

実用材料をめざした Mg ナノ粒子の大気酸化防護薄膜作製の研究

XAFS Study of Mg nanoparticles covered by organic film protecting air oxidation

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

Mg ナノ粒子の大気酸化を抑制するためにその表面に有機膜を形成することを試み、Mg ナノ粒子の化学状態を Mg K-edge NEXAFS 法を用いて評価した。He を用いたガス中蒸発法で Mg ナノ粒子を作製し、真空中において Mg ナノ粒子試料にベンゼンを曝露することで有機膜の形成を試みた。その後 1 週間の大気曝露を経た後に Mg K-edge NEXAFS 測定を行ったところ、Mg-C 結合に起因するピークは見られず、有機膜形成による大気酸化抑制は確認されなかった。

In order to prevent Mg nanoparticles from its air oxidation, we have attempted to cover the Mg nanoparticles by an organic film. The Mg nanoparticles were fabricated by gas evaporation method and exposed to benzene atmosphere in chamber. The chemical state of Mg nanoparticles was investigated by Mg K-edge NEXAFS method. The peak structure associated with Mg-C bond can not be seen in the NEXAFS spectrum for the Mg nanoparticles exposed to benzene, and forming of the organic film on the Mg nanoparticles can not be observed.

Keywords: Mg nanoparticle, gas evaporation method, Mg 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次世代の二次エネルギー源として水素が注目されている。水素は燃料電池を用いることで効率よく電気エネルギーに変換することが可能であり、様々な一次エネルギー資源から製造可能という利点も有しているが、その実用に関しては水素貯蔵技術の確立が課題となっている。水素吸蔵材料は材料自身はその内部に水素を吸収・貯蔵をする材料であり、圧縮水素ガスや液体水素の状態での貯蔵する手法に比べて単位体積当たり貯蔵できる水素の量ははるかに多いことが特徴である。マグネシウム (Mg) は数ある水素吸蔵材料の中でも最も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、その実用においては Mg の水素化・脱水素化反応が 300 °C 程度の高温度領域でしか生じないことが問題となっている [1]。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・脱水素化がバルク材に比べて低温・低水素圧下で起こることが報告

された [2, 3]。これはナノ粒子化によって比表面積が増加し、さらに水素化物の熱的安定性が減少したためである。しかし Mg 系材料は常温の大気中で表面酸化が生じることが知られており [4]、Mg をナノ粒子することでより迅速に大気酸化が進行することが考えられる。酸化した Mg 材料は水素吸蔵能を失うため、Mg ナノ粒子を水素吸蔵材料として応用するためにはその大気酸化過程を明らかにし、その防護について検討する必要がある。これまでに我々は気相中におけるナノ粒子作製法であるガス中蒸発法を用いて Mg ナノ粒子を作製し、その大気酸化過程を放射光を用いた Mg K 吸収端近傍 X 線吸収微細構造法 (Mg K-edge NEXAFS) を用いて明らかにしてきた [5~8]。その結果から、大気中の有機分子との反応によって Mg ナノ粒子表面上で形成される有機物が Mg ナノ粒子の酸化を抑制することが示唆された [8]。この結果から、本研究では Mg ナノ粒子に有機分子であるベンゼンを吸着させることで大気酸化防護膜の作製を試み、その評価を Mg K-edge NEXAFS 法を用いて行った。

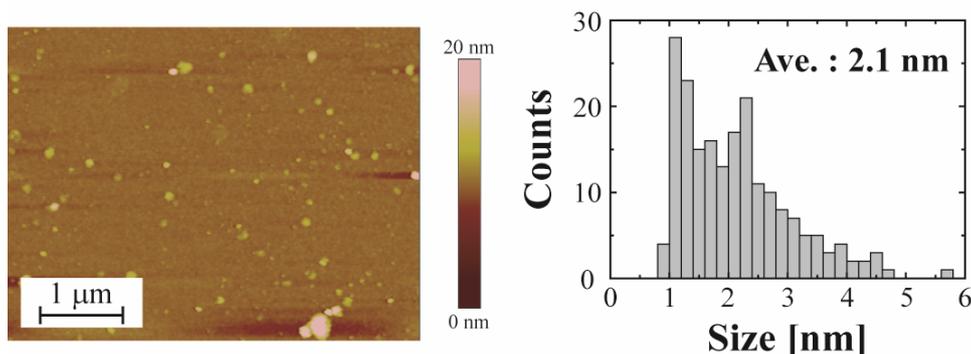


Fig. 1. AFM image and size distribution of the typical Mg nanoparticles deposited on Si single-crystal substrate.

