

XAFS 法による添加物処理した Mg 系水素貯蔵材料の 化学結合状態分析

広島大学自然科学研究支援開発センター 花田信子、市川貴之、藤井博信

[目的] 水素エネルギー社会の実現を目指して、燃料電池用の水素貯蔵材料の研究が急がれている。数ある貯蔵材料の候補のうち、マグネシウム(Mg)を用いた反応： $\text{MgH}_2 \leftrightarrow \text{Mg} + \text{H}_2$ は 7 重量%以上という高容量の水素を貯蔵しうるため、世界的に実用化が期待されている有望な材料である。しかし、この系は表面の活性が乏しいため水素の吸蔵放出反応速度が非常に遅い。そこで、我々のグループでは少量の遷移金属ナノ粒子を機械的ミリング法によって MgH_2 粉末中に一様混合し、 MgH_2 の水素貯蔵特性改善を図った。その結果、水素放出特性が改善され触媒効果がみられた。一般に遷移金属単体の表面は非常に活性であり水素分子を解離・再結合させる作用があるため、 MgH_2 粒子表面に担持された遷移金属が水素放出反応を進めるのを容易にしたと考えられる。これに対して、表面活性が非常に乏しいと考えられる遷移金属酸化物 (Nb_2O_5 マイクロ粒子、 V_2O_5 マイクロ粒子、 TiO_2 ナノ粒子) を添加した試料においても遷移金属を添加した試料と同様に水素放出特性の改善がみられた。金属単体の場合とは逆に、金属酸化物が水素分子を解離する作用を有するとは考えられていない。また、これらの試料は添加物がミリング処理によりナノスケール分散していることや、触媒の性質上添加量が少ないことから、研究室レベルの X 線回折測定から明瞭な情報を得ることはこれまで困難であった。そこで、触媒機構解明の第一歩である添加物の化学状態同定を実現するため、本研究では、SPring-8 における高輝度放射光により、XAFS 法で Mg 系水素貯蔵材料中の添加物の化学状態分析を行う事を目的とした。

[実験方法] 粉末状の MgH_2 に対して遷移金属酸化物(Nb_2O_5 マイクロ粒子、 V_2O_5 マイクロ粒子、 TiO_2 ナノ粒子)を 1mol%それぞれ添加し、ミリング処理を高純度水素 1.0 MPa 下で 2、20 時間行った。XAFS 測定は、Nb、V、Ti の K 吸収端においてそれぞれ行われた。試料の酸化を防ぐために、グローブボックス内で直径 10mm の試料ペレットを作製し、カプトンシートにより密閉処理した。

[実験結果] 図 1 に Nb の K 吸収端 XANES プロファイルを示す。測定された試料は、 MgH_2 に 1mol%の Nb_2O_5 を添加してミリング処理を 20 時間行ったもの、それを 200°C で 8 時間真空引きして水素放出させたもの、さらに 200°C で水素 1.0MPa 下で 8 時間おいて再吸蔵させたものの 3 種類である。また、参照試料として市販の Nb と Nb_2O_5 粉末についても測

定を行った。まず、ミリング処理した試料の XANES プロファイルは、参照試料の Nb と Nb₂O₅ の吸収端の間に位置している。このことから、添加物質 Nb₂O₅ はミリング処理によって、より金属的な状態に変化したことが分かる。また、この試料の X 線回折測定において Nb₂O₅ のピークがみられないこと、MgO のピークが成長していることから、ミリングによってナノスケール分散する過程で Mg により還元されて Nb と MgO に変化したと考えられる。従って、ナノスケールに分散した金属的な Nb が MgH₂ の水素放出特性に対して触媒効果を示したと考えられる。さらに、水素放出させた試料の XANES プロファイルは、ミリング処理後に比べてより金属的な低エネルギー側にシフトしていることから、添加物質は、水素放出に伴う熱処理によってさらに金属的な状態へと還元されることが分かった。再水素吸蔵させた試料の XANES プロファイルは、ミリング処理後とほぼ等しく、添加物質の価数が水素放出後に比べ増加したことを示している。

