

R1419

有機高分子で被覆された Mg ナノ粒子の Mg K-edge NEXAFS 測定の試み

Mg K-edge NEXAFS analysis of Mg nanoparticles covered with organic polymer

小川 智史^a, 藤本 大志^a, 水谷 剛士^a, 塚田 千恵^a, 小川 雅裕^b,
太田 俊明^b, 吉田 朋子^{a,c}, 八木 伸也^{a,c}Satoshi Ogawa^a, Taishi Fujimoto^a, Tsuyoshi Mizutani^a, Chie Tsukada^a, Masahiro Ogawa^b,
Toshiaki Ohta^b, Tomoko Yoshida^{a,c}, Shinya Yagi^{a,c}^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, ^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

大気中で速やかに酸化する金属ナノ粒子試料に対して、PMMA 樹脂で表面被覆を施すことによって大気酸化の抑制を試みた。PMMA 樹脂で被覆した Mg ナノ粒子及び Pd ナノ粒子に対する Mg K-、Pd L₃-edges NEXAFS 測定を BL-10 にて行うことで大気酸化抑制の評価を行った。Pd ナノ粒子は PMMA 樹脂で被覆することによってほぼ大気酸化を抑制することができたが、Mg ナノ粒子に関しては部分的な酸化が確認された。この部分酸化によって Mg ナノ粒子の水素吸蔵反応が阻害されることが明らかになった。

We have attempted the protection of the metal nanoparticles from the air oxidation by covering with the PMMA resin. In order to evaluate the fraction of the oxide in the Mg and Pd nanoparticles (NPs), Mg K- and Pd L₃-edges NEXAFS analyses have been carried out at BL-10. The air oxidation of the Pd NPs has been inhibited by covering with the PMMA resin. On the other hand, the Mg NPs covered with PMMA resin have been oxidized partly. This partial oxidation of the Mg NPs has caused the inhibition of hydrogenation of the Mg NPs.

Keywords: Hydrogen storage material, Mg NPs, Pd NPs, Mg K-edge NEXAFS, Pd L₃-edge NEXAFS

背景と研究目的: 持続可能な社会の実現のためには水素によるエネルギー輸送が有用であり、その安全かつ効率的な貯蔵、運搬が可能な水素吸蔵材料の実用化が望まれている。マグネシウム (Mg) は水素化物 MgH₂ を形成することで 7.6 wt% の水素を吸蔵することが可能な材料である。しかし、水素吸蔵に 350 °C 以上の高温と 3 MPa 以上の高圧条件が必要であり、反応温度の低下が実応用における課題となっている[1]。

Mg の水素吸蔵に要する温度の低下には触媒金属の添加とナノ粒子化が有効である。パラジウム (Pd) は高い水素分子解離活性を有しており、Pd で被覆された Mg 薄膜は常温常圧で水素を吸放出することが可能である[2]。さらにこの材料をナノ粒子化することで、比表面積が増加し、材料中における水素の拡散距離をナノ粒子の粒径程度まで短距離化できるため、迅速な水素吸放出が期待できる[3, 4]。

これまでにわれわれはガス中蒸発法を用い

て Mg ナノ粒子及び Pd ナノ粒子を作製し、その化学状態分析を吸収端近傍 X 線吸収微細構造 (NEXAFS) 分析によって行ってきた。ナノ粒子の水素吸放出時における化学状態変化を分析することで、その反応過程を明らかにすることができ、材料開発において大きな知見が得られるが、常に問題となるのがナノ粒子の大気酸化である。特に Mg ナノ粒子は空気中で速やかに酸化してしまうため[5]、ナノ粒子試料を空気に触れさせることなく大気圧下で測定を行うことは難しい。Jeon *et al.* はポリメタクリル酸メチル樹脂 (PMMA 樹脂) に Mg ナノ粒子を包埋することで大気酸化を抑制することが可能なことを報告した[4]。そこで本研究では、ナノ粒子試料を PMMA 樹脂によって被覆し、大気酸化を抑制する試みを行うと共に、その効果を NEXAFS 分析によって評価した。

