

## XAFS 法による Li-Mg-N-H 系水素貯蔵材料に 添加した化合物の化学状態分析

太平洋セメント株式会社中央研究所 常世田和彦  
広島大学自然科学研究支援開発センター 市川貴之  
神奈川大学工学部応用化学科 宮尾敏広

### 【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 M-N-H 系材料(M=Li, Na, Mg, Ca)がある。この材料は上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いる。この系は、軽元素で構成されているため、質量当りの水素含有量が非常に大きい反面、水素化および脱水素化反応速度が遅い。そこで、我々のグループでは Li-Mg-N-H 系材料に少量の遷移金属塩化物を機械的ミリング法によって混合処理し、水素貯蔵特性改善を図った。当初、 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$  と  $\text{LiH}$  を出発原料として検討を行ってきたが、 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$  は市販品として購入することができず、また工業的な製造方法も確立されていないことから、市販品である  $\text{LiNH}_2$  と  $\text{MgH}_2$  を出発原料とした系についても並行して検討を行った。その結果、添加した遷移金属塩化物は  $\text{MgH}_2$  と  $\text{LiNH}_2$  を出発原料とした場合のみに水素放出特性に大きく影響している(図 1、左列)が、 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$  と  $\text{LiH}$  を出発原料とした場合にはほとんど影響していない(図 1、右列)ことが確認できている。両反応は同じメカニズムで反応が進行するものと考えられ、実際に脱水素化後および水素化後は X 線回折では同じ相になっていることが分かった。

そこで、触媒解明機構の第一歩として添加効果が確認できた  $\text{LiNH}_2$  と  $\text{MgH}_2$  に添加した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-Mg-N-H 系水素貯蔵材料中の添加物の化学状態分析を行うことを目的とした。

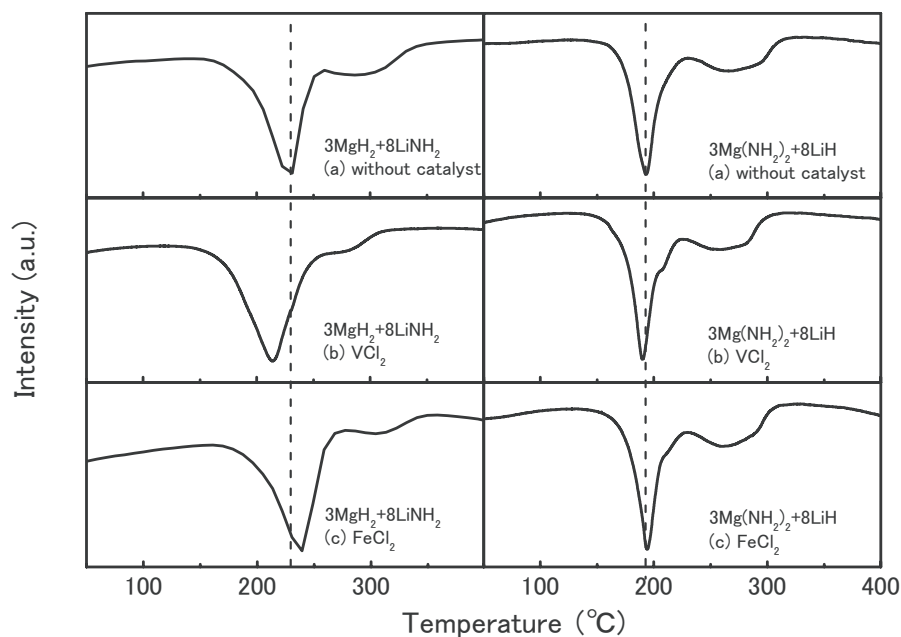


図1 各種添加物を添加した試料の水素放出に伴う DTA プロファイル

**【実験方法】**

モル比で  $\text{MgH}_2:\text{LiNH}_2=3:8$  および  $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2:\text{LiH}=3:8$  に配合した試料に対して遷移金属塩化物( $\text{VCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_2$ )を 2mol%添加し、アルゴンガス 1MPa 下で 2 時間ミリング処理することによって調製した。XAFS 測定は、V、Fe の K 吸収端においてそれぞれ行われた。試料は酸化を防ぐために、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封処理した。

