



水素吸蔵・放出過程における被毒劣化要因の解明

英文題名 Study on poisoning deterioration factor in hydrogen absorption/desorption process

八木伸也、小川智史、塚田千恵、水谷剛士、
藤本大志、金井友美、内山直樹

Shinya YAGI, Satoshi OGAWA, Chie TSUKADA, Tsuyoshi MIZUTANI,
Taichi FUJIMOTO, Tomomi KANAI, Naoki UCHIYAMA

名古屋大学、株式会社アツミテック
Nagoya University, Atsumitech

1. 測定実施日

2013年11月29日 10時-18時30分 (2シフト), BL6N1
2013年12月10日 18時30分 - 22時30分 (1シフト), BL5S1
2013年12月10日 18時30分 - 22時30分 (1シフト), BL6N1
2014年2月19日 10時-18時30分 (2シフト), BL6N1
2014年2月21日 10時-18時30分 (2シフト), BL6N1
2014年2月26日 14時30分 - 22時30分 (2シフト), BL5S1
2014年2月28日 10時-18時30分 (2シフト), BL5S2

2. 概要

現在、ナノ粒子で構成されている Pd-MgNi 系を中心に水素吸蔵材料の研究開発を推進している。この材料は、現在、室温・大気圧で水素を繰り返し吸蔵・放出可能なレベルにあるが、大気中に放置していると、徐々に水素吸蔵・放出特性が劣化してしまう。その原因としては、大気中の水蒸気や酸素、さらには SO_x (過酸化硫黄) による被毒が考えられるが、その劣化メカニズムについては明らかではない。本研究課題は、この点にスポットライトをあてる。BL6N1 では、最表面に固着されている Pd ナノ粒子の酸素、水蒸気、SO_x について Pd L3-edge XAFS を、He-パスを用いて「その場雰囲気 XAFS 分析」を行う。また BL5S1 では、大気非暴露条件下で作製したナノ粒子試料について、in-situ 環境下で水素ガスを暴露し、水素吸蔵・放出過程における Ni の化学状態変化について調べる。

3. 背景と研究目的

Mg(マグネシウム)系材料に限っては、常温・常圧条件下で水素を吸蔵・放出する材料は報告がほとんど無いという現状である。我々は、Pd-MgNi 系を中心に水素吸蔵材料の研究開発を推進している。この材料は、現在、室温・大気圧で水素を繰り返し吸蔵・放出可能なレベルにある。さらなる高性能化として、吸蔵・放出の反応時間を短くするために、この材料を” ナノ粒子” で構成することを提案してきた。これにより、水素の解離反応や拡散速度を大きく改善できることや、使用材料を大幅に減らすことができる。

しかし、これまでの研究では、非常に清浄な表面を持つ状態でナノ粒子を製作しているため、大気中の酸素や水蒸気の吸着によって、水素吸蔵・放出特性が劣化してしまうことが明らかになっている。本研究課題では、軟 X 線から硬 X 線を用いた XAFS 分析によって、劣化要因を明らかにすることを目的とする。また、将来的に水素吸蔵時に水素ガスの漏れを検知しやすくすることを念頭におく必要もあることから、水素ガス中に” 付臭剤” として硫黄原子を含む有機分子である硫化ジメチル (Dimethyl Sulfide : DMS) を添加した場合を想定し、DMS と Pd ナノ粒子の吸着反応についても明らかにする。

4. 実験内容

XAFS 測定は、2 つのビームラインにて実施した。まず、BL5S1 では、Ni K 吸収端 XAFS、そして BL6N1 では Pd L3 吸収端 XAFS 測定を実施した。

それぞれのビームラインでは、使用する X 線のエネルギー領域が異なることと合わせて、それら X 線の透過能に大きな差がある。また、利用できるガス種に制限があるため以下の測定条件で XAFS 測定を実施した。