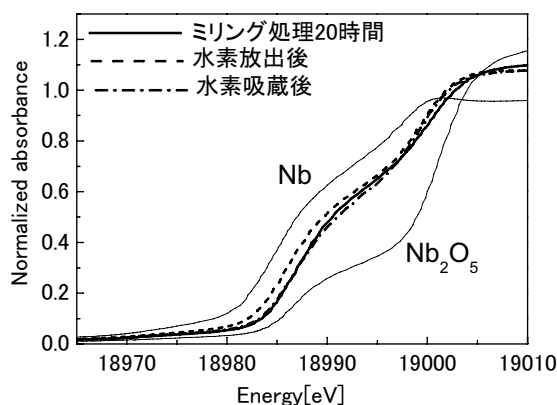


図 1. Nb の K 吸収端の XANES プロファイル

V₂O₅ を MgH₂ に添加した試料においても同様の傾向が見られた。図 2 に示すように、MgH₂ に 1mol% の V₂O₅ を添加してミリング処理を 20 時間施した試料の V の K 吸収端 XANES プロファイルは、参照試料である V と V₂O₅ の間に位置する。このことより、V₂O₅ もミリング中に Mg によって還元されて、より金属的な状態に変化したと考えられる。従って、ナノメートルスケールに分散した金属的な V が MgH₂ の水素放出特性に対して触媒作用を示したと考えられる。

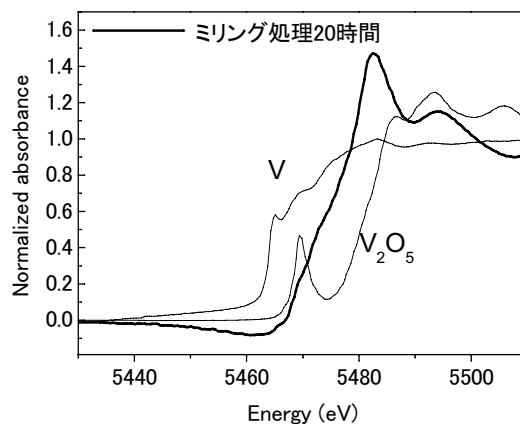


図 2. V の K 吸収端 XANES プロファイル

続いて図 3 に、 MgH_2 に 1mol% の TiO_2 ナノ粒子を添加してミリング処理を 2 時間と 20 時間施した試料の Ti の K 吸収端 XANES プロファイルをそれぞれ示す。参照試料として、Ti と TiO_2 ナノ粒子についても測定を行った。2 時間のミリング処理を施した試料の XANES プロファイルは、Ti と TiO_2 の吸収端の中間に位置している。さらに、20 時間のミリング処理を施した試料のプロファイルは、2 時間の処理に比べてより金属的な状態へとシフトしている。このことは、添加物 TiO_2 はミリング時間が長くなるにつれて、Mg により還元されて金属的な Ti へ変化していくことを示唆していると考えられる。昇温脱離質量スペクトルによる水素放出測定においても、ミリング時間が長くなるにつれて水素放出温度が低温化し同様の傾向が見られている。従って、ナノメートルスケールに分散した金属的な Ti が MgH_2 の水素放出特性に対して触媒作用を示したと考えられる。

XAFS 法を用いることにより本研究で初めて Mg 系水素貯蔵材料中の添加物の化学状態が直接観測され、遷移金属酸化物の水素放出特性に対する触媒機構が明らかになった。

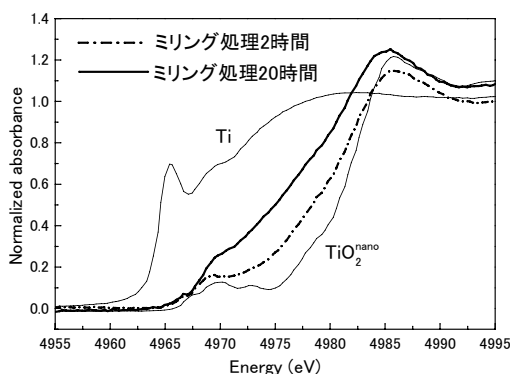


図 3. Ti の K 吸収端 XANES プロファイル