## 【実験結果および考察】

### 1. $\text{VCl}_2$ の添加効果

図2に $\text{VCl}_2$ のVのK吸収端XANESプロファイルを示す。測定された試料は、 $\text{MgH}_2 + \text{LiNH}_2$ に2mol%の $\text{VCl}_2$ を添加してミリング処理を2時間行ったもの、それを $350^\circ\text{C}$ で16時間真空引きして加熱処理させたもの、さらに $200^\circ\text{C}$ で水素10MPa下で12時間おいて再吸蔵させたものと、 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2 + \text{LiH}$ に2mol%の $\text{VCl}_2$ を添加してミリング処理させたものの4つである。また、参照試料として市販のV、 $\text{VCl}_2$ および $\text{V}_2\text{O}_5$ についても測定を行った。ミリング処理した試料のXANESプロファイルは、参照試料の $\text{VCl}_2$ と $\text{V}_2\text{O}_5$ の間に位置している。また、プリエッジピークが $\text{VCl}_2$ の吸収の立ち上がりよりも低エネルギー側で顕在化している。このことから、添加物質 $\text{VCl}_2$ はミリング処理によって何らかの状態変化が起こっていることが分かる。さらに、加熱処理により特徴的なプリエッジピークが観測され、高価数側にシフトしていることが分かる。水素吸蔵後は加熱処理後とほぼ同じXANESプロファイルが観測された。よって、加熱処理によりLi-Mg-N-H系材料と何らかの相互作用があり、Vの化学状態が変化することで、水素放出温度の低温化に影響している可能性が示唆された。

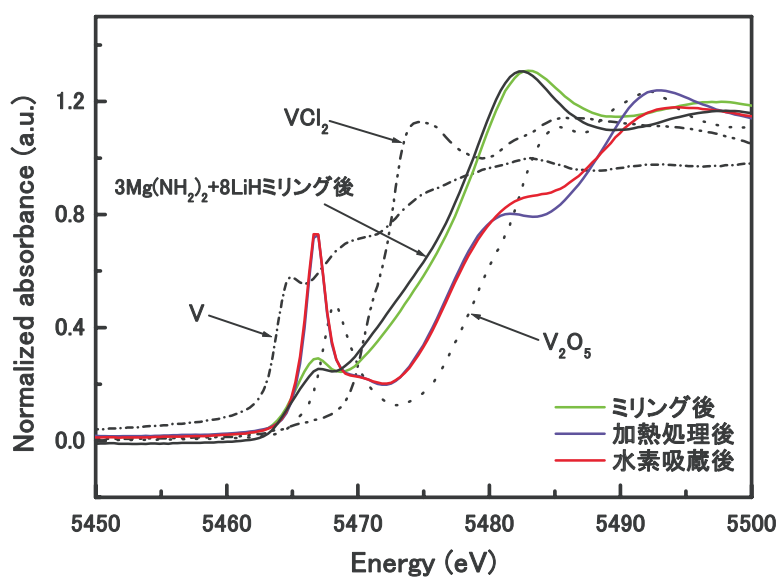


図2 VのK吸収端のXANESプロファイル

図 3 に、V の K 吸収端近傍の EXAFS プロファイルを示す。さらに、参照として V の FEFF によるシミュレーション結果も示す。ミリング処理した試料の EXAFS プロファイルは、参照試料である  $\text{VCl}_2$  との V-V の相互作用に基づくピークの位置が変化している。また、加熱処理後および水素吸蔵後では、 $\text{VCl}_2$  における V-Cl によるピークとほぼ同じ 1.5 Å 付近に同様のピークが観測されたが、V-V の相互作用に基づくと思われる 2.5 Å 付近のピークは観測されなかった。以上の XAFS 測定の結果から、ミリング後に高価数側にシフトし、加熱処理により V の化学状態が変化することで水素放出温度の低温化に影響している可能性が示唆された。

