

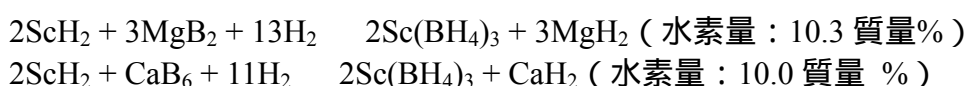
XAFS 法による金属ホウ素化合物を用いた 水素貯蔵物質の化学状態分析

広島大学大学院先端物質科学研究科 中川鉄水
高輝度光科学研究センター 本間徹生
広島大学先進機能物質研究センター *市川貴之，坪田雅己，小島由継
使用ビームライン：BL14B2
*実験責任者

【背景・目的】

我々は水素エネルギー利用社会の実現を目指して、NEDO の定める「水素貯蔵量 5.5 質量%以上」・「動作温度 150°C 以下」といった実用化目標値を根拠に、様々な軽元素系水素貯蔵材料の開発を行ってきた。中でも金属ボロハイドライド $M(\text{BH}_4)_n$ を用いた M -B-H 系水素貯蔵材料は、実用化目標値と比較して 2 倍近い水素吸蔵量を有する系が多く、有望な水素貯蔵材料として近年注目されている。しかし、 $M(\text{BH}_4)_n$ 単独の熱分解を用いた水素放出反応および、その逆反応による水素吸蔵反応では、反応の進行に 400 程度以上の高温を必要とすることが報告されてきた。そこで我々は、 $M(\text{BH}_4)_n$ の中でも理論水素貯蔵量 11.3 質量%、水素放出温度 250 という比較的目標値に近い貯蔵特性を有すると報告されたスカンジウムボロハイドライド $\text{Sc}(\text{BH}_4)_3$ に着目し[1]、これを金属水素化物とナノレベルで複合化することによって、より高機能な新規水素貯蔵材料の開発を目指して研究を進めてきた。

しかし、これまでに $\text{Sc}(\text{BH}_4)_3$ は純良な試料が得られていないため、本研究では以下の反応を期待して、 ScH_2 と金属ホウ化物(MgB_2 , CaB_6)の混合物を水素化させるという逆反応（水素化反応）からのアプローチを試みた。



上記の反応系では、 $\text{Sc}(\text{BH}_4)_3$ が比較的不安定であることから、平衡水素圧は比較的高圧となると考えられ、高温での水素化には非現実的な高圧が必要であると予想される。したがって、上記反応の進行には、より低温での水素化処理が必要であると考えられる。しかし、軽元素水素貯蔵物質などの水素吸放出反応速度が遅い系において、低温ではさらに反応速度が低下することにより現実的な時間では水素化反応が進行しない。そこで、我々は水素圧力下でミリング処理を施す装置を開発し、これによって水素化処理を施すことで、室温でも水素化反応が進行することを期待した。結果として、作製した試料は、 ScH_2 や上記金属ホウ化物を単独で水素圧力下でミリング処理したのとは異なる水素放出プロファイルを示した。このことから、上記の水素化反応が進行したと予想した。しかしながら、これらの試料は非晶質であったため、通常用いる X 線回折測定の結果では水素吸蔵および放出後の生成物を同定するまでには至っていない

い。したがって、本研究では ScH_2 と上記金属ホウ化物で構成される混合系の水素化・脱水素化物相の同定を目的として XAFS 測定を行った。

【実験方法】

試料として、振動型ミリング装置を用いて室温・水素圧 6MPa 下で 80 時間ミリング処理を施した $\text{ScH}_2\text{-MgB}_2$ 混合物 (モル比 2:3) と $\text{ScH}_2\text{-CaB}_6$ 混合物 (モル比 2:1), および, それらを 500 μm 真空下で 12 時間脱水素化処理を行ったもの (計 4 試料) を準備し, これらを BN 粉末で希釈してペレット状に成型した。また, 参照試料として $\text{Sc}(\text{BH}_4)_3$, ScB_2 , $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$, CaB_6 など種々の Sc 化合物および Ca 化合物を用い, これらも同様に BN で希釈した後にペレット状に成型した。測定方法は BL14B2 において Sc-K 殻および Ca-K 殻吸収端近傍の XAFS 測定を, 透過法を用いて行った。なお, 測定に用いた試料のほとんどは嫌気性であるため, 全てグローブボックス中で取り扱い, 図 1 のようにカプトンシート・アピエゾングリスを用いて封入し, 全工程において完全に空気非接触のもとで測定を行った。



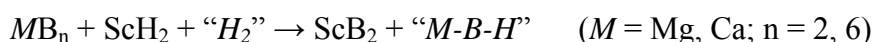
図 1. 測定に用いた試料。BN で希釈した後, ペレット状に成型し, カプトンシートにより封入した。カプトンシートの接着には, アピエゾングリスを用いた。

【結果・考察】

図 2, 3 に結果を示す。Sc-K 殻吸収端近傍における $\text{ScH}_2\text{-MgB}_2$ 混合物および $\text{ScH}_2\text{-CaB}_6$ 混合物の XANES および EXAFS 振動のスペクトルを比較すると, 使用した材料や水素放出前後の区別無く全てほぼ同一のプロファイルを示し, さらにそれらが ScB_2 の EXAFS 振動スペクトルともほぼ一致していることが示された (図 2(a), (b))。このことから, ミリングによって ScH_2 が CaB_6 や MgB_2 中に存在する B の成分を受けとることで ScB_2 が生成されたことが明らかになった。さらに生成された ScB_2 は, 水素放出反応にはほとんど寄与せずに安定な状態で存在していることが考えられる。しかし, XANES 領域では参照用に測定した ScB_2 のものとは完全には一致していないため (図 2(a)), 生成物は ScB_2 とは若干異なる状態であることが予想される。このことに加え, 研究室で測定した赤外吸収の結果では B-H 結合の振動が観測されていることから, ScB_2 の水素化が進行している可能性も否定できないことを付け加えておく。

