

## Mg への水素解離吸着に及ぼす TiO 触媒の影響 (日本金属学会)

藤田 大雄

Taiyu FUJITA

物質化学専攻修士課程 2年

### 1. はじめに

今回、2018年9月19日から9月22日にかけて東北大学川内北キャンパス及び仙台国際センターにて開催された日本金属学会2018年秋期(163回)講演大会に参加しました。本学会では、私の研究テーマである水素エネルギー材料など、金属材料に関する研究の成果が数多く報告されます。私は、水素化合物・水素貯蔵・透過材料(9月19日 10:00-11:00)のセッションにて「Mg への水素解離吸着に及ぼす TiO 触媒の影響」という題目で口頭発表(発表10分、質疑応答5分)を行いました。

### 2. 発表内容

#### 2.1 実験背景

水素はクリーンエネルギーとして期待されている。しかし、運搬に用いられる高圧水素ボンベや液体水素タンクは貯蔵・輸送の安全面で問題がある。そこで新たなエネルギー媒体として水素貯蔵材料が注目されている。その中でも Mg は理論水素貯蔵量が 7.6 wt% と高く、水素と可逆的に反応するため水素貯蔵材料として魅力的である。しかし、その水素化合物は、熱力学的に安定で、水素放出吸蔵速度が遅い。これを改善するため、機械的粉碎や金属酸化物触媒の添加など研究が盛んに行なわれている。金属酸化物触媒の中でも酸素欠陥が水素吸蔵・放出に効果的にはたらくと報告されている<sup>[1]</sup>。本研究では、酸素欠陥が水素吸蔵に与える影響を調べるために TiO を MgH<sub>2</sub> に添加した試料を機械的粉碎し、水素吸蔵試験を 100~260℃ の温度域で速度論的解析を行ったので報告する。

#### 2.2 実験方法

原料粉末の MgH<sub>2</sub> 粉末(純度 98%, 和光純薬製)、TiO 粉末(純度 99.9%, 粒径: 150 μm, 高純度化学研究所製)を重量比 MgH<sub>2</sub>:TiO=9:1 で調製した試料と触媒無添加の試料を高エネルギー遊星型ボールミル(BX 384 E 栗本鉄工所製: 自公転比 = -1.553/1, 公転速度: 350 rpm (26 G), ZrO<sub>2</sub> 製粉碎容器(170 ml), ZrO<sub>2</sub> 製ボール(ボール径: φ 4 mm), 粉碎時間: 60 min)で機械的粉碎処理を行った。なお、試料調製には Ar 雰囲気下(水分濃度 ≤ 2.5-5 ppm, 酸素濃度 ≤ 1-3 ppm)グローボックス内で行った。作製した試料(MG-MgH<sub>2</sub>/TiO, MG-MgH<sub>2</sub>)は X 線回折測定(RINT-2500)による構造解析を行った。そして、PCT 特性測定装置(Sieverts 型, 鈴木商館製)による水素吸蔵試験(100~260℃)を行った。

#### 2.3 結果及び考察

XRD の結果よりピークがブロードしていることから結晶子サイズの減少および格子ひずみの増大が示唆される。また γ-MgH<sub>2</sub> 相(2-8 MPa の印加)が確認されなかった。図 1 に各試料の XRD 結果を示す。また Halder-Wagner 式を用いて結晶子サイズの算出を行った。As-received MgH<sub>2</sub> は 42 nm であるのに対し MG 処理後の β-MgH<sub>2</sub> は 9 nm となり大幅に減少したことを確認した。MG-MgH<sub>2</sub> 及び、MG-MgH<sub>2</sub>/TiO の水素吸蔵試験の結果では、温度が上昇するにつれて反応速度が向上していることを確認した。この結果を用いて水素分子の解離を律速段階として Arrhenius plot を作製し、活性化エネルギーと頻度因子を算出した。図 2 に各試料の Arrhenius plot を示す。

MG-MgH<sub>2</sub> では、活性化エネルギーは 1.02 eV, 頻度因子は  $4.0 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$  となった。しかし、MG-MgH<sub>2</sub>/TiO では、Arrhenius plot が 2本の直線に分解できる曲線になった。200℃ 以下の低い温度域の直線を解析すると、頻度因子は小さいが、水素解離反応の活性化エネルギーが低く TiO 触媒表面での解離反

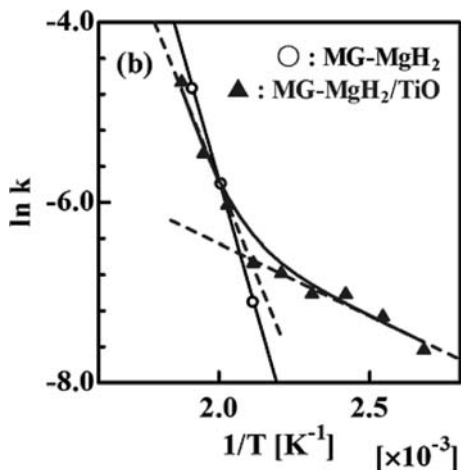


図1 XRD patterns of as-received  $\text{MgH}_2$ ,  $\text{MG-MgH}_2/\text{TiO}$  (150 G), and  $\text{MG-MgH}_2/\text{TiO}$  (26 G).

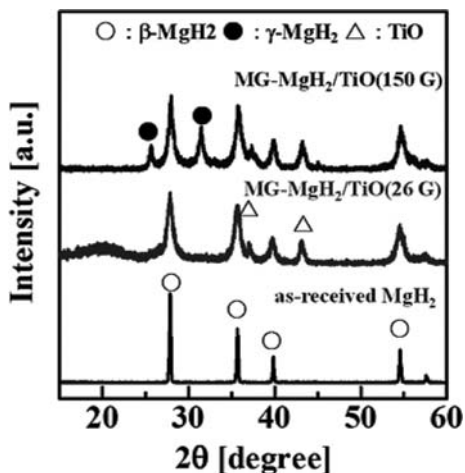


図2 Arrhenius plot of hydrogenated  $\text{MG-MgH}_2$  and  $\text{MG-MgH}_2/\text{TiO}$ .

応が支配的に起こっていると考えられる。一方、 $200^\circ\text{C}$  以上では Arrhenius plot の傾きが大きくなることから、活性化エネルギーは高いが、大きい頻度因子が効果的となる  $\text{Mg}$  表面での水素解離反応が支配的になると考えられる。このことから  $200^\circ\text{C}$  以上の温度での  $\text{TiO}$  触媒と  $\text{Mg}$  の水素解離反応の寄与を考慮してみかけの反応速度定数の算出を行った。その結果  $\text{TiO}$  触媒に加えて、 $\text{Mg}$  表面全体の半分の水素解離サイトがみかけの反応速度定数の向上に寄与していると考えられる。

### 3. おわりに

本学会での口頭発表は 10 分と短い時間でしたが、

上記の発表内容を時間内に正確に発表することが出来ました。また、質疑応答でも他の研究者の質問に的確に回答することが出来ました。さらに、発表終了後の他の研究者との議論や、他の研究者の講演、質疑応答を聞くことで、自分の研究分野に対する新たな知見を得ることが出来ました。以上、本学会への参加は非常に有意義なものでありました。今後、ここで得た知見を自分の研究に活かせるようにしたいと思います。

### 参考文献

- [1] A. Borgschulte et al, Appl. Surf. Sci. 254 (2008) 2377-2384