

(様式第4号)

XAFS 法によるマグネシウム-炭素化合物系水素貯蔵材料の 化学状態分析

Analysis of magnesium-carbon compound as hydrogen storage material by XAFS

坪田雅己¹, 宮岡裕樹¹, 久保田光², 日野聡², 市川貴之^{1,2}, 小島由継^{1,2}
Masami Tsubota¹, Hiroki Miyaoka¹, Akira Kubota²,
Satoshi Hino², Takayuki Ichikawa^{1,2}, and Yoshitsugu Kojima^{1,2}

¹ 広島大学先進機能物質研究センター, ² 広島大学先端物質科学研究科
¹Institute for Advanced Materials Research, Hiroshima University
²Advanced Science and Material, Hiroshima University

1. 概要

マグネシウム-グラファイト(Mg-C)系水素貯蔵物質の Mg 及び C K 吸収端の軟 X 線吸収分光測定(NEXAFS)を行った。NEXAFS スペクトルにおける吸収端の化学シフトから、ミリングによって Mg-C 化合物が生成されていることが確認出来た。Mg-C 系においても、類似な系である Li-C 系と同様に、金属炭化物の生成が可逆的な水素貯蔵特性の発現に寄与していると予想される。

X-ray absorption spectra near the Mg K-edge and the C K-edge were measured for the ball-milled magnesium and carbon composites. From absorption edge shift on NEXAFS spectra, it was confirmed that the magnesium-carbon (Mg-C) compound had been formed by milling. It is expected that forming of carbide develops reversible hydrogen reaction in Mg-C composite same as similar composites composed of Li and C.

2. 背景と研究目的:

水素エネルギー社会の実現を目指して、燃料電池用水素貯蔵材料の開発が急がれている。グラファイトを水素雰囲気中で 80 時間ミリングすると、約 4 mass%の水素が化学的に吸蔵され、水素化グラファイト $C^{nano}H_x$ が生成される。その水素吸蔵メカニズムとして、ミリング処理によってグラファイト構造が破壊され、それに伴い生じるグラフェンエッジ等の活性な状態に水素が結合することを我々は提案している[1]。さらに、この $C^{nano}H_x$ とリチウム水素化物 LiH を複合化した Li-C-H 系物質は、水素放出後にリチウム-炭素(Li-C)化合物が生成されることで、水素の可逆的な吸蔵/放出が可能であることを明らかにしてきた[2, 3]。

本研究では、さらに高性能な水素吸蔵/放出特性を有する物質の創製を目的とし、Liの代わりに金属マグネシウムMgを用いて、 $C^{nano}H_x$ あるいはグラファイトと複合化した物質群を扱った。Mg-C複合物質は、グラファイトの結晶性の違いによってMgとグラファイトとの反応度合いが異なり、アモルファス状のMg-C化合物(MgC_2 , Mg_2C_3 等)が生成されている可能性が、実験室系の粉末X線回折測定、及び示差走査熱量測定の結果より示唆されている[4, 5]。ミリング処理によって作製したグラファイトとMgを複合化したMg-C複合物質中のMg及びCに関する情報を得るため、即ち、アモルファス状

のMg-C化合物の存在およびその様態を確かめるために、Mg K 吸収端(1300 eV)近傍、及びC K 吸収端(280 eV)近傍のNEXAFS測定を行った。

3. 実験内容:

【試料作製】まず、市販品高純度グラファイト(STREM CHEMICALS, 99.999%), 1 MPaの水素(H_2), 及びアルゴン(Ar)雰囲気下で遊星型ミリング装置を用いて8時間ミリング処理したグラファイトをそれぞれ用意した。以下、各物質をG, HG, AGと称する。各グラファイトの結晶性は、 $G > HG \gg AG$ の順に低くなること、即ち結晶が破壊されていることをX線回折実験で確認した。次に、これら結晶性の異なる3種類のグラファイトとMg(レアメタリック, 99.9%)を、遊星型ミリング装置を用いAr雰囲気下で3時間ミリング処理を行い、Mg-C複合物質(Mg-G, Mg-HG, Mg-AG)を作製した。また、 $C^{nano}H_x$ と MgH_2 (Alfa Aesar, 98%)を遊星型ミリング装置により水素雰囲気下で複合化処理し、その後脱水素化した試料($MgH_2-C^{nano}H_x$ dehy.)も併せて作製した。

【NEXAFS測定】Mg-C系水素貯蔵材料(Mg-AG, Mg-G, Mg-HG, $MgH_2-C^{nano}H_x$ dehy.), 標準試料(Mg, MgH_2 , MgO, $Mg(OH)_2$)のMg K吸収端および、Mg-C系試料のC K吸収端のNEXAFS測定をBL12にて、試料電流モードでの全電子収量法にて行った。用

いた試料は全て粉末であり、カーボンテープに塗布した後、ホルダーへ固定した。測定チャンバへの試料導入は、トランスファーベッセルを用い、試料作製からNEXAFS測定に至るまで、空気非接触環境を保った。

