

XAFS 法による Li-N-H 系水素貯蔵材料に 添加した触媒の化学状態分析

広島大学自然科学研究支援開発センター 磯部繁人 市川貴之 藤井博信

[背景目的]

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、現在最も有望視されている材料として M-N-H 系材料 (M=Li, Na, Mg, Ca) がある。この材料は左記アルカリ金属およびアルカリ土類金属のアミドと水素化物の複合体により構成されており、金属原子(M)、窒素原子(N) および水素原子(H)にて系が特徴付けられるために、M-N-H 系材料と総称されている。この系は、軽元素で構成されている為、重量あたりの水素含有量が非常に大きい反面、水素化脱水素化反応速度が遅いという欠点がある。そこで、反応速度論的な試料特性の向上を目的として、各種の触媒添加処理が施されている。実際、Li-N-H 系材料において、Ti 系化合物を少量メカニカルミリング法により添加混合処理した試料の、水素放出特性はその触媒作用により劇的に改善されることが明らかとなっている。図 1 に各種 Ti 系触媒を担持した試料の水素放出プロファイルを示す ($\text{TiO}_2^{\text{micro}}$, Ti^{micro} : マイクロ粒子、 $\text{TiO}_2^{\text{nano}}$, Ti^{nano} : ナノ粒子)。同じ物質を添加しても添加前の粒径によって触媒作用は大きく異なる。ここで、水素放出特性が改善された(右列)試料中の Ti の化学状態は、水素放出特性が改善されなかった(左列)試料中のそれとどのような違いがあるか興味もたれる。しかし、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。触媒の効果を最大限利用し、より高性能な材料を設計するには、触媒機構を理解することが非常に重要であることは言うまでもない。そこで、触媒機構解明の第一歩として添加物の化学状態同定を実現するため、本研究では、SPring-8 での高輝度放射光により、XAFS 法で Li-N-H 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。

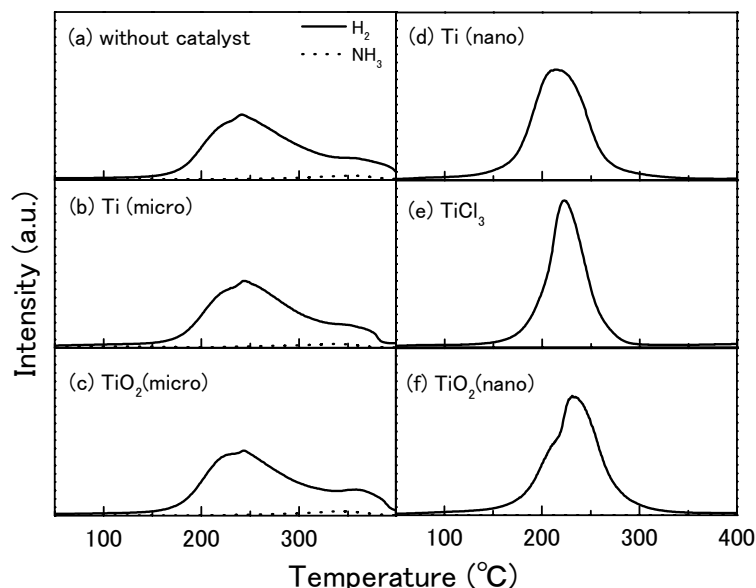


図1 各種 Ti 系触媒を担持した試料の水素放出プロファイル

[実験方法]