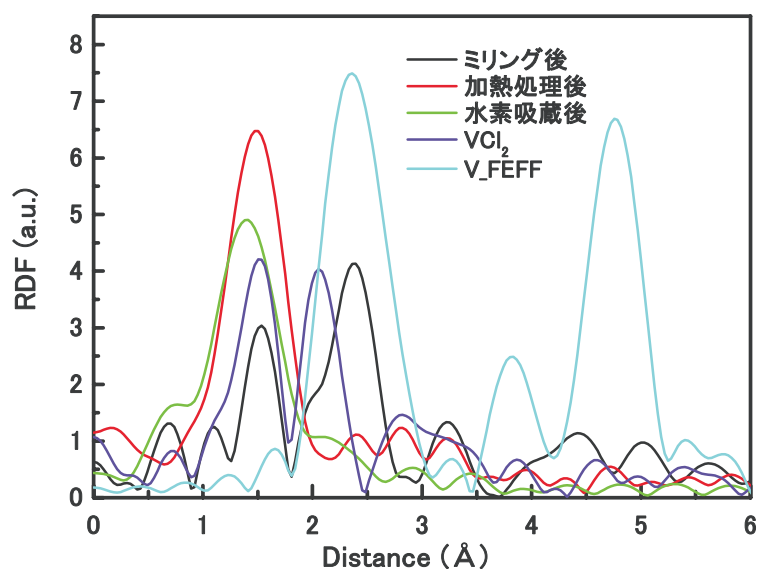


図 3 V の K 吸収端近傍の EXAFS プロファイル

## 2. FeCl<sub>2</sub>の添加効果

次に FeCl<sub>2</sub>の Fe の K 吸収端 XANES プロファイルを図 4 に示す。測定された試料は、MgH<sub>2</sub>+LiNH<sub>2</sub> に 2mol% の FeCl<sub>2</sub> を添加してミリング処理を 2 時間行ったもの、それを 350℃ で 16 時間真空引きして加熱処理させたもの、さらに 200℃ で水素 10MPa 下で 12 時間において再吸蔵させたものと、Mg(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>+LiH に 2mol% の FeCl<sub>2</sub> を添加してミリング処理させたものの 4 つである。また、参照試料として市販の Fe、FeCl<sub>2</sub> および FeCl<sub>3</sub> についても測定を行った。ミリング処理および水素吸蔵後試料の XANES プロファイルは、参照試料の Fe とほぼ同じであることが分かった。また、加熱処理後の XANES プロファイルは、ミリング処理および水素吸蔵後に比べ、高価数側にシフトしていることが分かる。このことから、FeCl<sub>2</sub> を添加した場合、添加物自体の酸化還元反応が単独で起こっており、水素貯蔵材料との相互作用が起こっていないことが示唆された。このことが、水素放出温度が高温化したことと何らかの相関があると考えられる。

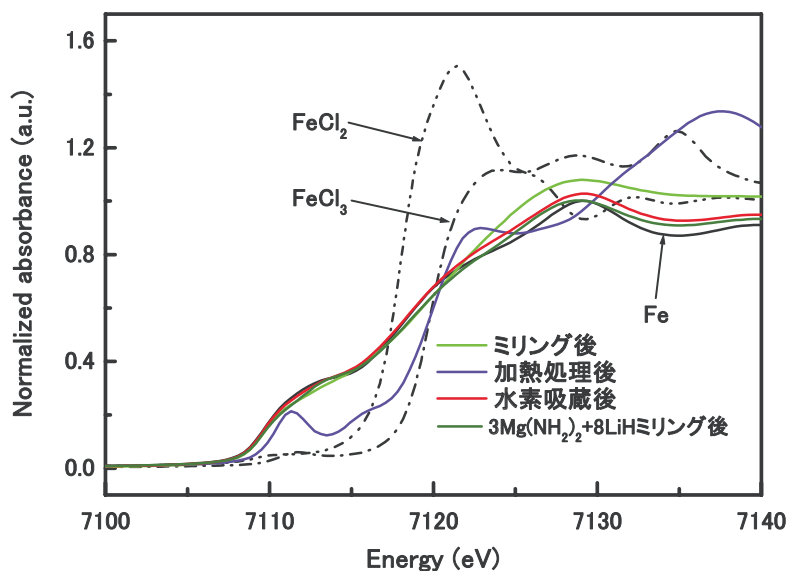


図 4 Fe の K 吸収端の XANES プロファイル

図5に、FeのK吸収端近傍のEXAFSプロファイルを示す。さらに、参照としてFeおよびFeHのFEFFによるシミュレーション結果も示す。ミリング処理および水素吸蔵後試料のEXAFSプロファイルは、参照試料であるFeのFEFFシミュレーション結果とほぼ同じ状態であることが分かった。また、加熱処理後では、FeにおけるFe-Feの相互作用によるピーク位置より0.5Å短い1.8Å付近にFe以外の元素との結合が期待されるブロードピークが観測された。以上のXAFS測定の結果から、VCl<sub>2</sub>を添加した場合とは明らかに異なることが確認できた。

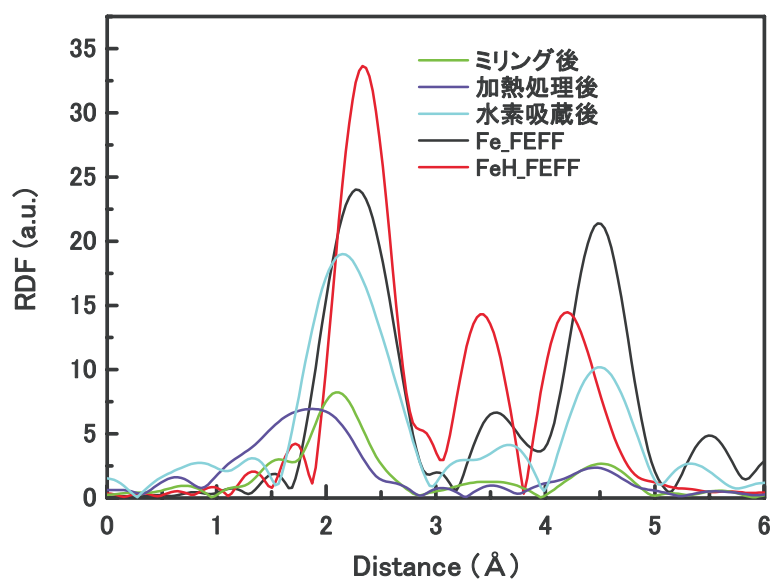


図5 FeのK吸収端近傍のEXAFSプロファイル

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添加物機構解明へと繋がる非常に有用な情報であり、今後、添加効果が確認できなかったMg(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>+LiHに添加した遷移金属塩化物の化学状態を測定、比較することで更なる理解が期待できる。