

S24009

電気化学的処理による MgH_2 の電子状態の変化Change in the electronic structure of MgH_2 after the electrochemical process

片岡 理樹^a
Riki Kataoka^a

^a 産業技術総合研究所^aNational Institute of Advanced Industrial Science and Technology

e-mail: riki-kataoka@aist.go.jp

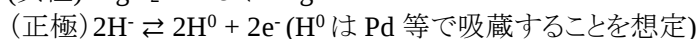
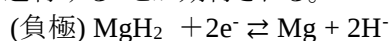
電気化学的な MgH_2 の脱水素化処理後の Mg K 端の XANES 測定を行い、 MgH_2 の反応性を評価した。評価後の試料の Mg K 端スペクトルは試験前後ともに、 MgH_2 のスペクトルと一致しており、電気化学処理による脱水素化反応が確認できる結果は得られなかった。試料は、反応面と反対側から測定を行ったため反応が十分進行していない領域を測定していた可能性がある。測定方法の見直しが必要であることがわかった。

Electrochemical reactivity of the MgH_2 was evaluated by Mg K-edge XANES measurement. The Mg K-edge spectrum of both samples, before and after electrochemical treatment, matched that of the MgH_2 reference spectrum. That indicates that dehydrogenation of MgH_2 by electrochemical treatment was not confirmed in this study. It is possible that the XANES spectra of treated sample were collected from the region where the electrochemical reaction had not sufficiently proceeded, since the measurement was performed from the opposite side of the surface where the reaction was expected to occur. Therefore, we need to reconsider the experimental conditions to determine whether MgH_2 was actually dehydrogenated.

Keywords: MgH_2 , Mg K-XANES, electrochemical, dehydrogenation

背景と研究目的

H^- を伝導する固体電解質が注目されており、その H^- 伝導体の一つである LaH_3 ははじめとした希土類水素化物系材料での H^- イオン伝導性の向上を目指して検討を進めている。これまでに La サイトに価数の異なるカチオンをドーピングした La-M-H が室温においても高 H^- イオン伝導体となると報告されており¹⁾、当グループにおいても La のほか Ce でも同様にイオン伝導性が発現することを確認している²⁾。この H^- イオン伝導体を利用することで、下記反応式に従い Li, Mg 等アルカリやアルカリ土類元素の水素化・脱水素化が室温近傍でも進行することが期待される。



本研究では、 $(\text{La,Na})\text{H}_{3-x}$ を H^- 電解質として用いた $\text{MgH}_2/(\text{La,Na})\text{H}_{3-x}/\text{Pd}$ セルを作製し、一定電位で保持することにより MgH_2 の脱水素化を試み、反応後の Mg の電子状態を評価することで Mg の脱水素化反応の有無を評価した。

実験

固体電解質である $(\text{La,Na})\text{H}_{3-x}$ (以下 LNH) は LaH_3 と NaH をボールミルで 500 rpm, 20 h 混合することで作製した。得られた電解質を用いて $\text{MgH}_2 + \text{LNH}/\text{LNH}/\text{Pd}$ セルを作製した。はじめに LNH 粉末 200 mg を $\phi 13$ のペレット成型器に投入し、10 MPa 以下の圧力で押し固め、その上から MgH_2 、LNH および KB をそれぞれ 10 mg, 60 mg, 10 mg を混合した粉末をさらに投入し、均した後に 378 MPa で加圧成形を行った。ペレット成形後 LNH 側の表面には Pd を蒸着した。 $\text{MgH}_2 + \text{LNH}$ 側には特に処理を施さず電気化学測定用ペレットとして用いた。

電気学試験は、Pd を正極、 MgH_2 を負極として、2 V の状態で 96 時間保持し MgH_2 の脱水素化処理を行った。

試験前後の試料の電子状態は、立命館SRセンターBL10にてMg K吸収端を蛍光収量法と電子収量法を用いて測定した。作製した電気化学測定用のセル裏側からX線を照射して測定したため、試料が最も反応したと考えられるMgH₂/LNH界面部分の情報は得られていないと考えられる。