(1) BL5S1 : Ni ナノ粒子から成る薄膜試料について水素(100%)ガスの吸蔵・放出時における XAFS 測定。

(2) BL6N1 : Pd ナノ粒子を含む薄膜試料について硫黄被毒状態における XAFS 測定。

5. 結果および考察

(1) Ni ナノ粒子から成る薄膜試料の水素ガスの吸蔵・放出時における XAFS 測定

Ni ナノ粒子は、あらかじめ名古屋大学エコトピア科学研究所にて作製し、真空封止した状態で水素暴露チャンバとともに BL5S1 に搬入し、実験台上に固定した。実験装置について、図 1 に示す。

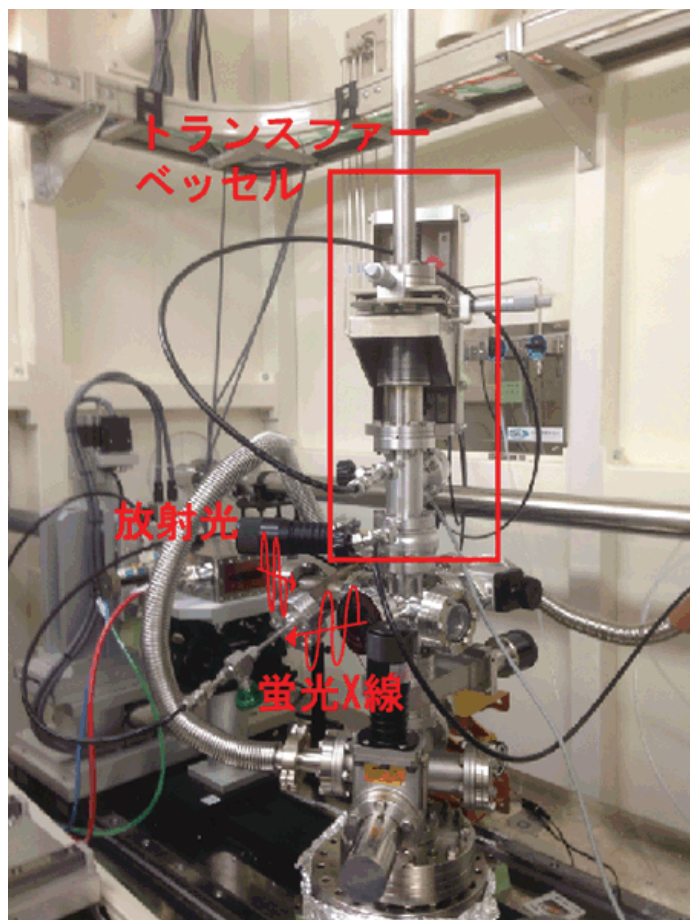


図 1 : BL5S1 末端部に設置した水素暴露チャンバの全景写真

放射光の導入部と蛍光 X 線の取り出し部には、真空用フランジ ICF70 に厚さ $20\mu\text{m}$ のカプトン膜をエポキシ系樹脂で固定して用いた。水素化時には、1 気圧まで純水素ガス（純度：99.99%）を徐々に導入し、脱水素化時には水素ガスを排気した後ヘリウムガスを 1 気圧まで導入して置換した。

BL5S1 にて XAFS 測定を行う前に、Ni ナノ粒子薄膜について水素吸蔵・放出特性を水晶振動子マイクロバランス(QCM)法で測定した結果について図 2 に示す。

