

(様式第4号)

**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**  
**Identifications of Na atoms and characterization of the atomic lattice of the hydrides**  
**in Mg-Ni-Na hydrogen absorption alloys**

野北和宏<sup>1,2</sup>、ショーン・オカート<sup>2</sup>、安田秀幸<sup>3</sup>、小林英一<sup>4</sup>  
**Kazuhiro Nogita<sup>1,2</sup>, Sean Ockert<sup>2</sup>, Hideyuki Yasuda<sup>3</sup>, Eiichi Kobayashi<sup>4</sup>**

クイーンズランド大学<sup>1</sup>、ハイドレキシア<sup>2</sup>、大阪大学<sup>3</sup>、九州シンクロトロン<sup>4</sup>  
**The University of Queensland<sup>1</sup>, Hydrexia Ltd. Pty.<sup>2</sup>, Osaka University<sup>3</sup>, SAGA Light Source<sup>4</sup>**

**1. 概要**

Mg-Ni 水素吸蔵合金に Na を添加した試料の Mg, Ni および Na 元素の原子状態を九州シンクロトロン BL12 の NEXAFS 測定装置により調べた。本研究の目的は、水素吸蔵特性に及ぼす Na の触媒の効果を同定することにある。測定の結果、各試料の 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。ビームライン故障により、計画していた XRD 測定は延期された。

NEXAFS measurements characterizing the atomic state of the elements Mg, Ni and Na in alloys of a Mg-Ni hydrogen storage alloy with and without Na additions have been performed under BL12 at the Kyushu synchrotron. The aim of the experiment is to clarify the mechanisms of improved hydrogen absorption kinetics that are currently presumed to result from the catalytic effects of Na. The results clearly show the difference in Mg-K NEXAFS spectrum between the samples. Due to technical difficulties with the beamline the complimentary XRD experiments that have been planned are currently postponed.

**2. 背景と研究目的：**

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% $H_2$ )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-Mg<sub>2</sub>Ni 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-Mg<sub>2</sub>Ni 合金のファセット相である Mg<sub>2</sub>Ni 相中に取り込まれ、Mg が水素化するときの触媒としての Mg<sub>2</sub>Ni 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、水素吸蔵後および放出後の Mg-Ni および Mg-Ni-Na 合金の高真空での Mg, Ni および Na 原子の電子状態を XAFS により分析した。また、XAFS 測定に用いた試料を粉末 XRD 測定し、Mg あるいは Mg<sub>2</sub>Ni 結晶の水

素化優先方位の同定および Na の効果を調べることを目的とした。

**3. 実験内容：XAFS測定のみ（XRD測定は故障のため延期）**

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 および Na 周囲の局所構造を観測した。

共試材を Table 1 に示す。

Table 1 XAFS samples

1	Mg-14wt%Ni as cast plate
2	Mg-14wt%Ni+Na as cast plate
3	Mg-14wt%Ni Dehydrided powder
4	Mg-14wt%Ni+Na Dehydrided powder
5	Mg-14wt%Ni Hydrided powder
6	Mg-14wt%Ni+Na Hydrided powder

元素 Na のドーピング有無および水素吸蔵、放出試料を計 4 個(粉末状 4 個) およびリファレンスとして、それぞれの試料の鑄造後試料(板材 2 個)について BL12 にて測定した。

実験手順を以下に示す。

① 試料ホルダーに試料をマウントする。

② 標準試料を用いて元素Mg、NiおよびNaで吸収カーブを測定し、スペクトル形状を確認する。  
 ③ 吸収カーブを確認した後、NEXAFS測定を行う。X線エネルギーは、Mg: 1285-1400eV、Ni:845-870eV、Na: 1060-1200eVの範囲で行った。

