

(様式第4号)

水素放出に伴う $Mg(BH_4)_2$ 中の B の化学結合状態変化

Change in chemical bonding state of boron in $Mg(BH_4)_2$ with hydrogen desorption

青木正和¹⁾、高橋直子¹⁾、野中敬正¹⁾、野崎洋¹⁾、松本満¹⁾、李海文²⁾、折茂慎一²⁾
Masakazu Aoki¹⁾, Naoko Takahashi¹⁾, Takamasa Nonaka¹⁾, Hiroshi Nozaki¹⁾,
Mitsuru Matsumoto¹⁾, Hai-Wen Li²⁾, Shin-ichi Orimo²⁾

1)株式会社豊田中央研究所 2)東北大学金属材料研究所

1)Toyota Central R&D Labs., Inc.

2)Institute for Materials Research, Tohoku University

1. 概要

$Mg(BH_4)_2$ は有望な水素貯蔵材料の候補として知られている。 $Mg(BH_4)_2$ の水素吸放出メカニズムを明らかにするため、水素吸蔵・放出後の X 線吸収端近傍微細構造 (NEXAFS) 測定を実施した。得られたスペクトルから、約 8mass% の水素放出後は中間相である $MgB_{12}H_{12}$ 相が生成していると考えられる。

Magnesium borohydride $Mg(BH_4)_2$ has been reported as a promising candidate for hydrogen storage. Near-edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) measurements of $Mg(BH_4)_2$ after hydrogen desorption/absorption were carried out in order to clarify the desorption/absorption mechanism. The obtained spectrum suggests that the intermediate phase, $MgB_{12}H_{12}$, forms after desorbing 8 mass% of hydrogen.

2. 背景と研究目的：

次世代自動車として、水素を利用し CO_2 を排出しない燃料電池自動車期待されている。しかしながら、その実用化には安全で効率的な水素貯蔵技術の開発が必須である。水素貯蔵材料はそのキーマテリアルであり、軽量で水素貯蔵密度が高い材料の開発が強く求められている。

$Mg(BH_4)_2$ は 10mass% 以上の高い水素貯蔵密度を有しており、さらに室温付近で水素吸放出が可能な熱的安定性を示すことが理論計算から予測されている[1]。しかしながら、実験で観測された $Mg(BH_4)_2$ の水素放出温度は理論予測と比べ遥かに高く、水素放出反応において律速となる素過程が存在すると考えられる。このため、実用化に向けた $Mg(BH_4)_2$ の水素放出温度低下には、水素放出メカニズムを解明し律速過程を明らかにすることが必要である。

これまでに行われた理論計算の結果から、 $Mg(BH_4)_2$ の水素放出過程において $MgB_{12}H_{12}$ で表される中間相が生成することが予測されている。しかしながら、この中間相は結晶性が低く、X 線回折測定による評価は困難であった。このため本研究では、水素吸放出に伴う $Mg(BH_4)_2$ 中の B と Mg の化学結合状態の変化を明らかに

し、 $MgB_{12}H_{12}$ 相生成の実証と水素吸放出メカニズムの解明に繋げることを目的として NEXAFS 測定を実施した。また、 $TiCl_3$ を添加することで $Mg(BH_4)_2$ の水素放出温度が低下することが報告されているが[2]、そのメカニズムは未解明であるため、 $TiCl_3$ を添加した $Mg(BH_4)_2$ についても同様に NEXAFS 測定を実施した。

3. 実験内容：

$Mg(BH_4)_2$ に 10mol% の $TiCl_3$ を加えてメカニカルミリング処理し、 $Mg(BH_4)_2+10mol\%TiCl_3$ を作製した。 $Mg(BH_4)_2$ と $Mg(BH_4)_2+10mol\%TiCl_3$ (放出前試料)それぞれについて、280 に加熱して 3 ~ 4mass% の水素を放出させた試料(放出1試料)と約 8mass% の水素を放出させた試料(放出2試料)を作製した。さらに、270 で 40MPa の水素圧力を加えて再度水素を吸蔵させた試料(再吸蔵試料)を作製した。

上記試料の B と Mg それぞれの K 吸収端 (K-edge) 近傍の NEXAFS 測定を BL12 で実施した。検出方法は試料電流測定による全電子収量法を用いた。また試料表面の被毒状態を確認するため、最も被毒を受けやすいと考えられる $Mg(BH_4)_2+10mol\%TiCl_3$ の放出前試料について、

PES測定を実施した。試料の大気被毒を防ぐため、ハンドリングは全てArで満たされたグローブボックス中で行い、トランスファーベッセルを用いて大気非暴露で試料を測定系に移した。

