

論文の要旨

氏名 木村 通

論文題目 Catalytic Mechanism of Transition Metal Oxides for Hydrogen Absorption and Desorption Reactions of Magnesium

(マグネシウムの水素吸蔵/放出反応における遷移金属酸化物の触媒機構)

代表的な軽元素系水素貯蔵物質であるマグネシウム(Mg)は、水素分子に対し不活性な表面を持つという特性を有しているため、水素化および脱水素化の反応速度が極めて遅いことが問題とされてきた。これは、水素分子の解離・再結合に要するエネルギー障壁(活性化エネルギー)が大きいことを示唆しており、同時に熱力学的に発熱反応である水素吸蔵においても活性化のために高温が必要であることを意味している。これまで、この活性化エネルギーを下げる手法として、ボールミリング処理、並びに触媒添加が適用されてきた。一般的に水素等の解離に有効であるとされている遷移金属触媒をミリング処理により 1~5 mol%添加した場合、水素吸蔵/放出速度は顕著に向上することが報告されている。また、遷移金属酸化物は、金属に比べ優れた触媒効果を発現し、中でも五酸化ニオブ(Nb₂O₅)は特筆すべき触媒効果を示す。ミリング処理により 1 mol%の Nb₂O₅ を水素化マグネシウム (MgH₂)中に高分散させた試料は、一般的に加熱が必要とされる水素吸蔵反応が室温でも進行しうることが確認された。遷移金属触媒における気体分子の解離反応機構は以下のように理解されている。遷移金属元素は、空間的に広がりを持つ d 電子を持ち、これが水素分子の反結合性軌道と相互作用することで、水素分子が解離するためのエネルギー障壁を下げる。解離した水素原子は触媒表面を拡散し、水素吸蔵物質に原子状で受け渡される。一方、金属酸化物については、その触媒作用メカニズムは明らかになっておらず、上述の金属触媒の場合と異なる可能性が考えられる。

本研究の目的は、Mg の水素吸蔵/放出反応速度に対する遷移金属酸化物、特に Nb₂O₅ の効果を詳細に調査し、その律速段階の変化を明らかにすること、またこの Nb₂O₅ の触媒機構を明らかにすることである。

水素放出反応において、Nb₂O₅ 添加 MgH₂ 及び無添加 MgH₂、それぞれの水素放

出反応の反応速度を測定し、活性化エネルギー(E_{des})を算出したところ、70 kJ/mol, 129 kJ/molであった。これは触媒により、Mgの表面が改善されたことを意味している。また、70 kJ/molという値はMgH₂の標準生成エンタルピー(ΔH)の値、-74 kJ/molに非常に近い値である。一方水素吸蔵反応において、Nb₂O₅の触媒効果はより顕著に現れ、H₂: 0.2 MPa, -50 °Cの状況下においても水素吸蔵反応が進行することが分かった。このような低温で水素吸蔵が可能であるという結果は、軽元素水素化物では今までに報告がない。Nb₂O₅添加Mg, 無添加Mgそれぞれの水素吸蔵反応の活性化エネルギー(E_{abs})はそれぞれ38 kJ/mol, 61 kJ/molと算出された。以上の結果を踏まえ、Mgの水素吸蔵/放出反応の動力学はNb₂O₅添加により以下のように変化すると考察する。触媒無添加Mgにおいては、水素分子の解離/再結合に起因するMg表面でのエネルギー障壁が大きく、 $E_{abs}=61$ kJ/molのエネルギーが必要であり、放出反応においては ΔH と61 kJ/molの和である129 kJ/molが観測されたと考えられる。一方、Nb₂O₅添加Mgにおいては、表面の障壁がほぼなく E_{des} は ΔH に一致すると考えられる。吸蔵反応においては、その表面の障壁がほぼ0となるため、反応律速が表面反応から拡散へと変化すると推測される。つまり、 $E_{abs}=38$ kJ/molという値はMg中の水素拡散に起因した活性化エネルギーであると考えられる。この38 kJ/molという値は、過去に報告されている(Mg中の水素拡散の活性化エネルギーは40 kJ/mol)と矛盾しない。

これまでに水素放出吸蔵後のNb₂O₅添加Mgにおけるニオブ(Nb)の化学状態がX線吸収端微細構造(XAFS)分析により研究されてきた。Nb-K吸収端近傍構造(XANES)より、NbはNb₂O₅の状態からNbOに非常に近い化学状態へと変化していることが報告されている。本研究では、水素吸蔵/放出反応過程におけるNbの化学状態変化をその場分析するため、測定中に水素吸蔵/放出処理が行える試料セルを作製し、放射光施設(SPring-8)においてエネルギー分散型XAFS分析を実施した。XANESにおけるNbのK吸収端は、Mgが水素吸蔵するに従い高エネルギー側に連続的にシフトし、放出反応では逆の連続的シフトが観測された。この変化は参照試料(Nb, NbO, Nb₂O₅)と比較すると非常に小さいことから、Nbの価数が大きく変わり別の安定相に変化するような現象ではないと考えられる。広域X線吸収微細構造(EXAFS)を解析することにより、Nb原子まわりの動径分布関数を得た。Mgの水素吸蔵反応が進行すると共に、第二近接原子(Nb)のピーク強度が減少する変化が観測された。これは、水素吸蔵過程で、水素がNb-Oから構成される結晶内を通過することで、周期配列している分子数が少なくなることを示しており、NbOの結晶子サイズの減少を示唆している。ここでミリング後のNbOはMg表面に高分散しており、その粒子径は10 nm以下であることが報告されているため、このような微視的な構造変化が観測されたと考えられる。一方、水素放出反応

過程においては吸蔵反応に見られた様な連続的な変化は見られなかった。これは水素放出のために試料を昇温した結果、熱の影響で結晶成長する効果と、水素が通過する際に引き起こされる結晶子サイズが減少する効果の競合によるものと推察される。水素放出前後、一定温度(室温)下での動径分布関数を比較した場合、水素吸蔵過程で見られた変化とは逆に、昇温により結晶が成長する結果が得られた。これらの結果より、以下のような反応プロセスが提案される。水素吸蔵過程では、水素分子は Nb 酸化物の表面で解離し、内部を拡散するが、その相互作用は非常に弱いため速やかに Mg に移動して MgH_2 を形成する。また、この水素の内部拡散に伴い、NbO の結晶子サイズは減少する。放出過程では、水素拡散と、脱水素化に必要な加熱、両方の影響で結晶子サイズの減少と増加が同時に起こり、見かけ上 NbO の結晶子サイズに変化がないが、水素放出反応の終了と共に加熱の影響のみとなるため、結晶子サイズは増大すると考えられる。

以上の本研究で得られた結果より、Mg の水素吸蔵/放出反応における Nb_2O_5 の触媒効果は、Mg 表面での水素分子の解離・再結合に必要なエネルギー障壁を大きく下げることであり、その結果として、水素吸蔵反応の律速段階が変化することが明らかとなった。また、NbO の触媒反応は、触媒内部を水素原子が拡散するという、一般的な遷移金属触媒と異なるメカニズムであるものと考えられる。