

(様式第4号)

XPS による Mg-Ni-Na 水素吸蔵合金微粒子表面酸化状態の同定
Identifications of surface oxygen state of hydrogen absorption Mg-Ni-Na alloy particles by XPS

野北和宏^{1,2}、小林英一³
 Kazuhiro Nogita^{1,2}, Eiichi Kobayashi³

クイーンズランド大学¹、ハイドレキシア²、九州シンクロトロン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 を添加した試料の表面酸化膜の原子状態を九州シンクロトロン BL12 の XPS 測定装置により調べた。測定の結果、各試料の 0 - 1s ボンディングエネルギーのプロファイルに明確な違いが認められた。

XPS measurements characterizing the surface oxide atomic state of Mg-Ni hydrogen storage alloy with and without Na additions have been performed under BL12 at the Kyushu synchrotron. The results clearly show the difference in O-1s bonding energy spectrum between the samples.

2. 背景と研究目的：

本研究では、前回のプロジェクト(課題番号：080624N および 081150N)の BL12 による NEXAFS 測定結果から明らかとなった知見を踏まえて、BL12 の XPS により同試料の表面酸化状態を測定する。

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、最もよく知られている水素吸蔵合金である [1]。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、その凝固組織のナノ微細化に成功し、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 [2]。

前回および前前回の NEXAFS 実験(課題番号：080624N および 081150N)では、全ての試料において、Mg、Ni、Na および O (酸素) の吸収端に対応するピークが明確に認められた。

図 1 に、酸素の吸収端のプロファイルを示す。

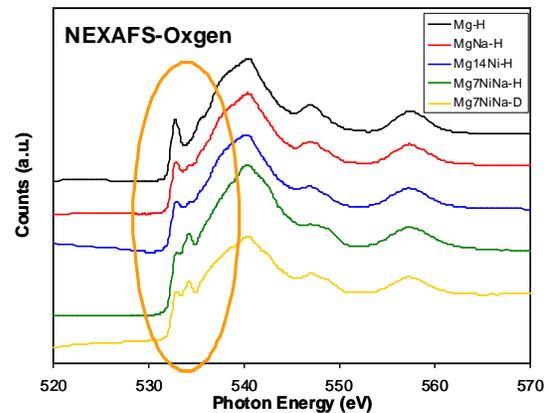


図1. Mg-Ni-Na水素吸蔵合金の酸素K吸収端 NEXAFS.

ここで、リファレンスとなる水素化した Mg (MgH₂) 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化物の違いは少なく、それら Ni と Na の添加効果が大き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。よって、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。

本研究は、水素吸蔵後および放出後のMg、Mg-NiおよびMg-Ni-Na合金の高真空でのXPSによる酸化膜の性状を調べることにより、水素特性に及ぼすNiおよびNa微量添加による触媒効果のメカニズムを解明することを目的とした。

3. 実験内容：XPS測定：

本研究では、水素を吸蔵したMg、MgNaおよびMg-Ni-Na水素吸蔵合金粒子表面の酸素 O 1s のボンディングエネルギーをBL12のXPSにて測定した。

4. 結果、および、考察：

図2に全試料および試料保持用カーボンテープの酸素 O 1s ボンディングエネルギーの測定プロファイルを示す。Mg-HおよびMg-Na-H試料の O 1s ピークのボンディングエネルギーは535~538eVの範囲にあり、MgOすなわちMgをベースとする試料の酸化膜から得られたものであることが明らかとなった。カーボンテープからの O 1s ピークは532eV付近にあり、測定試料のピークのエネルギーの違いはチャージに起因する測定誤差ではなく、MgOの酸化状態の違いによるものと推測される。

純Mg-Hの酸化膜の酸素 O 1s のエネルギーのピークは538eV付近に認められる。一方、Mg-Ni-HおよびMg-Na-Hは、どちらも純Mg-Hのエネルギーよりも低くなっていた。このことから、酸化膜MgOの酸素の性状が、Niおよび微量Naにより変化することが推測された。この結果は、前回のNEXAFSデータと同様の傾向を示した。

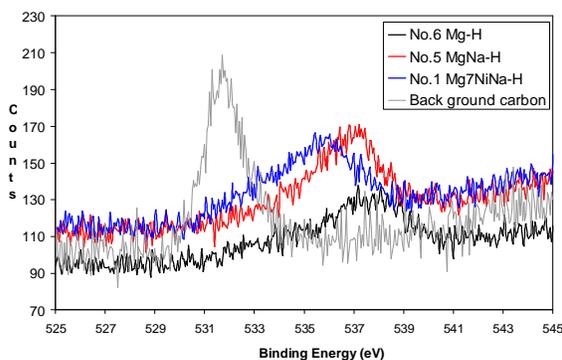


図2. Mg-Ni-Na水素吸蔵合金のO 1s内殻光電子スペクトル.

5. 今後の課題：

試料の種類によっては、試料がチャージアップしてしまったため、高エネルギー側にシフトしている可能性も否定できない。そのような試料の場合は、中和銃を用いてXPS測定を行い、エネルギーの絶対位置について補正を行う必要がある。したがって、スペクトルの再現性も含めてもう一度XPS測定を行う必要がある。また、今まで得られたNEXAFSのデータとあわせて水素吸蔵特性に及ぼすNaの影響を議論する。

6. 論文発表状況・特許状況：

NEXAFS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.
- [2] K. Nogita et al., Materials Science Forum 618-619 (2009) 391-394.

8. キーワード：

XPS (X線光電子分光)

測定試料表面にX線を照射し、生じる光電子のエネルギーを測定することで、試料の構成元素とその電子状態を分析する方法。