Fig.1aにBL12でのNEXAFS測定装置概観を、Fig.1bに粉末試料の概観を示す。

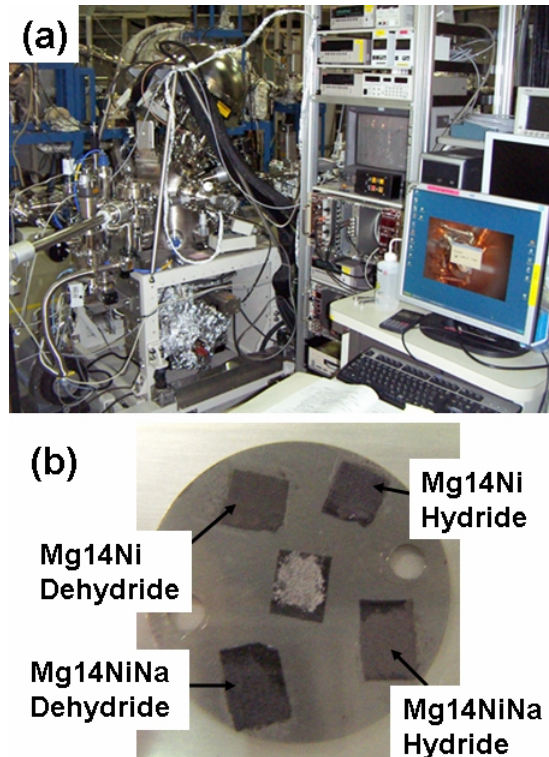


Fig.1 (a) BL12-XAFS, (b) Samples.

#### 4. 結果、および、考察：

Fig2にMg14NiNa as cast 試料のNaのK吸収端のNEXAFSスペクトルを示す。X線エネルギー1080eV付近にNaのK吸収端に対応するピークが明確に認められた。しかしながら、Mg14NiNa DehydrideおよびMg14NiNa Hydride試料では、このNaのK吸収端に起因するピークは測定できなかった。両試料のNa濃度は同じであるため、粉末試料のMg14NiNa DehydrideおよびMg14NiNa Hydride試料でNaが測定されなかった原因は、試料の形状（粉末状）に起因している可能性がある。もしくは、水素の吸放出を繰り返す過程で、Na元素がマトリックスから移動し、偏析したことが考えられるが、それら原因を特定するためには、今後の詳細なNEXAFS測定が必須である。

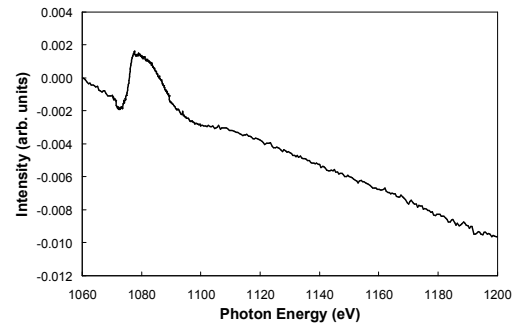


Fig.2 Na-K NEXAFS spectrum of Mg14NiNa-plate sample.

Fig.3に全試料のMgのK吸収端を示す。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。ピークの位置およびプロファイルは、as cast材と水素吸放出後の粉末試料において大きな違いが見られた。すなわち、as cast材のピーク位置は数eV高く、よりブロードになっていた。このことから、金属としてのMgおよびMgH<sub>2</sub>などの水素化物の電子状態が異なっていることが示された。しかし、今回のNEXAFS測定データからのみでの考察には限界があり、延期されたXRD測定結果が待たれる。

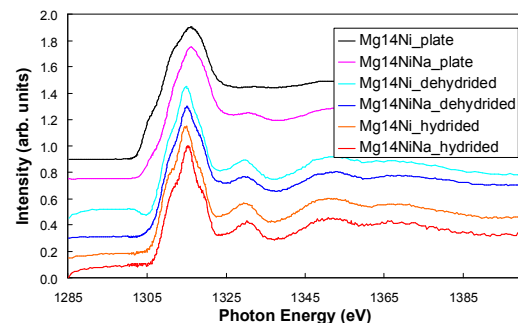


Fig.3 Mg-K NEXAFS spectrum for all samples.

5. 今後の課題：Na測定感度に及ぼす粉末試料と板材での違いを明確にする必要がある。また、NEXAFSと他の測定方法（XRDやXPSなど）との組み合わせによる結果の解釈が必須である。

6. 論文発表状況・特許状況：短報として論文発表予定。

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。