

非金属系水素貯蔵材料の基礎研究

小 島 由 継*

1. はじめに

軽元素系水素化物(NH_3BH_3 , LiH , NaH , MgH_2 , AlH_3 , LiBH_4 , NaBH_4 , LiAlH_4 , NaAlH_4 , LiNH_2 , Li_2NH 等)の質量水素密度は 4~20 mass% と水素吸蔵合金(1~3 mass%)に比べ大きく、圧縮水素を用いた高压水素貯蔵システムに比べコンパクト化、軽量化をはかることが可能である。しかし、これらの物質の水素吸蔵・放出速度(動力学特性)、反応温度(熱力学的安定性)は実用的な水素貯蔵材料($-\Delta H$: 20~30 kJ/mol H_2 程度、室温付近での水素吸蔵・放出)として不十分である。このような特性は従来の軽元素系水素化物のみでは達成できず、触媒や水素化物をナノレベルで複合化したナノ複合材料(図1)によって可能になるものと考えられている⁽¹⁾。ところが、ナノ複合水素貯蔵材料の研究は試行錯誤的に行われてきており、水素貯蔵機構を明らかにすることが高性能水素貯蔵材料開発には不可欠である。

そこで、本研究では機械的粉碎法(ミリング)により、軽元素(Li, B, C, N, Mg, Na)を含む種々のナノ複合材料(マグネシウム系複合材料, アンモニアボラン系複合材料, Li-N-H系複合材料等)を作製し、それらの反応機構を解析した。

2. マグネシウム系複合材料

水素化マグネシウム MgH_2 に五酸化ニオブ Nb_2O_5 を 1 mol% 添加し、1 MPa の水素圧下で20時間のミリング処理を施した。得られた試料を220°C、真空下で12時間脱水素化処理し、Mg系ナノ複合水素貯蔵材料を作製した。Mg系ナノ複合材料(Nb_2O_5 : 1 mol%)は-50°Cでも水素を吸蔵することを見出した(図2)⁽²⁾。その水素吸蔵における活性化エネルギー $E_{\text{abs}}(\text{H}_2)$ は約40 kJ/mol という結果が得られた。一方、放出過程の活性化エネルギーは $E_{\text{des}}(\text{H}_2)$ は約70 kJ/mol であり⁽³⁾、大きく変化した。この結果は、従来考えられていた $E_{\text{des}} = \Delta H(76 \text{ kJ/mol H}_2) + E_{\text{abs}}$ の仮定が破綻しており、水素放出と吸蔵の律速段階をそれぞれ独立に考察すべきことを示唆している。

触媒添加の MgH_2 の脱水素化反応 TEM(透過型電子顕微鏡)その場観察から、その触媒効果をナノレベルの物質移動として検討した。図3は室温と200°Cでの高分解能 TEM の明視野像である。高速フーリエ変換(FFT)と逆変換(IFFT)によると、点線部の Mg の領域は加熱により拡大することがわかった。これは、加熱中に MgH_2 が分解して Mg になった直接的証明である。すなわち、 MgH_2 の分解は触媒との

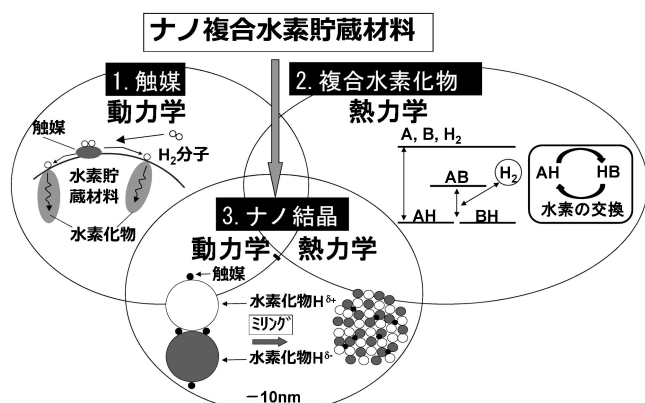


図1 ナノ複合水素貯蔵材料の概念図。

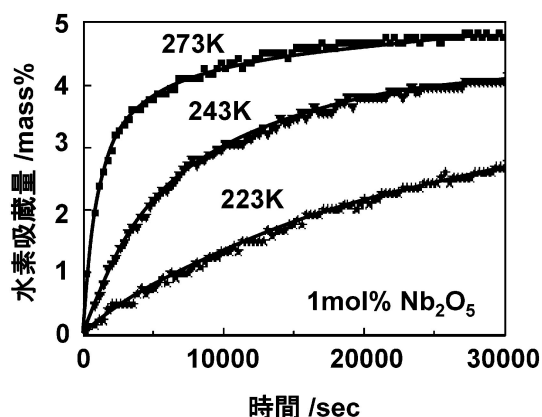


図2 Mg系ナノ複合材料の低温水素吸蔵。

* 広島大学教授；先進機能物質研究センター(〒739-8530 広島市鏡山1-3-1)

