

(様式第4号)

NEXAFS による Mg-Ni-Na 水素吸蔵合金中の Mg, Ni および Na 原子状態の同定

Identifications of Mg, Ni and Na atoms of hydrogen absorption Mg-Ni-Na alloys by NEXAFS

野北和宏^{1,2}, マシュー・グリーブス², 小林英一³
Kazuhiro Nogita^{1,2}, Matthew Greaves², Eiichi Kobayashi³

クイーンズランド大学¹, ハイdreキシア², 九州シンクロトン³
The University of Queensland¹, Hydrexia Ltd. Pty.², SAGA Light Source³

1. 概要

Mg-Ni 水素吸蔵合金に Na を添加した試料の Mg, Ni, Na および O 元素の原子状態を九州シンクロトン BL12 および BL15 の NEXAFS および EXAFS 測定装置により調べた。測定の結果、各試料の O-K 吸収端および Mg-K 吸収端 NEXAFS スペクトルのプロファイルに明確な違いが認められた。

NEXAFS and EXAFS measurements characterizing the atomic state of the elements Mg, Ni, Na and O in alloys of a Mg-Ni hydrogen storage alloy with and without Na additions have been performed under BL12 and BL15 at the Kyushu synchrotron. The results clearly show the difference in O-K and Mg-K NEXAFS spectrum between the samples.

2. 背景と研究目的：

本実験は、課題番号：080624N 「Mg-Ni-Na 水素吸蔵合金中の Na 原子状態の同定と選択的水素化結晶格子の同定」の継続実験として実施された。

Mg-Ni 合金は 1968 年オークリッジ国立研究所での発見されて以来[1]、最もよく知られている水素吸蔵合金である。その水素吸蔵量は現存する水素吸蔵合金で最大（純 Mg で 7.6wt%H₂）を示すにもかかわらず、長い間その吸放出温度の高さおよび速度の遅さから実用化されていなかった。申請者は、2005 年に、亜共晶 Mg-Mg₂Ni 合金の凝固時に Na などの元素を微量添加することにより、その凝固組織をナノ微細化することに成功し特許を取得した。その微細化により、水素吸放出温度の低下、実用化に耐えうる水素吸放出速度の加速に成功し、クイーンズランド州立大学発のベンチャー企業、Hydrexia 社を設立した。凝固時に添加する微量元素は、Mg-Mg₂Ni 合金のファセット相である Mg₂Ni 相中に取り込まれ、Mg が水素化するときの触媒としての Mg₂Ni の効果を誘起するものと考えられる。

本研究は、Mg-Ni 水素吸蔵合金において、Na 添加が水素特性に及ぼす触媒効果のメカニズムを解明することを目的として、水素吸蔵後お

び放出後の Mg-Ni および Mg-Ni-Na 合金の高真空での Mg, Ni, Na および O 原子の電子状態を XAFS により分析した。

3. 実験内容：NEXAFS測定およびEXAFS測定：

本研究では、水素を吸蔵または放出した Mg-Ni および Mg-Ni-Na 水素吸蔵合金中に含まれる元素 Mg, Ni, Na および O 周囲の局所構造を BL12 の NEXAFS により、Ni 元素周囲の局所構造を BL15 の EXAFS により観測した。共試材を Table 1 に示す。

Table. Samples

Sample name	Discription	NEXAFS elements			
		Mg	Ni	Na	O
Sample 1	Mg-7wt%Ni-Na-Hydrided	x	x,E	x	x
Sample 2	Mg-7wt%Ni-Na-Dehydrided	x	x,E	x	x
Sample 3	Mg-14wt%Ni-Na-Hydrided	x	x	x	
Sample 4	Mg-14wt%Ni-Hydrided	x	x		x
Sample 5	Mg-Na-Hydrided	x		x	x
Sample 6	Mg-Hydrided	x			x

E: EXAFS

元素 Na および Ni の有無および水素吸蔵、放出試料を計 6 個（粉末状 6 個）について測定した。

4. 結果、および、考察：

Fig1, 2 に全試料の NEXAFS スペクトルを示す。Mg の K 吸収端に起因するピークが全試

料とも、1310-1320eV 近辺に認められた。Ni および Na では明確な試料間の差異は認められなかった。一方、O の K 吸収端に起因するピークは、リファレンスとなる水素化した Mg (MgH_2) の吸収端と、水素化速度が速い MgNa、および MgNi 試料のプロファイルは明らかに異なっていることが認められた。さらに、Ni および Na を同時に添加した試料は、その水素化物と脱水素化物の違いは少なく、それら Ni と Na の添加効果が大いことが明確となった。すなわち、Ni および Na 添加試料で水素化の速度が向上した理由として、その粒子の表面酸化膜の性状に大きく依存していることが推測された。

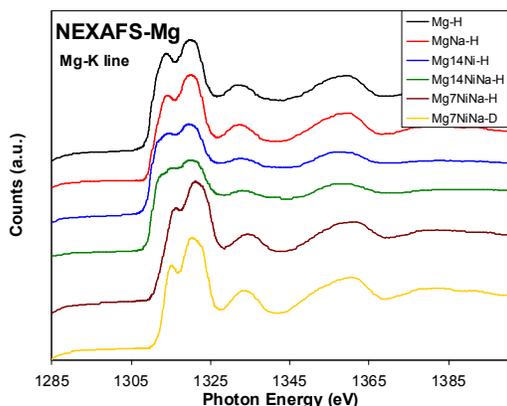


Fig.1 Mg-K NEXAFS spectrum for all samples.

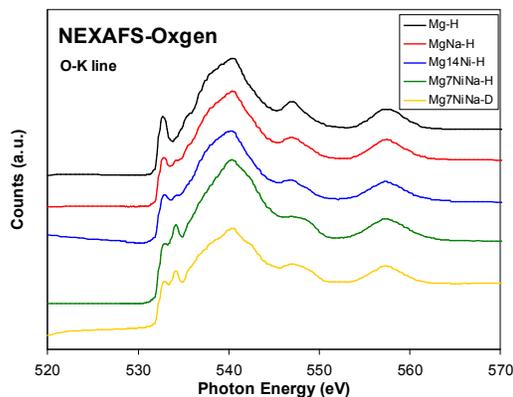


Fig.2 O-K NEXAFS spectrum for all samples.

5. 今後の課題：

同試料を BL12 の XPS による酸素測定により、それら試料間の表面酸化膜状態の性状を詳しく調べる必要がある。

6. 論文発表状況・特許状況：

XPS 測定の結果とあわせて論文発表予定。

7. 参考文献：

[1] J. J. Reilly and R. H. Wiswall, Jr., *Inorganic Chemistry*, 7 (1968) 2254.

8. キーワード：

XAFS (X 線吸収微細構造)

物質中で元素がどのような形態で存在しているのかを推測することができる測定方法。