実験: Mg ナノ粒子及び Pd ナノ粒子の作製

はヘリウム (He) ガスを用いたガス中蒸発法によって行った。8.7 kPaのHeガス雰囲気下でMgまたはPdを蒸発させることで各ナノ粒子を作製し、50 μm^2 のカプトン膜上に固着させることでナノ粒子試料とした。ナノ粒子試料を高真空下でトランスファーベッセル[6]内に格納し、その後に乾燥窒素で雰囲気を置換したグローブボックスに輸送した。グローブボックス内において試料表面をPMMA樹脂によって被覆することで大気酸化の抑制を試みた。

Mg K-及びPd L₃-edges NEXAFS測定はBL-10にて行った。ゴロブチェンコ型二結晶分光器を用いてX線の単色化を行い、分光結晶としてMg K-edgeに関してはBeryl(10-10)を、Pd L₃-edgeに関してはGe(111)をそれぞれ用いた。入射X線エネルギーの校正は、MgO粉末(純度:99%)と金属Pd粉末のスペクトルにおける第一ピークのエネルギー位置をそれぞれ1309.3 eVと3174.5 eVにすることで行った。NEXAFSスペクトルは部分蛍光X線収量法を用いて取得した。

結果、および、考察: Fig. 1にPMMA/Pd NPs試料のPd L₃-edge NEXAFSスペクトルを示す。標準試料である金属Pdのスペクトルと比較すると、そのスペクトル形状はほぼ一致しており、Pdナノ粒子が金属状態を有していることは明らかである。一般的にPdは室温の大気中で酸化しにくいとされているが、ナノ粒子化による表面活性サイト(エッジやコーナ

一等)の増加によって大気中での酸化が報告されている[7]。本研究で作製したPdナノ粒子はPMMA樹脂によって表面が保護されており、大気による酸化が十分抑制されたといえる。

Fig. 2にPMMA/Mg NPs試料のMg K-edge NEXAFSスペクトルを示す。Fig. 1と同様に、標準試料である金属Mg及び酸化Mg(MgO)のスペクトルを比較のために示した。PMMA/Mg NPs試料のスペクトルには金属状態のMg(Mg⁰)に特徴的な肩構造が顕著に現れており、酸化物に特有の鋭いピーク構造は見られない。このことからPMMA樹脂による被覆によってナノ粒子の酸化が抑制できていることが確認されたといえる。

もし完全にナノ粒子の酸化が抑制されているのであれば、MgとPdの2種類のナノ粒子を複合した材料は水素雰囲気下での水素吸蔵を示すはずである。Fig. 3にPMMA樹脂で被覆したMgナノ粒子とPdナノ粒子の複合材料の希釈水素ガス(4 wt% H₂)雰囲気下で測定したMg K-edge NEXAFSスペクトルを示す。Pdで被覆したMg薄膜の場合、数十秒以内に水素化反応が完了することが報告されているが[1]、Fig. 3ではそのような速やかな水素化反応は見られず、2時間の希釈水素ガス曝露によってもMgの水素化は確認できなかった。これはPMMA樹脂による被覆の際にMgナノ粒子が部分酸化したためと考えられる。今後はよりいっそうの酸化抑制を目指して、真空中でのPMMA被覆を試みる。

