当するエネルギー位置での残差スペクトルの強度がなるべく小さくなるようにし、かつ残差スペクトルの強度が 0 にならないように行った。標準スペクトルの足し合わせに占める各成分の割合は図中に示されている。3 日間及び 25 日間大気曝露した試料のスペクトルの双方に共通して 1316 eV 付近の構造を再現することができず、NEXAFS スペクトル上でこのエネルギー付近にメインピークを有する化学状態が BMC 形成反応の中間生成物として存在していると考えられる。

新たな中間生成物としては種々の炭酸塩が考えられる。Mg を含む炭酸塩は鉱物として産出され、その組成や結晶構造の違いから様々な種類に分類されている。F. Farges らはそれら様々な鉱物に対して Mg K-edge NEXAFS 測定を行った [4]。そのうち、nesquehonite ($\text{Mg}(\text{HCO}_3)(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) と artinite ($\text{Mg}(\text{CO}_3) \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) のスペクトルと拡大した残差スペクトルとの比較を Fig. 4 に示す。残差スペクトルと鉱物のスペクトルを比較するとピークのエネルギー位置

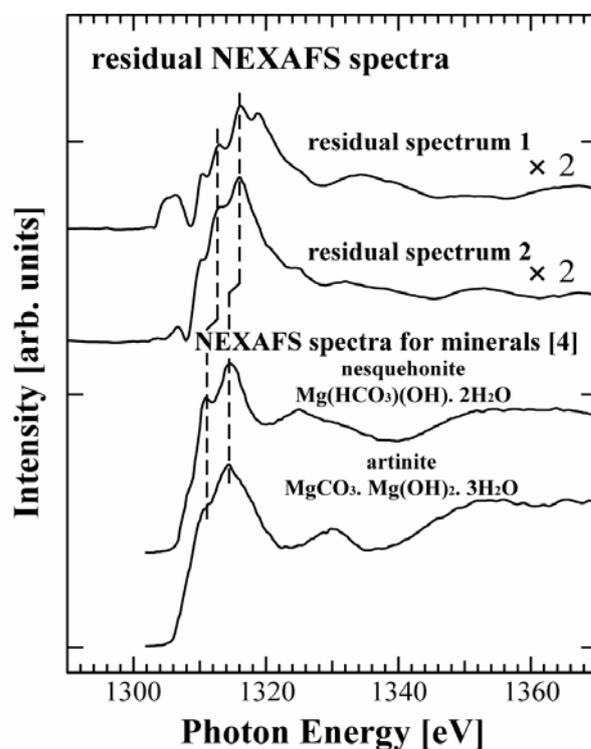


Fig. 4. The comparison between residual spectra and Mg K-edge NEXAFS spectra for minerals containing magnesium carbonate [4].

に 2 eV 程度のずれがあるが、そのスペクトル形状の概観は類似している。さらに nesquehonite は BMC によって構成された鉱物である hydromagnesite に変質することで安定化することが報告されており [5]、nesquehonite や artinite などの準安定な炭酸塩が BMC 形成における中間生成物として考えられる。

また Fig. 3 中における標準スペクトルの足し合わせに占める各成分の割合に注目すると、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の割合は 3 日間で 25 日間で変化していない。これは $\text{Mg}(\text{OH})_2$ への CO_2 の吸着及び反応が他の反応過程に比べて速やかに生じるためであると考えられる。

以上から、Mg ナノ粒子の大気酸化反応の素過程は次のようにまとめられる。

Mg ナノ粒子が大気に曝されることで、初めに Mg ナノ粒子と O_2 又は H_2O 分子が反応することで MgO が形成され、MgO (もしくは未反応の Mg) と H_2O 分子が反応することで $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が生成される。その後、速やかに大気中の二酸化炭素が $\text{Mg}(\text{OH})_2$ に吸着、反応することで nesquehonite や artinite などの準安定な炭酸塩 ($x\text{Mg}(\text{CO}_3) \cdot y\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$) が形成される。これが大気中の CO_2 や H_2O 分子とさらに反応して安定化することで最終的に BMC が Mg ナノ粒子試料の全体で形成される。大気中の湿度を高くすることで BMC 形成が促進されることから、 H_2O 分子が Mg ナノ粒子の大気酸化における主要因といえる。Mg ナノ粒子の大気酸化を防護するには Mg ナノ粒子を取り巻く雰囲気中の湿度を低くするか、もしくは Mg ナノ粒子を何らかのキャップ層で被覆することで H_2O 分子との反応を抑制する必要があることを明らかとした。

参考文献

- [1] K. Yoshimura, S. Bao, Y. Yamada, M. Okada, *Vacuum* **80**, 684 (2006).
- [2] S. Ogawa, H. Niwa, T. Nomoto and S. Yagi, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **8**, 246 (2010).
- [3] S. Ogawa, H. Niwa, K. Nakanishi, T. Ohta and S. Yagi, *IEEJ Trans. EIS* **130**, 10, 1746 (2010).
- [4] F. Farges, A. Meibom, A.-M. Flank, P. Lagarde, M. Janousch and J. Stolarski, *J. Phys.: Conf. Ser.* **190**, 012175 (2009).
- [5] P.J. Davies and B. Bubela, *Chemical Geology* **12**, 4, 289 (1973).

論文・学会等発表

- [1] 小川智史, 丹羽悠登, 中西康次, 太田俊明, 八木伸也, *電学論 C*, Vol. 130, No. 10, pp.1746-1750 (2010).
- [2] S. Ogawa, H. Niwa, K. Nakanishi, T. Ohta and S. Yagi, *J. Surf. Anal.* **17**, pp. 319-323 (2011).
- [3] S. Ogawa, H. Niwa, K. Nakanishi, T. Ohta and S. Yagi, "Influence of CO_2 and H_2O on Air Oxidation of Mg Nanoparticles Studied by NEXAFS", PSA-10 (5th International Symposium on Practical Surface Analysis), 3-7 Oct. 2010, Gyeongju, Korea (poster presentation).
- [4] 小川智史, 中西康次, 丹羽悠登, 村上峻介, 太田俊明, 八木伸也, 『Mg K吸収端を用いたMgナノ粒子の大気酸化過程分析』第13回XAFS討論会, 2010年9月4~6日, 立命館大学(口頭発表)。
- [5] 小川智史, 丹羽悠登, 村上峻介, 中西康次, 太田俊明, 八木伸也, 『Mgナノ粒子における大気酸化反応のNEXAFS分析』第24回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム, 2011年1月7~10日, つくば市(ポスター発表)。
- [6] S. Ogawa, H. Niwa, G. Kutluk, K. Nakanishi, T. Ohta and S. Yagi, "Air Oxidation Reaction of Hydrogen Storage Material Studied by NEXAFS" The 15th Hiroshima International Symposium on Synchrotron Radiation, 3-4 Mar. 2011, Hiroshima, Japan (poster presentation).
- [7] 『学生奨励賞』受賞, 2010年9月5日, 第13回XAFS討論会において, 小川智史, 中西康次, 丹羽悠登, 村上峻介, 太田俊明, 八木伸也, 『Mg K吸収端を用いたMgナノ粒子の大気酸化過程分析』。