4. 結果、および、考察：

図1に $Mg(BH_4)_2$ における B K-edge の NEXAFS スペクトルを示す。放出前試料では 190.6eV と 192.2eV 付近にそれぞれピークが観測された。放出1試料でも同様な位置にピークが観測されており、放出1と放出前試料中の B の結合状態は同様であると考えられる。これは 4mass% の水素を放出した後も $Mg(BH_4)_2$ 相が残存しているか、あるいは $Mg(BH_4)_2$ と類似の B の結合状態を有する化合物相(中間相 A)が生成していることを示唆している。一方、放出2試料では 191.7eV 付近にブロードなピークが観測された。このピーク位置は標準試料として測定した $K_2B_{12}H_{12} \cdot nH_2O$ と同様であることから、放出2試料では $MgB_{12}H_{12}$ 相が生成していると考えられる。また放出2試料と比較して若干低エネルギー側にシフトしているが、再吸蔵試料においても同様にブロードなピークが観測されており、さらに放出前、放出1試料で観測されたピーク(192.2eV 付近)と同様な位置にシオルダーが観測された。

$Mg(BH_4)_2 + 10mol\% TiCl_3$ における B K-edge の NEXAFS スペクトルを図2に示す。放出前試料のスペクトルは $Mg(BH_4)_2$ 単体の場合と同様であったが、ピークが若干高エネルギー側にシフトしていた。一方、放出1試料はピーク位置も $Mg(BH_4)_2$ 単体の場合と同じであり、両者で同じ化合物相が生成していると考えられる。放出2試料については、 $Mg(BH_4)_2$ 単体の場合と同様の 191.7eV 付近に加えて 192.2eV 付近にもピークが観測された。また再吸蔵試料では 190.6eV、191.7eV、192.2eV 付近にそれぞれピークが観測されており、 $MgB_{12}H_{12}$ 相と $Mg(BH_4)_2$ 相あるいは中間相 A の生成が示唆される。

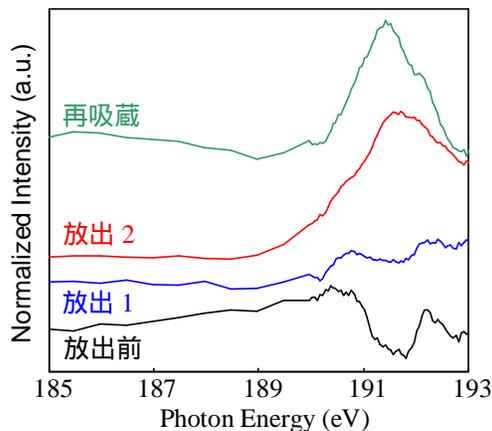


図1 $Mg(BH_4)_2$ の B K-edge NEXAFS スペクトル

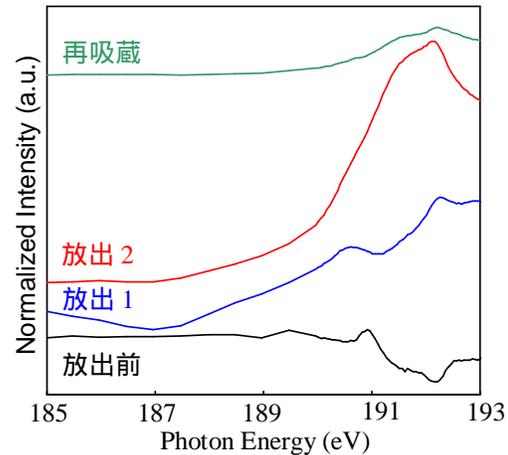


図2 $Mg(BH_4)_2 + 10mol\% TiCl_3$ の B K-edge NEXAFS スペクトル

$Mg(BH_4)_2$ と $Mg(BH_4)_2 + 10mol\% TiCl_3$ における Mg K-edge の NEXAFS スペクトル(図示せず)では、両者共に放出前試料で 1317eV 付近、放出1、放出2試料で 1315eV と 1320eV 付近にそれぞれピークが観測された。 $Mg(BH_4)_2$ の再吸蔵試料でも放出1、放出2試料と同様な位置に2つのピークが観測されたが、 $Mg(BH_4)_2 + 10mol\% TiCl_3$ の再吸蔵試料では放出前試料と同様な位置にピークが1つ観測された。また $Mg(BH_4)_2 + 10mol\% TiCl_3$ 放出前試料の PES 測定において、試料構成元素に加えて比較的高濃度の酸素が観測された。このため、試料表面の大気被毒を完全に防ぐことは困難であり、今回得られたスペクトルには被毒相のシグナルも含まれていると考えられる。

5. 今後の課題：

得られたスペクトルの帰属を理論計算と連携して行い、水素吸放出メカニズムの解明に繋げる。また、全電子収量法と比較して表面鈍感な蛍光収量法を用いた測定を検討する。

6. 論文発表状況・特許状況

なし

7. 参考文献

- [1] Y. Yan, H-W. Li, Y. Nakamori, N. Ohba, K. Miwa, S. Towata, S. Orimo, Materials Transactions 49, 2751 (2008).
- [2] H-W. Li, K. Kikuchi, Y. Nakamori, K. Miwa, S. Towata, S. Orimo, SCRIPTA MATERIALIA 57, 679 (2007).

8. キーワード

・水素貯蔵材料 ・ NEXAFS ・ PES

謝辞

本研究の一部は NEDO 「水素製造・輸送・貯蔵システム等技術開発」プロジェクトの助成の下に行われた。