実験： Mgナノ粒子はHeを用いたガス中蒸発法[5, 9]を用いて作製した。6.7 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)。

Ni多結晶基板上に固着したMgナノ粒子は真空チャンバー内で6.7 kPaのベンゼン雰囲気中に24時間曝すことでMgナノ粒子表面上での有機膜の形成を促した。その後、大気中に取り出し、1週間の大気曝露を行った。

有機膜形成によるMgナノ粒子表面上での化学状態変化と大気酸化の度合いを評価するためにMg K-edge NEXAFS測定を行った。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[10]。X線の単色化にはBeryl(10-10)単結晶を用いたゴロブチェンコ型二結晶分光器を使用し、X線エネルギーの校正はMgO粉末(純度: 99%)の第一ピークのエネルギー位置を1309.3 eVにすることで行った。測定は高真空下 ($\sim 7 \times 10^{-6}$ Pa) において、試料電流を計測することによる全電子収量法 (Total Electron Yield: TEY) を用いた。

結果、および、考察： はじめに酸化していないMgナノ粒子のMg K-edge NEXAFSスペクトルをFig.2に示す。大気中の酸素などのガス分子の影響を排してNEXAFS測定を行うために、トランスファーベッセル[10]で試料搬送を行う手法をはじめに試みた (*in-situ like*)。実験室で作製したMgナノ粒子試料をトランスファーベッセルに真空中で封入し、これを放射光施設に運搬した後にXAFS測定チャンバーに接続してNEXAFS測定を行った。その結果、金属的なMgに起因する肩構造 (1304 eV

付近) がポストエッジに対して比較的大きく見られるスペクトルを得ることができたが、スペクトル中の1309 eV付近にMgO由来と思われるピーク構造が見られる。このことからMgナノ粒子がトランスファーベッセル内でも残留ガスと反応して酸化してしまうことが分かった。

トランスファーベッセルによる試料運搬では酸化していないMgナノ粒子のNEXAFSスペクトルを得ることができなかったため、次にナノ粒子作製装置をXAFS測定チャンバーに直接接続し、作製したMgナノ粒子を真空中で測定チャンバーに搬送してMg K-edge NEXAFS測定を行った (*in-situ*)。その結果、*in-situ like* な条件で測定したスペクトルに比

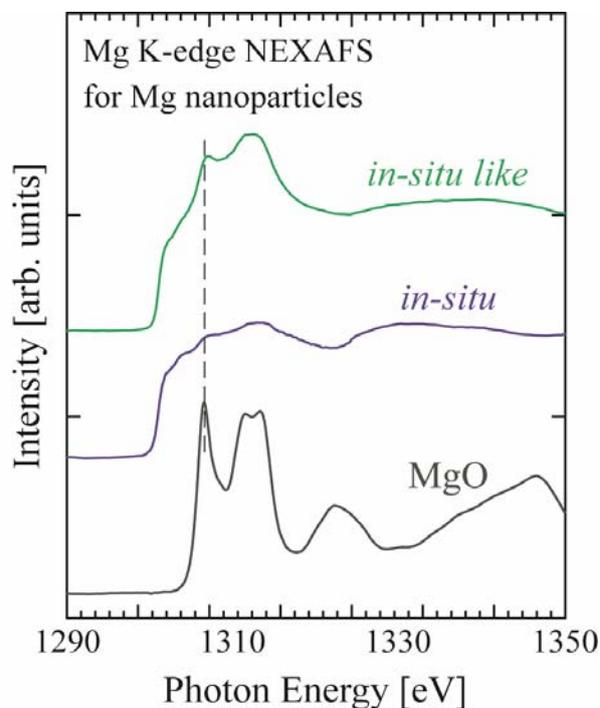


Fig. 2. Mg K-edge NEXAFS spectra obtained at *in-situ* and *in-situ like* conditions, respectively. The NEXAFS spectrum for MgO is shown as standard spectrum.

べて 1309 eV 付近のピーク構造が大きく減少し、酸化していない Mg ナノ粒子の Mg K-edge NEXAFS スペクトルを得ることに成功した。また、このスペクトルは金属的なバルク Mg と同様の形状を有しているが、その強度はバルク Mg のそれに比べて小さくなっていることが分かった。この違いについてはより詳細に調べていく必要がある。

ベンゼン曝露処理を行った Mg ナノ粒子に関しても、*in-situ* 条件で得られたようなスペクトルが確認されれば有機膜形成によって Mg ナノ粒子の大気酸化が抑制されたということが示される。Fig. 3 にベンゼン曝露処理を行った Mg ナノ粒子 Mg K-edge NEXAFS スペクトルを示す。比較のために、ベンゼン曝露処理を行わずに大気に 1 週間曝露した Mg ナノ粒子の NEXAFS スペクトルを示す (control)。ベンゼン曝露処理を行った Mg ナノ粒子のスペクトル中において金属 Mg に特徴的な肩構造の強度は小さく、control 試料と比較するとその強度はベンゼン曝露処理によってより小さくなっていることが分かる。また 1307-1320 eV におけるピーク構造について比較すると、ベンゼン曝露処理の有無によってピーク構造に大きな変化は見られないことから Mg ナノ粒子とベンゼンとの結合による Mg-C 結合は見られず、1307-1320 eV 付近のピーク構造は MgO や Mg(OH)₂、Mg 炭酸塩