試料は、モル比が 1 : 1 の LiH と LiNH_2 に、それぞれ単独に 1mol% の各種 Ti 系化合物 (TiCl_3 、 TiO_2 マイクロ粒子、 TiO_2 ナノ粒子、Ti マイクロ粒子、Ti ナノ粒子) を添加し、水素圧 1MPa 下で 2 時間ボールミリングすることによって作製した。XAFS 測定は、Ti の K 吸収端近傍のエネルギー領域にて行った。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 2 に TiCl_3 、 $\text{TiO}_2^{\text{nano}}$ 、 Ti^{nano} 、 Ti^{micro} 、 $\text{TiO}_2^{\text{micro}}$ 、をそれぞれ担持した試料、参照として TiH_2 、 $\text{TiO}_2^{\text{micro}}$ それぞれ単独の XANES プロファイルを示す。触媒作用を示さなかった $+\text{Ti}^{\text{micro}}$ 及び $+\text{TiO}_2^{\text{micro}}$ の試料は、それぞれ参照用試料 TiH_2 及び $\text{TiO}_2^{\text{micro}}$ のプロファイルと類似してる。 TiH_2 は添加した Ti^{micro} がミリング時に水素化したものであると考えられる。一方、触媒作用を示した $+\text{TiCl}_3$ 、 $+\text{TiO}_2^{\text{nano}}$ 及び $+\text{Ti}^{\text{nano}}$ の試料においては、添加した物質が異なるにも拘らずほぼ同じ XANES プロファイルが観測された。このことから、触媒作用の有無と Ti の化学状態に、何らかの相関があると考えられる。

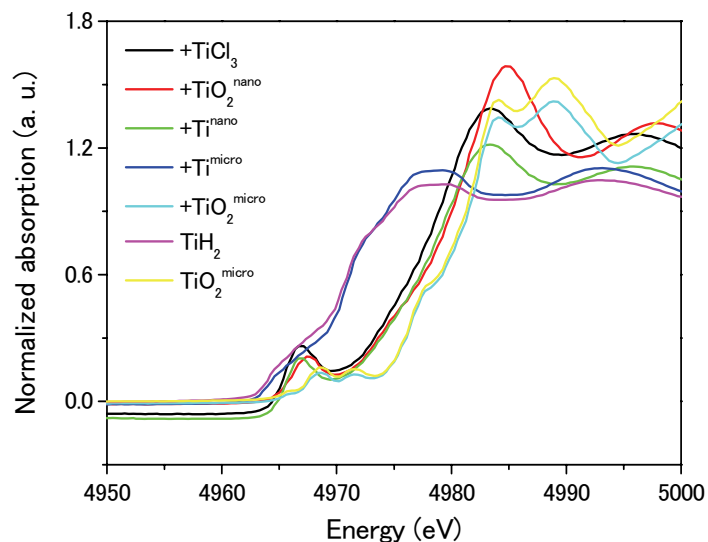


図2 TiCl_3 、 $\text{TiO}_2^{\text{nano}}$ 、 Ti^{nano} 、 Ti^{micro} 、 $\text{TiO}_2^{\text{micro}}$ をそれぞれ担持した試料、参照として TiH_2 、 $\text{TiO}_2^{\text{micro}}$ それぞれ単独の XANES プロファイル

図3に TiCl_3 を担持した試料と、参照として TiCl_3 、 $\text{TiO}_2^{\text{nano}}$ 、 Ti^{nano} 、 Ti^{micro} それぞれ単独の XANES プロファイルを示す。 TiCl_3 を担持した試料中の Ti の XANES プロファイルは、 TiCl_3 のそれとは全く異なり、参照用に測定した TiH_2 、 $\text{TiO}_2^{\text{micro}}$ 、 $\text{TiO}_2^{\text{nano}}$ 、 TiO 、 Ti_2O_3 、 Ti^{nano} 、 Ti^{micro} の XANES プロファイルと比較すると、 Ti^{nano} に最も近い形状を示した。 Ti^{nano} はドイツの研究グループで調整された、32 個の Ti 原子から成るナノクラスターである。 TiCl_3 を担持した試料中の Ti と Ti^{nano} の吸収端が TiCl_3 と TiO_2 に挟まれている事から、それらの価数は+3 から+4の間であると考えられる。動径分布関数などの、より詳細な情報を得るため、現在 EXAFS プロファイルを解析中である。

