



## Mg-Ni 系ナノ粒子の 水素吸蔵・放出過程の解析

Analysis of storage and release of hydrogen for the Mg-Ni nanoparticles

八木伸也<sup>1,2</sup>, 小川智史<sup>2</sup>, 藤本大志<sup>2</sup>, 金井友美<sup>3</sup>, 内山直樹<sup>3</sup>  
Shinya Yagi<sup>1,2</sup>, Satoshi Ogawa<sup>2</sup>, Taishi Fujimoto<sup>2</sup>,  
Tomomi Kanai<sup>3</sup>, Naoki Uchiyama<sup>3</sup>

<sup>1</sup>名古屋大学エコトピア科学研究所, <sup>2</sup>名古屋大学大学院工学研究科,  
<sup>3</sup>(株)アツミテック 開発本部

<sup>1</sup>EcoTopia Science Institute, Nagoya University,

<sup>2</sup>Graduate School of Engineering, Nagoya University,

<sup>3</sup>R&D Division of Energy and Environment, ATSUMITEC Co., Ltd.

### 1. 測定実施日

2014 年 5 月 2 日 10 時 - 18 時 30 分 (2 シフト), BL5S1

2014 年 5 月 16 日 10 時 - 18 時 30 分 (2 シフト), BL5S1

2014 年 9 月 10 日 10 時 - 18 時 30 分 (2 シフト), BL5S1

2014 年 9 月 24 日 10 時 - 18 時 30 分 (2 シフト), BL5S1

### 2. 概要

水素吸蔵材料としての応用を目指して、Mg と Ni から成る二元系ナノ粒子を作製し、その水素ガス曝露前後における化学状態分析を Ni K-edge NEXAFS 測定を用いて行った。NEXAFS 分析から、Mg-Ni ナノ粒子では Mg と Ni の金属間化合物が形成されていることが明らかとなった。室温、0.1 MPa の水素雰囲気下に Mg-Ni ナノ粒子を曝してもその水素化は確認されず、これは最表面における酸化が原因であると考えられる。

### 3. 背景と研究目的

Mg は軽量かつ安価な水素吸蔵材料としてよく知られており [1]、自身の重量に対して 7.6 wt% もの水素を吸蔵することが可能である。しかし、水素吸放出

時に 300 °C 以上の高温条件を要することが実用上の問題となっており、室温程度での水素吸放出の実現が望まれている。Mg の水素吸放出時に必要な温度の低下に向けて、我々は Mg のナノ粒子化に注目している。Mg のナノ粒子化によって金属状態、水素化状態における熱的安定性が低下することが第一原理計算から予測されており [2]、学術的な観点からも非常に興味深い。われわれはこれまでに Mg のナノ粒子化に加えて、触媒金属として Pd を添加した二元系ナノ粒子を作製することで、室温における Mg の水素吸蔵が可能なことを示した [3]。今回われわれは、希少な Pd に代わる、より安価な触媒金属として Ni を加えた Mg ナノ粒子 (Mg-Ni ナノ粒子) に注目した。Mg-Ni 系の安定な金属間化合物である Mg<sub>2</sub>Ni は Mg に比べて 50 °C 程度低い温度で水素吸放出が可能であるため [4]、ナノ粒子化との相乗効果によって水素吸放出温度の低下が期待できる。本研究では、清浄表面を有するナノ粒子の作製が可能なガス中蒸発法を用いて Mg-Ni ナノ粒子を作製し、その水素ガス曝露前後での化学状態変化を、Ni K 吸収端近傍 X 線吸収微細構造 (Ni K-edge NEXAFS) 分析によって明らかにする。

#### 4. 実験内容

Mg-Ni ナノ粒子は He ガスを用いたガス中蒸発法を用いて作製した [3]。9.3 kPa の He ガス雰囲気下で Mg と Ni を同時に蒸発させることでナノ粒子の作製を行った。Ni K-edge NEXAFS 測定は、あいちシンクロトロン光センター (AichiSR) BL5S1 にて蛍光収量法を用いて行った。カプトン膜上に固着した Mg-Ni ナノ粒子を、大気酸化防止用のフッ素樹脂によって被覆することで、XAFS 測定用試料とした。Fig. 1 に示した水素曝露用チャンバ内に試料を封入し、水素曝露前後の NEXAFS スペクトルの変化を測定した。