Basic Research of Metal Hydrides with Light Elements; Yoshitsugu Kojima (Hiroshima University, Higashi-Hiroshima)

Keywords: hydrogen storage, nano-composite material, chemical hydride, complex hydride, magnesium hydride, ammonia borane, nitrogen

2012年11月12日受理[doi:10.2320/materia.52.333]

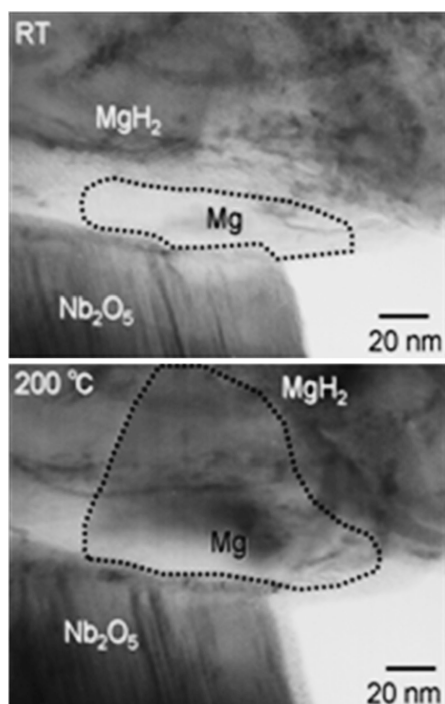


図3 Nb₂O₅ 上にある MgH₂ 粉末の分解過程.

接触界面から開始し、水素が界面に移動することにより反応が継続するものと考えられる⁽⁴⁾.

ミリングにより作製した重水素化マグネシウム MgD₂ とリチウムボロハイドライド LiBH₄ (モル比 1:2) の複合材料を加熱すると固体間での重水素と軽水素の交換が起こることを赤外分光分析で見出した. その場赤外分光分析は複合物質中の B-D 振動モードを検出するのに用いた. その結果, 200°C 付近の固相状態で B-D 振動が確認できた. これは, 同位体交換が固相で進行したことを示唆する. Nb₂O₅ (1 mol%) をドーブした MgH₂ は 200°C 付近で水素を放出するが, Nb₂O₅ をドーブした MgH₂ と LiBH₄ の複合物質では, 水素放出温度は 300°C 以上であった. この結果から, Nb₂O₅ をドーブした MgH₂ の分解温度は水素の交換によって抑制されているものと考えられる⁽⁵⁾. 水素放出温度を解析することで, MgH₂ から水素放出時のエントロピー変化は 130 J/mol H₂ K, MgH₂-LiBH₄ 複合材料から水素放出する際のエントロピー変化は 100 J/mol H₂ K 以下と推定され, 複合材料中では水素のエントロピーが大きくなることが示唆された(図 4).

水素化アルミニウム (AlH₃) は水素量 10 mass% と高いものの, 常温常圧下では熱力学的に不安定である. 水素化アルミニウムのナノ複合化により, エントロピーが大きくなれば, 常圧付近 (10 MPa 以下) での水素吸蔵・放出も可能になることが期待できる.

3. アンモニアボラン系複合材料

アンモニアボラン (NH₃BH₃) は 19.6 mass% という高容量の水素量を持つため有望な水素貯蔵材料として注目されてい

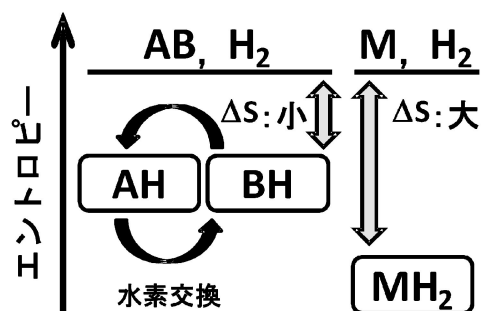
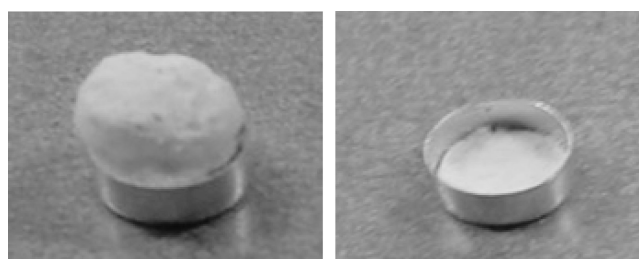


図4 複合水素化物中の水素交換によるエントロピー S 増大, エントロピー変化 ΔS の低下, MH₂: 水素化物.