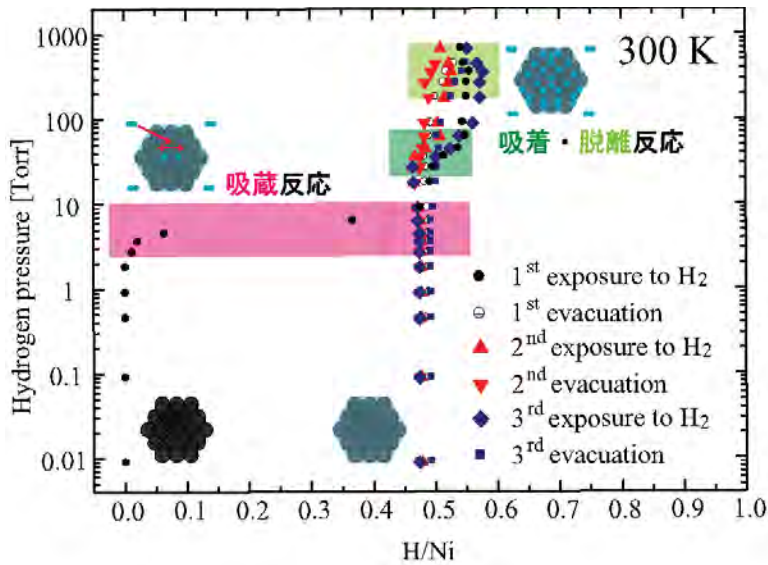


図2 : QCM 法による Ni ナノ粒子薄膜の水素吸蔵・放出特性測定結果

この結果によると、初回の水素暴露では室温で 7 Torr の低圧下で水素吸蔵が実現できていることがわかる。なお、7 Torr での吸蔵量は約 0.5 wt%である。(図2の横軸は、1.0 = 1.7 wt%に対応する) その後は 50 Torr 付近で水素ガスの Ni ナノ粒子表面への吸着・脱離反応を示した。しかし、2回目や3回目では水素吸蔵を示さなかった。この結果より、Ni ナノ粒子はバルクとは大きく異なる環境条件である、室温・7 Torr で水素を吸蔵することが示された。しかし、吸蔵された水素は Ni ナノ粒子内部で化学的に安定化していることが予想される。

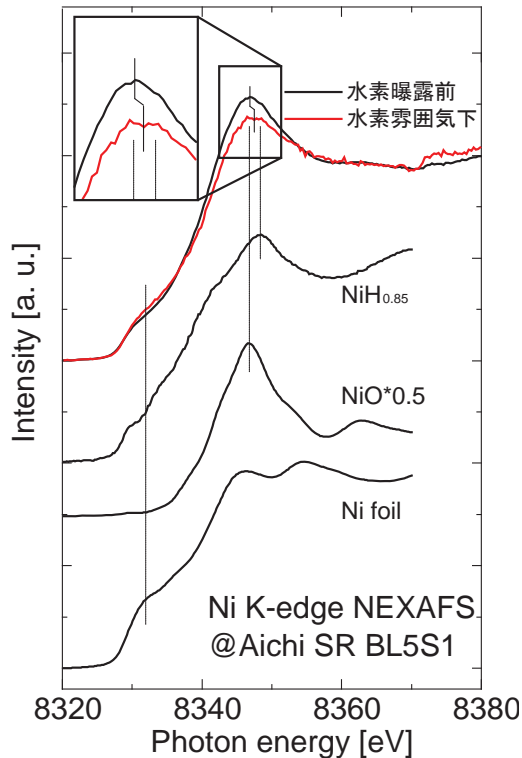


図3に Ni ナノ粒子薄膜の水素暴露前後と標準試料の NEXAFS スペクトルを示す。Ni ナノ粒子薄膜の NEXAFS スペクトルは、Ni foil (バルク) や酸化ニッケル試料のスペクトルとは異なった形状を示している。また、B. Lengeler ら[1]によって報告されている Ni 水素化物(NiH_{0.85})と比較すると、類似形状であることがわかる。