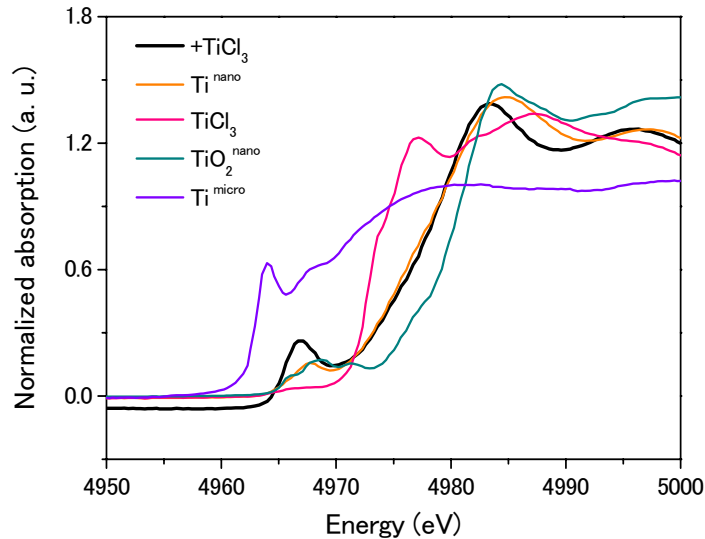


図3 TiCl_3 を担持した試料と、参照として TiCl_3 、 $\text{TiO}_2^{\text{nano}}$ 、 Ti^{nano} 、 Ti^{micro} のそれぞれ単独の XANES プロファイル

図4に、 LiH と LiNH_2 に 1mol% の TiCl_3 を担持した試料とそれぞれ単独に 1mol% の TiCl_3 を担持した試料の XANES プロファイルを示す。 LiH と LiNH_2 に 1mol% の TiCl_3 を担持した試料の XANES プロファイルは、 LiNH_2 単独に担持した試料のそれとほぼ同じである。一方、 LiH 単独に担持された TiCl_3 は TiH_2 に近い化学状態へ還元されるという結果が得られた。つまり、触媒作用を有する Ti は LiNH_2 とのミリング処理により生成されているということが明らかとなった。

本測定において得られた以上の知見は、水素貯蔵材料における触媒機構解明へと繋がる非常に有用な情報であり、現在解析中である各試料の EXAFS プロファイルから更なる理解が期待できる。

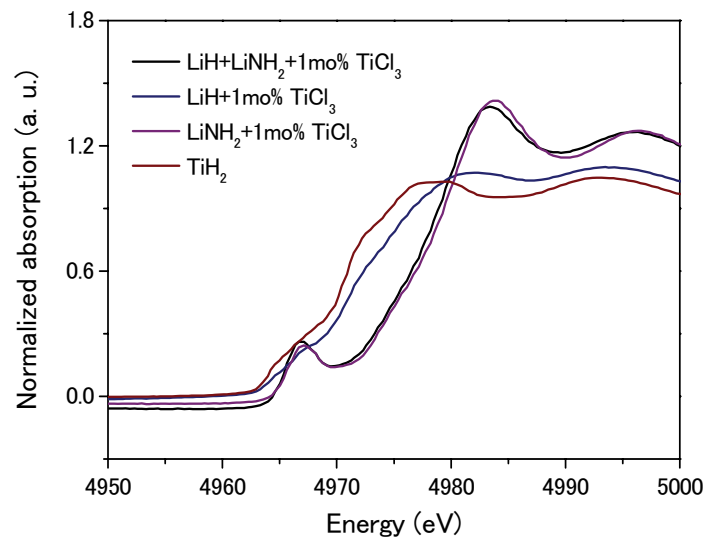


図4 LiH と LiNH₂ に 1mol% の TiCl₃ を担持した試料とそれぞれ単独に 1mol% の TiCl₃ を担持した試料の XANES プロファイル