



## 水素化した Mg<sub>2</sub>Ni 合金の XRD および XAFS 解析

小川 智史<sup>1</sup>, 砥綿 眞一<sup>2</sup>

1 名古屋大学, 2 あいちシンクロトロン光センター

キーワード：マグネシウム合金, 水素吸蔵, Ni K-edge XAFS, 構造相転移

### 1. 背景と研究目的

水素は長期かつ大量の保存が可能なエネルギーキャリアとして注目されており、その実用に向けては信頼性の高い貯蔵方法の確立が不可欠である。Mg は高い水素吸蔵量を有し、さらに軽量かつ安価なことから水素貯蔵材料として注目されている。しかし、水素吸放出時に高温条件を必要とする、すなわちエネルギー効率が悪いという課題がその実用を妨げている。Mg の水素吸放出時のエネルギー効率の向上に向けては異種金属との合金化が有効であり、Ni との合金である Mg<sub>2</sub>Ni はよく知られた合金系である<sup>1)</sup>。Mg<sub>2</sub>Ni は水素吸蔵時に Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> を形成することで 3.6wt% の水素を吸蔵する。この Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> の結晶構造として低温相 (LT 相) と高温相 (HT 相) が知られており、235 °C 付近で構造相転移を起こすことが報告されている<sup>2)</sup>。この構造相転移温度付近における結晶構造の変化をつぶさに調べた研究は少ないため、本研究では Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> の構造相転移における結晶構造変化を調べることを目的として、*in-situ* 条件における Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> の Ni K 吸収端近傍 X 線吸収微細構造 (Ni K-edge XAFS) 測定を行った。

### 2. 実験内容

本研究では 2 種類の方法で Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> 試料を準備した。一つは高温状態から長時間の冷却によって得られた徐冷試料 (Annealed) であり、もう一つは急速に冷却することで得られた急冷試料 (Quenched) である。徐冷試料中では LT 相が、急冷試料中では HT 相がそれぞれ多く含まれていることが期待できる (試料作製方法の詳細に関しては実験番号 202006022 の報告を参照のこと)。Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> 試料は大気中で急速に酸化するため、測定用試料は大気非曝露条件下で準備した。水素雰囲気下で封止された試料をアルゴン置換されたグローブボックス内で取り出し、窒化ホウ素と混合してペレット成型することで XAFS 測定用試料とした。その後、試料を *in-situ* 測定用セルに封入して BL5S1 にて水素ガスフローおよび昇温をしながら透過法にて *in-situ* XAFS 測定を行った。

### 3. 結果および考察

Fig. 1 に Ni K-edge EXAFS から得られた動径分布関数 (RDF) を示す。昇温によって第 1 配位 (Ni-Mg) および第 2 配位 (Ni-Ni) に対応するピーク強度が減少していき、250 °C 付近で第 2 配位圏の様相が大きく変化していることが分かる。このことは Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> の相変態に対応しており、その様子を EXAFS によってとらえることに成功した。

### 4. 参考文献

- 1) J.J. Reilly and R.H. Wiswall Jr., *Inorg. Chem.* **7**, 2254 (1968).
- 2) J. Schefer *et al.*, *J. Less-Common Met.* **74**, 65 (1980).

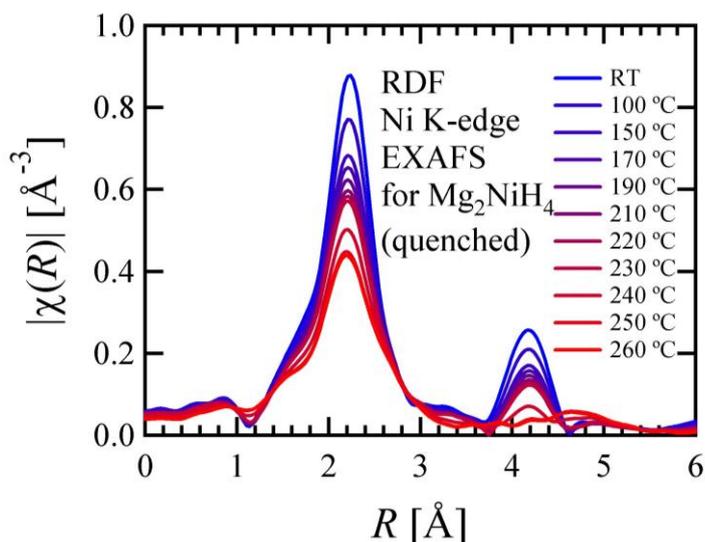


Fig. 1 Radial distribution function (RDF) of Ni K-edge EXAFS for quenched Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>.