

3. 重水素標準試料の合成とERDA / RBSによる評価

岡崎 哲也*、西村 智朗**、高井 和之***

1. はじめに

水素は石油の約3倍にあたるエネルギー効率を持ち、その燃焼生成物が水蒸気であることから、現在、最も有望なクリーンエネルギーであると考えられている。水素エネルギー社会の実現には、軽量、コンパクトかつ安全に効率よく水素を貯蔵輸送する技術の確立が必要不可欠である。グラフェンはすべての炭素原子が表面にあることから、他の物質との相互作用が期待され、特に水素吸着によるバンドギャップ導入技術がすでに知られていることから、表面積が大きいナノグラフェンを用いた新たな水素貯蔵材料の開発が期待されている¹⁾。

一方、グラフェン/ナノグラフェンと水素との相互作用については未だ未解明な部分が多いが、グラフェンの水素化を触媒とする方法のうち、特に分子状水素がグラフェンの欠陥によってどのように活性化されるのか、そしてこのプロセスの活性部位となる H_2 - D_2 同位体交換についての研究がされている²⁾。重水素で標識された化合物は、安定で長期間の保存に耐えるとともに構成成分の構造解析や反応メカニズムの解明に利用できるため、様々な研究分野における有用性が指摘されている。分子内の水素を重水素で置き換えると、原子の質量が変化するため物理的、化学的変化(同位体効果)が生じる。本研究ではナノグラフェン中の水素と重水素を調べる研究を実施するにあたって必要な重水素の検出・定量法を模索するため、標準物質として水酸化マグネシウムと重水酸化マグネシウムの合成を行い、ERDA / RBSを用いて組成の評価を行った。

2. 実験

2.1 標準試料の作成

水酸化マグネシウム $Mg(OH)_2$ の合成を行うために塩化マグネシウム450 mgと蒸留水100 mlを加熱しながらスターラーで攪拌し、酸化カルシウム264 mg

を少量ずつ加えた。その後30分間静置をし、吸引ろ過して沈殿物をCu基板上に載せ回収した。また、重水酸化マグネシウム $Mg(OD)_2$ の合成を行うために重水100 mlを用いて同様の操作を行った。

2.3 ERDA, RBS測定

2.1で合成したCu基板上の $Mg(OH)_2$ を真空チャンバー内で一晚乾燥させ、その後、水蒸気雰囲気中でチャンバー内を満たして一晚置いた。取り出した試料の反跳散乱分析(ERDA)、ラザフォード後方散乱測定(RBS)を同時に行った。ERDAの測定条件は、バンデグラフ加速器AN2500で、加速電圧1800 eVのHeイオンビーム、溜め込み量を150、積算回数を20回とした。また、RBSの溜め込み量は150、積算回数を26回とした。 $Mg(OD)_2$ についてはチャンバー内を重水素雰囲気下にして同様の操作を行った。また、比較として市販の水酸化マグネシウム(富士フィルム和光純薬株式会社)についても同様の条件で測定を行った。

3. 結果と考察

3.1 RBS測定による組成分析

Fig. 1に $Mg(OH)_2$ 、Fig. 2に $Mg(OD)_2$ 、Fig. 3に市販の $Mg(OH)_2$ をRBS測定の結果を示す。今回のRBS測定においてMg、O、そして合成に用いたCaについて組成の割合を見ていく。Mgは700 eV、Mgは1000 eV、Caは1250 eVの位置にピークが現れるので、それを元に考えると合成された試料中にはMgだけではなく原料であるCaも含まれていることが検出されたことがわかる。しかし、それぞれのMg : O : Caの化学量論比は $Mg(OH)_2$ では1 : 2 : 0.03で、 $Mg(OD)_2$ では1 : 2 : 0.02であった。CaがMgに対して微量であったため組成比としては無視できると考えられる。また、市販の $Mg(OH)_2$ では1 : 1.7 : 0.001という結果になった。こちらもCaは無視できる組成比となったが、市販の $Mg(OH)_2$ にも関わらずMg : Oの組成比は1 :