一方、Ca-K 殻吸収端近傍における $\text{ScH}_2\text{-CaB}_6$ 混合物の XANES スペクトルを比較すると、水素放出前後で大きく異なるプロファイルになっていることが示された(図 3(a))。このことから、Ca 元素を含む化合物が水素放出反応に関与していることが示唆された。しかし、これらのプロファイルは今回測定した参照試料の XANES スペクトルと比較して、同一のプロファイルを示すものが無かったため、どのような物質が生成されているかを明らかにすることは出来なかった。また、水素放出前後の EXAFS 振動スペクトルを比較した場合に、どちらも類似したプロファイルを示していることから、水素放出前後で局所構造は大きく変化せず、水素原子の出入りにともなって電子構造のみが変化したものと考えられる(図 3(b))。今回の実験で Mg に関する情報を得てはいないが、この $\text{ScH}_2\text{-CaB}_2$ 混合物と同様に、 $\text{ScH}_2\text{-MgB}_2$ 混合物の場合でも Mg 元素を含む化合物が水素吸蔵放出反応に関与している可能性が示唆される。

以上から推測される結論は以下の通りである。 $\text{ScH}_2\text{-MgB}_2$ 混合物および $\text{ScH}_2\text{-CaB}_6$ 混合物を室温・高水素圧下でのミリングによって水素化させた場合、期待された反応は進行せず、以下の反応が進行していると考えられる。



しかし、Mg および Ca 化合物に関して水素放出前後の生成物の同定には至らなかったことや、 ScB_2 が水素化している可能性も完全には否定できないため、今後、さらに詳細な実験が必要であると考えている。

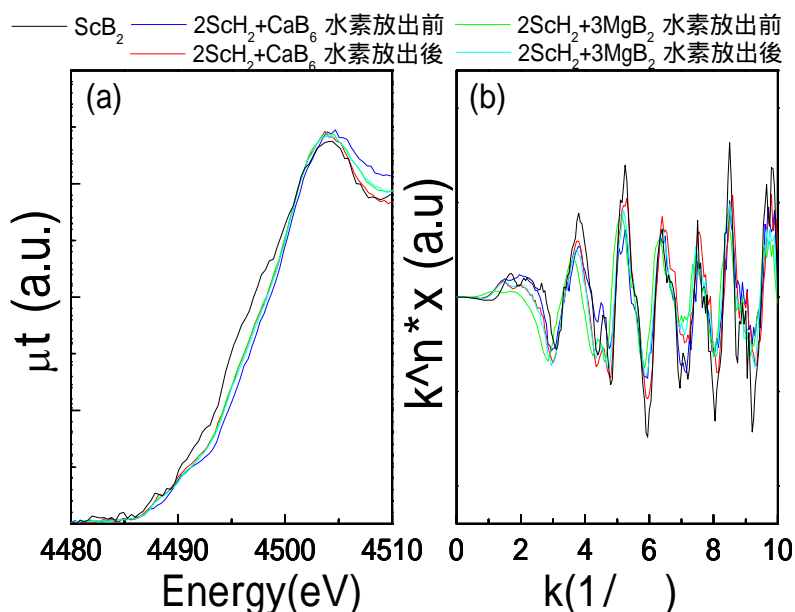


図 2. ミリングにより水素化反応を進行させた $\text{ScH}_2\text{-MgB}_2$ 混合物および $\text{ScH}_2\text{-CaB}_6$ 混合物における Sc-K 殻吸収端の (a) XANES スペクトルおよび (b) EXAFS 振動スペクトル。

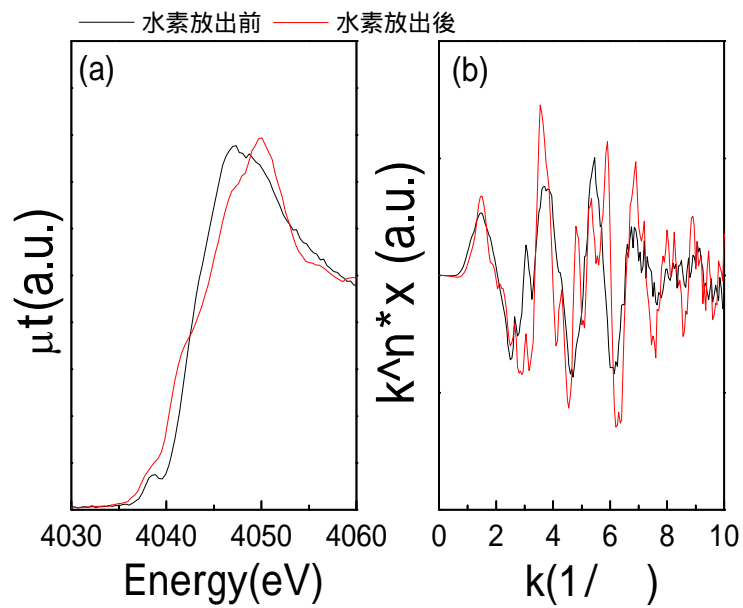


図3. ミリングにより水素化反応を進行させた $\text{ScH}_2\text{-CaB}_6$ 混合物における Ca-K 殻吸収端の(a)XANES スペクトルおよび(b)EXAFS スペクトル。

【参考文献】

- [1] Nakamori, *et al.*, Mater. Trans., **47** (2006) 1898.