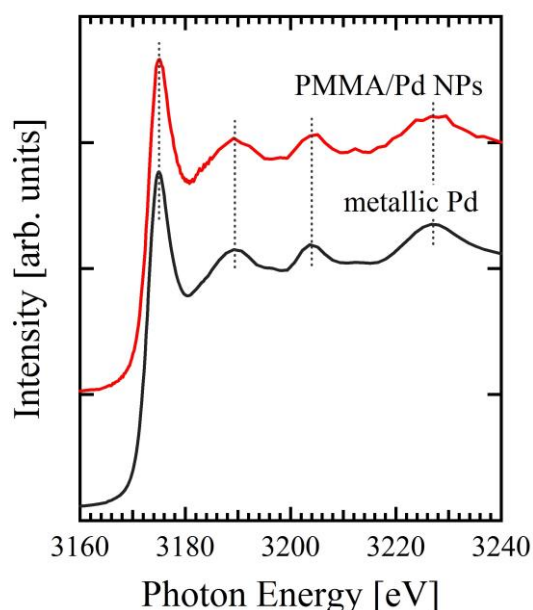


Fig. 1. Pd L₃-edge NEXAFS spectra of the PMMA/Pd nanoparticles (NPs) and metallic Pd.

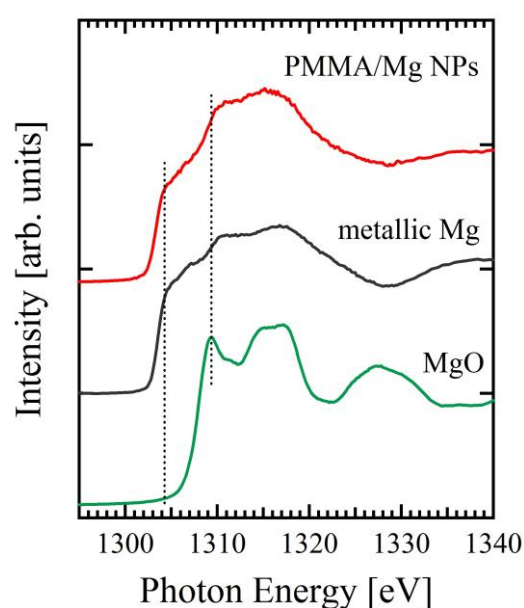


Fig. 2. Mg K-edge NEXAFS spectra of the PMMA/Mg NPs, metallic Mg and MgO.

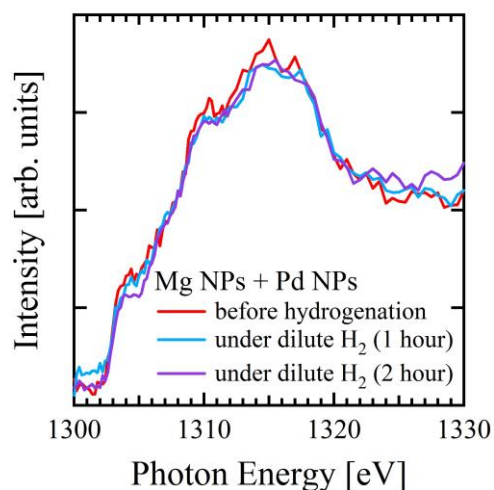


Fig. 3. Mg K-edge NEXAFS spectra for the composite of the Mg NPs and Pd NPs. The NEXAFS spectra have been obtained under He gas atmosphere (before hydrogenation) or dilute H₂ gas atmosphere (4 wt% H₂ in He).

文献

- [1] I.P. Jain, C. Lal, A. Jaini, *Int. J. Hydro. Ener.* **35**, 5133 (2010).
- [2] 吉村和記, *表面技術* **56**, 882 (2005).
- [3] 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).
- [4] Ki-Joon Jeon, H.R. Moon, A.M. Ruminski, B. Jiang, C. Kisielowski, R. Bardhan and J.J. Urban, *Nature Materials* **10**, 286 (2011).
- [5] S. Ogawa, S. Murakami, K. Shirai, K. Nakanishi, C. Tsukada, T. Ohta and S. Yagi, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **9**, 315 (2011).
- [6] 中西康次, 八木伸也, 太田俊明, *電気学会論文誌C* **130**, 1762 (2010).
- [7] S. Yagi, H. Sumida, K. Miura, T. Nomoto, K. Soda, G. Kutluk, H. Namatame and M. Taniguchi, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **4**, 258 (2006).