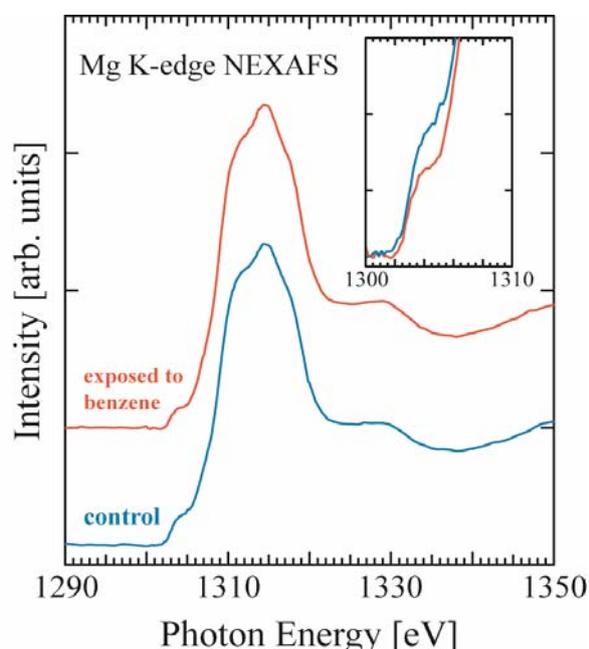


Fig. 3. Mg K-edge NEXAFS spectra for Mg nanoparticles (upside: exposed to benzene after fabrication, downside: not exposed to benzene). The Mg nanoparticles samples were exposed to the air for 1 week prior the NEXAFS measurements.

などに起因すると考えられる[7]。以上の結果から Mg ナノ粒子に対するベンゼン曝露処理によって有機膜を形成することはできなかったといえる。今後は、吸着させる有機分子の選定や吸着反応における条件などを見直す必要があると考えられる。

文 献

- [1] A. Zaluska, L. Zaluski and J.O. Ström-Olsen, *J. Alloys Compd.* **288** (1999), 217.
- [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** (2005), 16675.
- [3] Ki-Joon Jeon, H.R. Moon, A.M. Ruminski, B. Jiang, C. Kisielowski, R. Bardhan and J.J. Urban, *Nature Materials* **10** (2011), 286.
- [4] N.S. McIntyre and C. Chen, *Corros. Sci.* **40** (1998), 10, 1697.
- [5] S. Ogawa, H. Niwa, T. Nomoto and S. Yagi, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **8** (2010), 246.
- [6] 小川 智史, 丹羽 悠登, 中西 康次, 太田 俊明, 八木 伸也, *電学論 C* **130** (2010), No. 10, pp.1746-1750.
- [7] S. Ogawa, H. Niwa, K. Nakanishi, T. Ohta and S. Yagi, *J. Surf. Anal.* **17** (2011), No.3 (in press).
- [8] S. Ogawa, S. Murakami, K. Shirai, K. Nakanishi, C. Tsukada, T. Ohta and S. Yagi, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **9** (2011), pp.315-321.
- [9] 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.
- [10] 中西 康次, 八木 伸也, 太田 俊明, *電学論 C* **130** (2010), No. 10, pp.1762-1767.

論文・学会等発表

< 投稿論文 >

- [1] S. Ogawa, S. Murakami, K. Shirai, K. Nakanishi, C. Tsukada, T. Ohta and S. Yagi, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **9** (2011), pp.315-321.
- [2] S. Ogawa, S. Murakami, K. Shirai, K. Nakanishi, T. Ohta and S. Yagi, *Journal of Physics: Conference Series* (in press).

< 国際学会発表 (ポスター発表) >

- [1] S. Ogawa, S. Murakami, K. Shirai, K. Nakanishi, T. Ohta and S. Yagi, ALC'11 (8th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '11), 22-27 May 2011, Seoul, Korea.
- [2] S. Ogawa, S. Murakami, K. Shirai, K.

Nakanishi, T. Ohta and S. Yagi,
ICTF-15 (15th International Conference on Thin
Films, 2011), 8-11 Nov. 2011, Kyoto, Japan.

<国内学会発表>

- [1] 小川智史, 村上峻介, 白井謙, 中西康次,
太田俊明, 八木伸也,
第 14 回 XAFS 討論会, 2011 年 9 月 9~11 日,
岡崎カンファレンスセンター (口頭発表) .
- [2] 小川智史, 丹羽悠登, 村上峻介, 中西康
次, 太田俊明, 八木伸也,
第 25 回日本放射光学会年会放射光科学合同
シンポジウム, 2012 年 1 月 6~9 日, 鳥栖 (ポ
スター発表) .