結果、および、考察： Fig. 1 に電気化学測定前後の Mg K 吸収端 XANES 測定の結果を示す。

図下部には比較試料として MgH₂, MgO および Mg の XANES プロファイルを示している。比較試料のプロファイルのピーク位置は明確に異なっており、試料の脱水素化や酸化の影響は容易に判断できることがわかる。

試験前後の試料の XANES プロファイルのピークの立ち上がりのエネルギーに大きな変化は確認できなかった。また、図 1(b)に電気化学試験前後の XANES プロファイルを一次微分した結果を示す。それぞれのピークの位置がほぼ完全に一致しており、また、Mg の存在を示唆する様な、1303 eV におけるプロファイルの立ち上がりは確認できなかった。以上のことから、今回の測定において MgH₂ の電気化学的な脱水素化反応を示す証拠は見つからなかった。

今回の測定で Mg のピークが見られなかった原因の一つとして、測定面として反応が進行する MgH₂+LNH/LNH 界面ではなく、電極の裏側から測定を行ったため反応部分を検出できなかった可能性が挙げられる。実施した電気化学反応において検出された電流が、全て MgH₂ の脱水素反応に寄与したと仮定すると、半分の MgH₂ が反応したことになる。本測定手法では蛍光収量法を用いた場合でも数 μm 程度の深さ方向までの情報しか得られず、また試料ペレットの厚みが数百 μm であることから試料全体まで反応していなかったことが予想される。

今後の課題として、測定部位として、試料/電解質界面付近を測定できる方法を考えること、また、電極を薄膜化し内部まで測定できる試料を作製すること、が挙げられ、スパッタ法による電極作製など検討し、再度測定を試みる予定である。

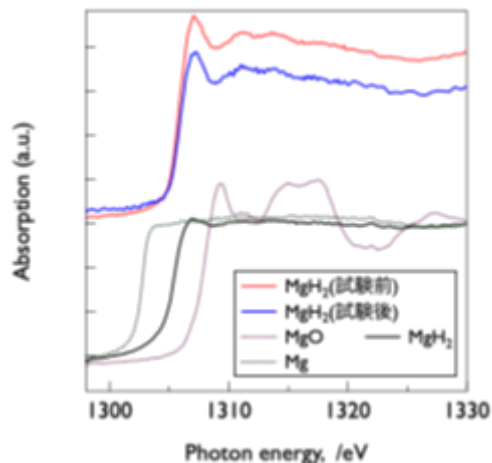


図1 電気化学処理前後の MgH₂、比較用 MgO、Mg、MgH₂ の Mg K 端 XANES スペクトル

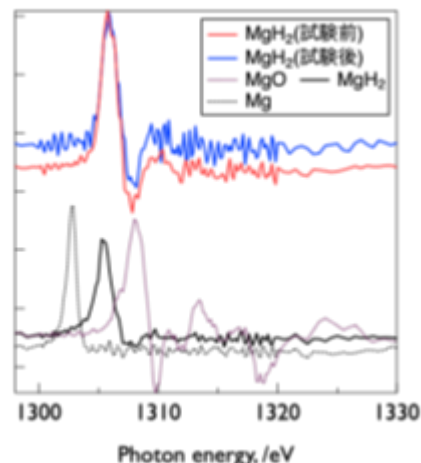


図2 電気化学処理前後の MgH₂、比較用 MgO、Mg、MgH₂ の Mg K 端 XANES の一次微分スペクトル

参考文献

- [1] Y. Izumi et al., Advanced Energy Materials, 13 (2023) 2301993.
- [2] 片岡理樹 日本金属学会 2025 年春季講演大会(74)

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

・本研究成果は引き続き、今年度にも希望する測定結果と合わせて学会・論文発表を予定している。