*法政大学生命科学部、**法政大学イオンビーム工学研究所

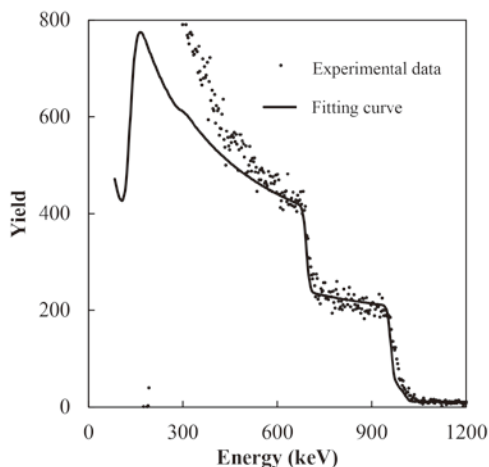


Fig. 1 RBS spectra of $Mg(OH)_2$

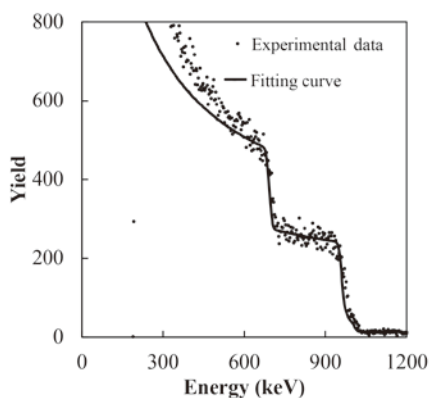


Fig. 2 RBS spectra of $Mg(OD)_2$

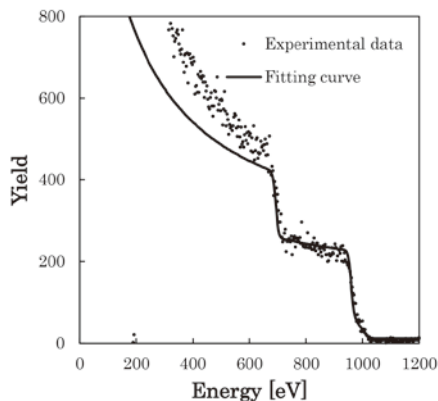


Fig. 3 RBS spectra of Commercially $Mg(OH)_2$

2ではなかった。これは自ら合成した試料は合成した直後の測定であったため大気成分の吸着の影響を特に受けなかったが、市販の試料については合成されてから時間が経ち大気に長期間触れていたことから組成に影響が出てしまったのではないかと考えられる。

また、RBS測定で得られた結果について今回は総溜めこみ量が装置側の設定条件通りであると仮定して解析を行っている。絶縁体試料であることも考慮すると実際の値はずれている可能性がある点は今後検討が必要である。

3.2 ERDAによる水素の測定

RBS測定から求められたMgとOの組成比を用いてERDAのデータを解析した結果をFig. 4に $Mg(OH)_2$ を示しFig. 5に $Mg(OD)_2$ 、Fig. 6に市販の $Mg(OH)_2$

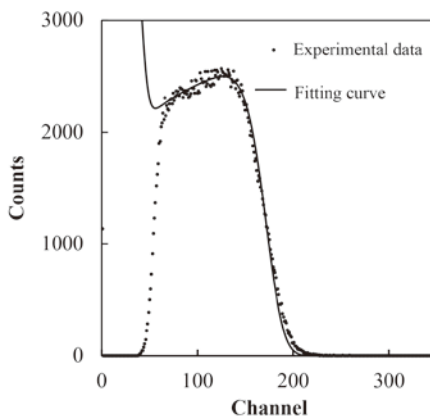


Fig. 4 ERDA spectra of $Mg(OH)_2$

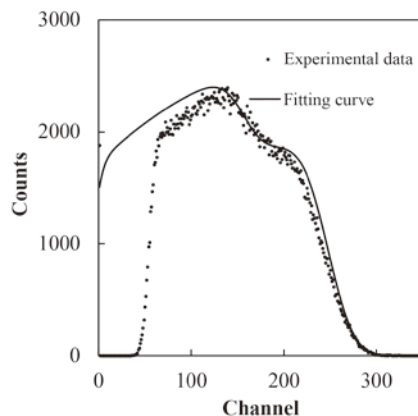


Fig. 5 ERDA spectra of $Mg(OD)_2$

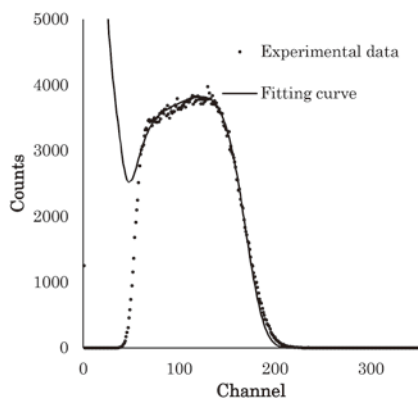


Fig. 6 ERDA spectra of commercially $\text{Mg}(\text{OH})_2$

を示す。これらのデータの横軸は検出器のチャンネル番号でおおよそ反跳粒子のエネルギーに対応している。Fig. 4 と Fig. 6 ではHに対応する200 Channel付近で反跳粒子の計数が立ち上がっていることがわかる。しかしFig. 5 ではDの存在を示す300 Channel付近で立ち上がっていることがわかる。RBSの結果により $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OD})_2$ 試料の組成比がいずれも $\text{Mg}:\text{O}=1:2$ であると固定して解析を行う事で $\text{Mg}(\text{OD})_2$ のH:Dが3:7と求まった。合成時に重水しか用いていないにも拘らずHが混入した原因としては合成後の乾燥、測定セルへの取り付け等の段階で、大気中の水分 H_2O と $\text{Mg}(\text{OD})_2$ 中の D_2O が交換したためであると考えられる。

4. 結論

標準物質として $\text{Mg}(\text{OD})_2$ を用いることにより、ERDAで水素と重水素の割合を見積もれることが分かった。しかし理想的な組成比の $\text{Mg}(\text{OD})_2$ を得ることが出来なかった。今後、合成方法やRBS測定やERDAの解析方法などを検討していく必要がある。

参考文献

- 1) G, Sunnardianto, K. Kusakabe *et al.*, *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**, 23691 (2017)
- 2) German Sastre *et al.* *Applied Catalysis*, **547**, 52. (2017)