

実施課題番号: 2007B1946

XAFS 法によるアミドイミド系水素貯蔵材料に担持したチタン触媒の化学状態分析

広島大学先進機能物質研究センター 磯部繁人, *市川貴之, 坪田雅己, 小島由継

広島大学大学院先端物質科学研究科 日野聡

太平洋セメント(株) 常世田和彦

高輝度光科学研究センター 本間徹生

*実験責任者

使用ビームライン: BL14B2

【背景】

水素エネルギー社会の実現を目指して,高性能な水素貯蔵材料の開発が進められている。NEDO 水素安全利用等基盤技術開発プロジェクト「水素に関する共通基盤技術開発」の委託研究を受けて,広島大学,神奈川大学,産業技術総合研究所,太平洋セメント(株)の共同研究のもと,様々な軽元素系水素貯蔵材料の開発を行ってきた。その中の特に重要な技術開発の一つに,触媒による反応速度向上技術が挙げられる。

水素貯蔵材料の水素充填・取出しを速やかに進行させるには触媒担持が不可欠であり,目下,より高性能な新規触媒探索が急がれているが,現在報告されている材料での触媒作用については,その詳細が明らかにされていない。

【目的】

本研究では「XAFS 法によるアミドイミド系水素貯蔵材料に担持したチタン触媒のキャラクタリゼーション」を提案課題とし,軽元素系水素貯蔵材料の代表格であるアミドイミド系材料をターゲットとして,その材料開発に欠かせない触媒機構解明を目的とした。方法として,触媒のキャラクタリゼーションを XAFS 法により行った。母物質に少量かつ結晶子サイズが非常に小さい状態(数 nm オーダー)で高分散した触媒のキャラクタリゼーションを行うには,XAFS 測定が最適かつほぼ唯一の手段であると考えたためである。

本系の触媒機構を説明する一つの仮説として,「 $TiCl_3$ は中間生成物であるアンモニアを速やかに運ぶ仲介役として存在するのではないか」ということを,これまでの研究によって明らかにしている。そこで, $TiCl_3$ がアンモニアを吸蔵した $TiCl_3$ アンミン錯体の化学結合状態と触媒活性な $TiCl_3$ を XAFS 法により比較した。具体的には, $TiCl_3(NH_3)_x$ (アンミン錯体); $x=1, 3, 4, 5$ で系統的にアンモニアの配位数の調整を行い,これらの化合物中の Ti の化学状態を詳細に調査した。

【実験結果】

図 1 に、 $\text{TiCl}_3(\text{NH}_3)_x$ ($x=1, 3, 4, 5$) の " $x=n$ " 及び $\text{LiH}+\text{LiNH}_2$ に 1mol% TiCl_3 を添加した "+ TiCl_3 ", 未処理の " TiCl_3 ", アンモニア雰囲気処理した " $\text{TiCl}_3+\text{NH}_3$ " の各試料についての XANES プロファイルを示す。触媒活性な "+ TiCl_3 " と " $x=5$ " のプロファイルが良く一致したため、「 $\text{TiCl}_3(\text{NH}_3)_5$ の化学結合状態が触媒活性な状態に一致する」ということがわかった。つまり、触媒活性な Ti はアンモニア吸蔵状態である可能性とそのアンモニア吸蔵量が特定できたことを意味する。図 2 に、 $\text{LiH}+\text{LiNH}_2$ に 1mol% $\text{TiCl}_3(\text{NH}_3)_x$ ($x=1, 3, 4, 5$) を添加した "+ $x=n$ " と触媒活性な "+ TiCl_3 " の XANES プロファイルを示す。 $\text{LiH}+\text{LiNH}_2$ に異なる配位数のアンミン錯体を添加してミリング処理を施した各試料が同じ XANES プロファイルを示すことが明らかになった。これらの結果は、前述の触媒機構の仮説を支持するだけでなく、今後の触媒材料の設計に非常に有効な指針である。本研究によって得られた触媒に関する知見により、より高性能な水素貯蔵材料を設計することが可能になると考えられる。

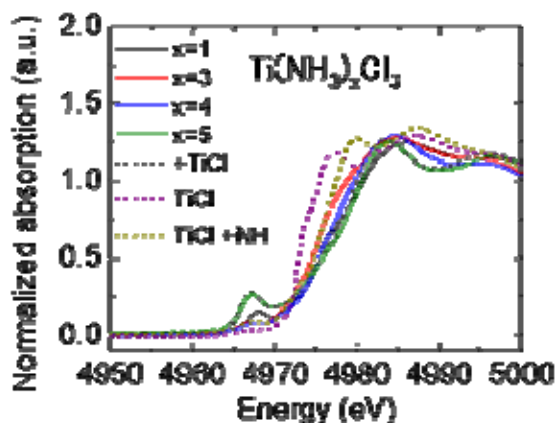


図 1. $\text{TiCl}_3(\text{NH}_3)_x$, $\text{LiH}+\text{LiNH}_2+\text{TiCl}_3$, TiCl_3 , $\text{TiCl}_3+\text{NH}_3$ の XANES プロファイル

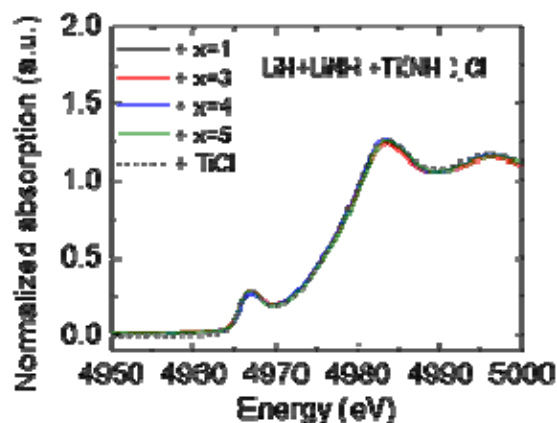


図 2. $\text{LiH}+\text{LiNH}_2+\text{TiCl}_3(\text{NH}_3)_x$, $\text{LiH}+\text{LiNH}_2+\text{TiCl}_3$ の XANES プロファイル