Fig. 1 AichiSR BL5S1 に設置した水素曝露用チャンバ

## 5. 結果および考察

Fig. 2 に真空中で測定した Mg-Ni ナノ粒子の Ni K-edge NEXAFS スペクトルを赤実線で示す。標準試料である Ni 箔のスペクトルと、Mg-Ni ナノ粒子のそれは大きく形状が異なっており、金属 Ni とは異なる化学状態、たとえば Mg と Ni の金属間化合物が形成されていると考えられる。また、Mg-Ni ナノ粒子のスペクトル形状は *Vece et al.* が作製した Mg<sub>2</sub>Ni 薄膜のそれと類似していることから [5]、Mg<sub>2</sub>Ni と同様に Mg-Ni ナノ粒子中の Ni 周りには Mg が 8 配位していることが推察される。しかし、Mg-Ni ナノ粒子の広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) を Mg<sub>2</sub>Ni の結晶構造を仮定してフィッティングしたところ良い一致は得られなかったことから、Mg-Ni ナノ粒子の結晶性は低く、非晶質に近いということが示唆された。

0.1 MPa の水素ガス雰囲気下で測定した Mg-Ni ナノ粒子のスペクトルを Fig. 2 に青点線で示す。水素曝露によって NEXAFS スペクトルに大きな変化は見られず、水素化に対応する化学状態変化は見られなかった。事前に水晶振動子微量天秤 (QCM) を用いて Mg-Ni ナノ粒子の大気非曝露条件下での質量分析を行ったところ水素ガス曝露による質量増加が確認されたことから、試料準備の段階で Mg-Ni ナノ粒子の最表面が酸化し、水素分子解離活性が失われたために水素化が確認できなかったと考えられる。

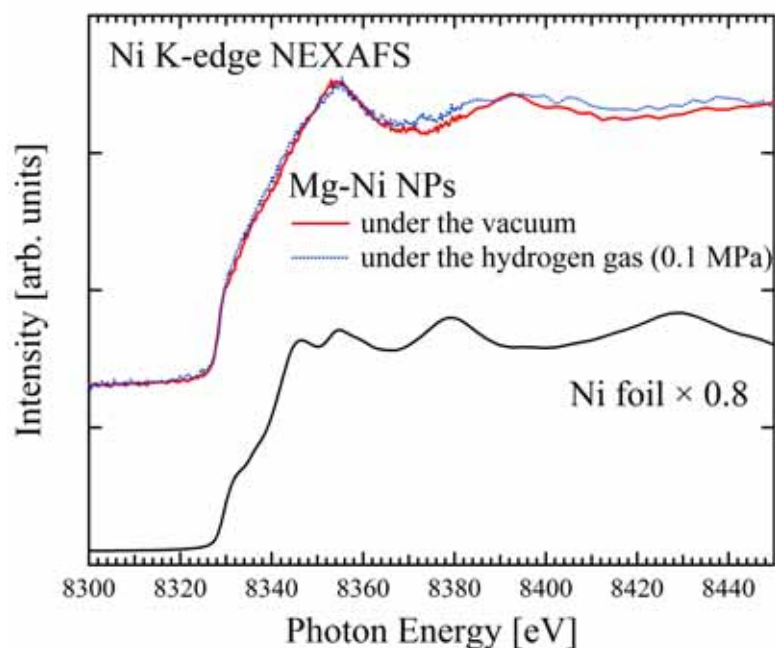


Fig. 2 水素ガス (0.1 MPa) 曝露前後における Mg-Ni ナノ粒子の Ni K-edge NEXAFS スペクトル

## 6. 今後の課題

Mg-Ni ナノ粒子の水素化、脱水素化の挙動を調べるためには、本研究で用いたフッ素樹脂の塗布による酸化抑制では不十分であり、より酸化を抑制した試料準備が必要となる。今後は、最も効果的と考えられる、ビームライン末端装置にナノ粒子作製チャンバを接続し、試料作製から測定まで大気非曝露条件下で行う方法を用いる。

## 7. 参考文献

- [1] I.P. Jain, C. Lal and A. Jaini, *Int. J. Hydro. Ener.* **35**, pp. 5133–5144 (2010).
- [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**, 47, pp. 16675-16680 (2005).
- [3] S. Ogawa, T. Fujimoto, T. Mizutani, M. Ogawa, C. Yogi, K. Kato, T. Ohta, T. Yoshida and S. Yagi, *Surf. Interface Anal.* **46**, pp. 1143 – 1146 (2014).

- [4] 大角泰章：『水素吸蔵合金 - その物性と応用』初版（アグネ技術センター，1993）。
- [5] M. Di Vece, A. M. J. van der Eerden, D. Grandjean, R. J. Westerwaal, W. Lohstroh, S. G. Nikitenko, J. J. Kelly and D. C. Koningsberger, *Materials Chemistry and Physics* **91**, 1–9 (2005).