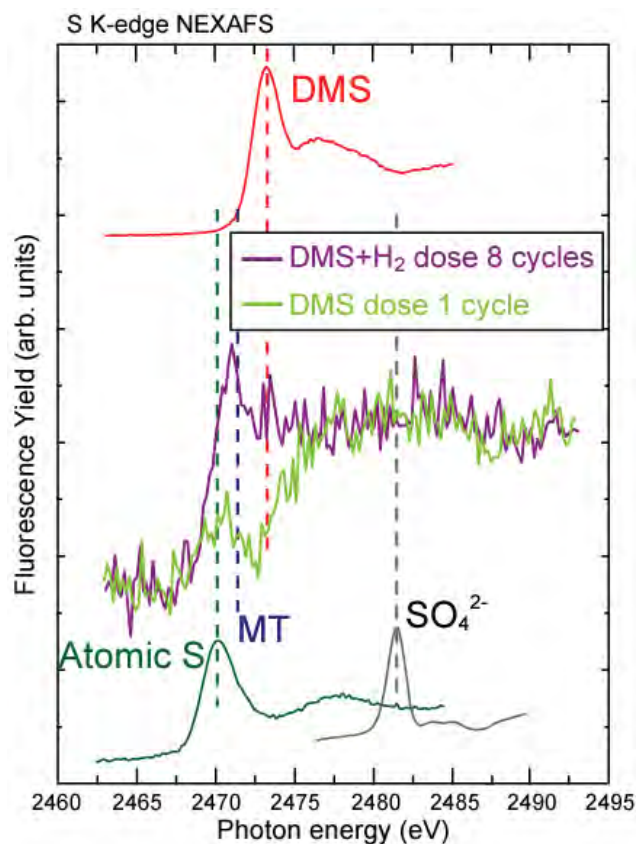
図3 : Ni ナノ粒子薄膜の水素暴露前後と標準試料の吸収端近傍(NEXAFS)スペクトル

しかし、ピークトップの位置を詳細に見てみると B. Lengeler らのスペクトルとは差がある。具体的には、我々の Ni ナノ粒子薄膜試料の場合は、水素暴露後に酸化反応が生じ、ピーク位置が NiO とほぼ同じ位置へシフトしている。先の QCM 測定の結果 (図 2) と合わせて考えると、Ni ナノ粒子は水素暴露時に酸化されると考えられる。その結果、吸蔵された水素は化学的に安定化され、水素放出には至らなかったと推測される。

(2) Pd ナノ粒子を含む薄膜試料の硫黄被毒状態における XAFS 測定

(1) と同様に Pd ナノ粒子を作製し、Ni 基板表面に固着したものを試料とした。しかし、Pd ナノ粒子の固着量が非常に低く、目的とする試料ができなかった。図 4 は、平成 24 年度に作製した Pd ナノ粒子試料に DMS ガスを暴露し硫黄被毒を施した試料と、更に水素化サイクル (水素暴露-真空排気) を実施した試料で測定した、S K 吸収端 NEXAFS スペクトルを示す。あわせて、標準試料として、DMS、硫黄そして硫酸化合物(SO₄)の NEXAFS スペクトルも示す。

作製した Pd ナノ粒子の固着量がきわめて微量のため、硫黄被毒に要した硫黄の吸着量はわずかであり定量的な解析は難しいが、定性的には DMS 暴露によつ



て Pd ナノ粒子表面には硫黄吸着が生じることがわかった。また、DMS 暴露と水素化サイクルを計 8 サイクル実施した後では、硫黄の吸着量が増加しつつ DMS の吸着量も増加して、硫黄被毒状態が形成されることが明らかとなった。

図 4 : Pd ナノ粒子の DMS による硫黄被毒後と水素化サイクルを実施した試料の S K 吸収端 NEXAFS スペクトル

6. 今後の課題

今後の課題は、以下のとおりである。

- ・ Ni ナノ粒子は実験室から放射光施設への輸送の過程で残留ガス成分によって酸化していたため、試料が酸化しにくい輸送機構の開発が必要である。具体的には、非蒸発ゲッターポンプ(NEG)や小型イオンポンプ等を活用した高真空対応トランスファーベッセルの開発を必要とする。
- ・ BL5S1 の末端ハッチ内にてナノ粒子を作製し、即時水素暴露実験が in-situ 条件下で実施できるような装置側の工夫を必要とする。
- ・ Pd ナノ粒子が効率よく固着できる試料作製側の工夫を必要とする。

7. 参考文献

- [1] B. Lengeler and R. Zeller, Solid State Commun. **51**, 889 (1984).