(a) 発泡有り

(b) 発泡無し

図5 加熱後の試料形状: (a) NH₃BH₃, LiNH₂BH₃, NaNH₂BH₃, (b) 1.5NaH/NH₃BH₃, NaH/0.5LiH/NH₃BH₃.

る. アンモニアボラン (NH₃BH₃) の熱分解による水素放出時にボランジ, ジボラン, アンモニアが不純物ガスとして放出することを熱脱離質量スペクトルで確認した. また, 水素放出時に発泡が起こり(図 5), 80-90% の重量減少を示し, 水素放出温度は 110~120°C となった⁽⁶⁾.

NH₃BH₃ を室温, 1 MPa 下で液体になるアンモニア中に溶かし, 電気分解による水素放出を行った. 水素のピークが観測され, 水素の放出が確認された. 試料 1 mol 相当の電荷量に対して水素が約 0.7 mol 放出されたことが確認された. これから, アンモニアボランを電気分解すると両極から水素が発生し, + の水素(プロトン)と- の水素(ヒドリド)が含まれていることが電気化学的に確認された.

ミリング時の汚染物として考えられる鉄の効果を除くために, 水素化 BN (BNH_x) はジルコニア (ZrO₂) 製ボールを使い, 水素化雰囲気中で h-BN をミリングすることで作製した⁽⁷⁾. さらに, BNH_x とヒドラジンのアンモニア溶液(ヒドラジンは水素移動剤)を 1 週間反応させ, アンモニアボラン生成の可能性を検討した.

図 6 には BNH_x と hBN の赤外吸収スペクトルを示す. 3440 と 2520 cm⁻¹ のピークは N-H と B-H 伸縮モードに基づく. さらに, 生成物の IR スペクトルはアンモニアボラン (NH₃BH₃) の熱処理によって生成するポリ(アミノボラン) ((NH₂BH₂)_n) に類似している.

ヒドラジン (Hz) とアンモニア (NH₃) を用い, 水素化 BN

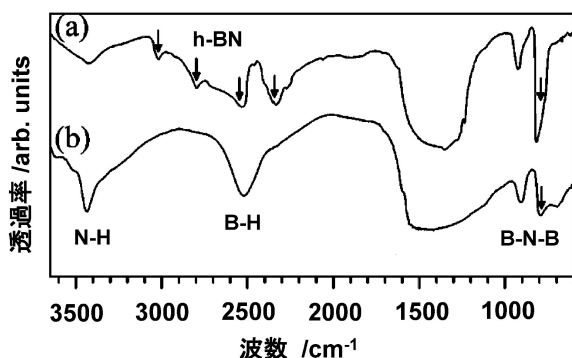


図6 (a) hBN, (b) 水素雰囲気下80時間ミリングで合成した水素化BN(BNH_x)の赤外吸収スペクトル。

からアンモニアボランが生成することを ^{11}B 溶液 NMR によって見出した(ロスアラモス国立研究所との共同研究)。また, NMR 測定から, h-BN と BNH_x にアンモニアボランは含まれていなかった。しかしながら, アンモニアボランの収率は5%以下である。 BNH_x の表面のみがヒドラジンと反応していることが考えられる⁽²⁾。

モル比で $\text{NaH}/\text{NH}_3\text{BH}_3 = 2 \sim 3$ や $\text{NaH}/\text{LiH}/\text{NH}_3\text{BH}_3 = 1/0.5/1$ のミリングにより作製したアルカリ金属アミドボラン系複合材料はアルカリ金属アミドボラン(MNH_2BH_3 ; $\text{MH}/\text{NH}_3\text{BH}_3 = 1$)に比較して水素放出後の発泡が抑制されるという結果を得た⁽⁸⁾。 NaH と NH_3BH_3 の複合材料では, NaH の割合が増加するほど($\text{NaH}/\text{NH}_3\text{BH}_3 = 1 \sim 3$)水素放出温度は低下することがわかった(200℃以下での水素放出量: 7.2~2.6 mass%, 水素放出温度: 84~72℃)。また, $\text{NaH}/\text{LiH}/\text{NH}_3\text{BH}_3 = 1/0.5/1$ の複合材料では水素放出量は6.2 mass%, 水素放出温度は64℃となった。水素化合物と不純物アンモニアが反応して水素に変換され, アンモニア等の発生が抑制されたものと考えられる⁽⁹⁾。