4. 結果、および、考察：

図1にMg-C系物質及び参照試料のMg K吸収端におけるNEXAFS測定結果を示す。いずれのMg-C系物質も、金属MgやMgH₂等と吸収端エネルギー及びスペクトル形状、即ち化学状態が異なっており、Mg-C化合物が形成されていることが確認出来た。特に、Mg-AGでは、参照試料と比較してスペクトル形状が大きく異なり、吸収端が高エネルギー側にシフトしている。一方、Mg-GとMg-HGのスペクトルは互いに似通っており、Mg-AGと比べて低エネルギー側に裾を引いた。これは、Mg-C化合物に加えて、未反応Mg金属が混在しており、両者のスペクトルの重ね合わせとして観測されたと解釈出来る。また、MgH₂-C^{nano}H_x dehy.のスペクトル形状は、Mg-AGのものに似ているが、吸収端が低エネルギー側にシフトした。これは、脱水素化によって得られるMg-C化合物と、ミリング処理で合成して得られるMg-C化合物が別の組成、構造を有している可能性を示唆する。以上の結果から、ミリング処理によってMg-C化合物が形成されていること、グラファイトの結晶性の違いによりMgとCの反応度合いが異なることが明らかとなった。

図2に各Mg-C系物質のC K吸収端におけるNEXAFS測定結果を示す。炭素物質として結晶性の低いグラファイトを使うと、285 eV付近に見られるピーク強度が減少する傾向が見られた。つまり、用いた炭素物質の結晶性の違いが、Cの化学状態に影響を及ぼしていると考えられる。以上のように、C K吸収端においても、ミリング処理によってMg-C化合物が生成されている様子を捉えることが出来た。

このような材料は、安価な元素を用いているため、水素貯蔵材料として非常に実用性を備えており、さらに本研究は、新規な水素貯蔵材料の開発指針を与えることになると考えられる。また、ナノ構造を作り出せるミリング法によって合成した新規な材料形態を調査することは、ナノテクノロジーの新しい可能性を探るものである。

5. 今後の課題：

Mg K吸収端、C K吸収端の研究報告を収集していき、今回得られたMg-C化合物の化学状態を明らかにしていく。また、Mg₂C₂、Mg₂C₃などについても測定を行い、得られたMg-C化合物の同定、水素吸放出サイクル特性における調査を進める。さらに、結晶性の異なる3種類のグラファイト(G, HG, AGなど)をはじめとした参照試料のC K吸収端の測定についても、今後行っていく予定である。

6. 論文発表状況・特許状況

日本金属学会、日本物理学会にて発表予定。投稿論文執筆中。

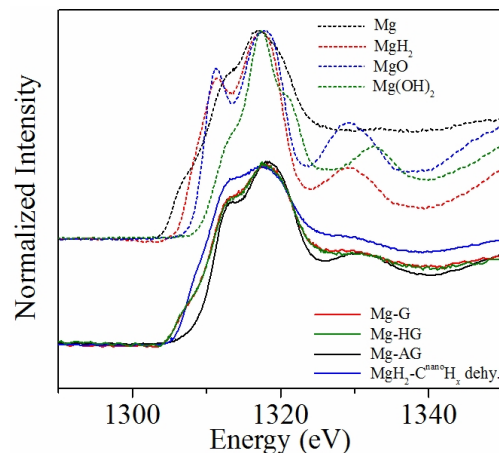


図1 Mg K吸収端のNEXAFSスペクトル

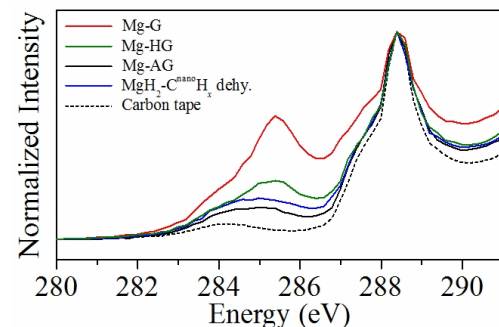


図2 C K吸収端のNEXAFS スペクトル

7. 参考文献

- [1] N.Ogita, K. Yamamoto, C. Hayashi, T. Matsushima, S. Orimo, T. Ichikawa, H. Fujii, and M.Udagawa., J. Phys. Soc. Jpn. **73**, 553 (2004).
- [2] T. Ichikawa, S. Isobe, K. Nabeta, and H. Fujii., Appl. Phys. Lett. **86**, 241914 (2005).
- [3] T. Ichikawa, S. Isobe, and H. Fujii, Mater. Trans. **46**, 1757 (2005).
- [4] 久保田, 宮岡, 坪田, 市川, 小島, 第48回日本金属学会中四国支部大会
- [5] 久保田, 宮岡, 坪田, 市川, 小島, 第35回炭素材料学会年会

8. キーワード

- ・軽元素系水素貯蔵物質
水素を吸蔵放出する物質のうち、軽元素から成るもの。質量あたりの吸蔵量に優れる。
- ・ボールミリング(機械的粉碎)法
容器中にボールと粉末試料を入れ、試料をミリング処理する方法。粉碎、一様混合、化学反応の進行に用いられる。
- ・複合化
ある水素化物AH_xと別の水素化物BH_yを組み合わせること。エネルギー的な中間安定状態を伴い、単独の場合と比較して、より低温で水素を吸蔵放出が可能となる。