ナトリウムアミドボランの水素放出機構を明らかにするため, 熱分析および ^{11}B , ^{23}Na 核の固体 NMR 測定を用いた分析を行った⁽¹⁰⁾。図7にナトリウムアミドボランの ^{11}B 核 MAS NMR スペクトルの温度変化を示す。ナトリウムアミドボラン中の $[\text{NBH}_3]$ 化学種に由来する-22.9 ppm 付近の化学シフトは, 水素放出に伴いブロードニングすることが示された。また, 79℃付近から出現する 25 ppm の化学シフトは, 3 配位の B に帰属され, ベンゼン構造を有する h-BN 中の B($[\text{BN}_3]$), 或いはポリボラジレン中の B($[\text{N}_2\text{BH}]$)に由来し, 分解生成物が高分子化していることが示された。アンモニアボランの分解過程では, ポリアミノボラン(PAB), ポリイミノボラン(PIB)という状態を経て, 六方晶 BN(h-BN)が最終的に生成する。一方, ナトリウムアミドボランの場合, PAB の状態を経ず, 直接 PIB や h-BN に類似した状態へと直接変化する。つまり, PAB のような状態を経由しないことが, 副生成物の抑制に寄与していると考えられる。

また, ^{23}Na 核の NMR 測定からは, 水素放出に伴い NaH

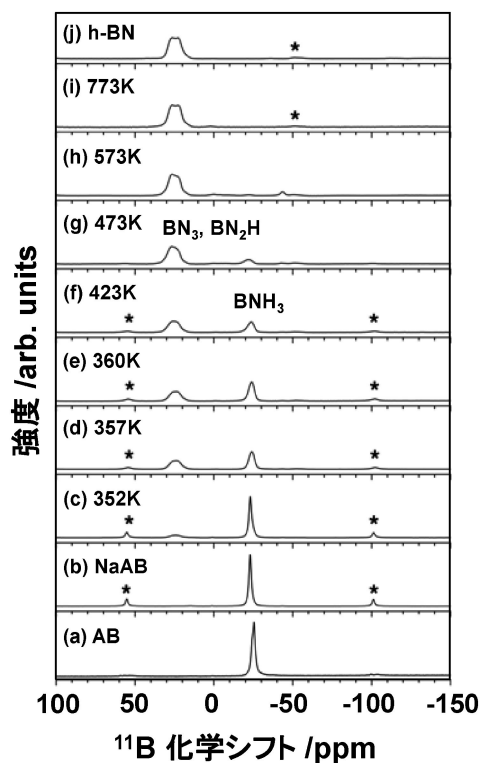


図7 NaNH_2BH_3 の ^{11}B MAS NMR スペクトルの温度変化。

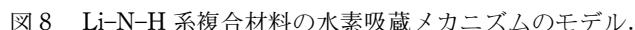
*: サイドバンド

が生成することが示唆された。室温においては, NaH はアンモニアボランと反応し, より安定なナトリウムアミドボランへと変化するが, 昇温過程において, NaH が再度安定相として析出するという興味深い結果が得られた。リチウムアミドボランおよびカリウムアミドボランでもすべて似たメカニズムで水素の放出が起こることが分かった⁽⁶⁾。

金属アミドボランが生じる反応を抑制するために1:1モル比で液体窒素環境下での混合を行った。低温下で混合した $\text{NaH}/\text{NH}_3\text{BH}_3$ 複合試料に対して30℃付近から試料の重量減少およびそれに伴う水素放出が確認できた。この際できた試料の NMR 測定の結果から, ナトリウムアミドボラン(NaNH_2BH_3)が生じていることが分かった。さらに, 200℃まで TG-MS 測定を行うと, ナトリウムアミドボランからの水素放出が始まり, 200℃までで11 mass%の水素放出が確認できた。

4. Li-N-H 系複合材料

Li_2NH は水素貯蔵量が6.5 mass%と高いことから注目されているが, その水素化機構は明らかではない。TEM 観察により回折像と暗視野像から, 粒子サイズ100 nm 程度の LiH が Li_2NH と LiNH_2 の表面に生成することが判明した。この結果は LiH 粒子と微細な LiNH_2 粒子が多数生成することで水素化が進行することを示している。この結果をふまえ, 水素化途中段階の反応モデル(図8)を提案した⁽²⁾。



Li-N-H 系材料に Li_5TiN_3 および $\text{Li}_5\text{TiN}_3(\text{NH}_3)_{1.5}$ を添加した場合、それぞれ添加に際して長時間ミリング処理した試料ほど、触媒作用が顕著に表れた。これらの結果から、触媒作用が発現する機構として、添加物がより一様に分散することとアンミン錯体を形成することが重要であると考えられた⁽¹¹⁾。

アンモニアボラン(NH_3BH_3 : 水素量 20 mass%)と水素化アルミニウム(AlH_3 : 水素量 10 mass%)を用い、水素化物のナノ複合化の手法を用いた熱力学制御、活性な表面導入、結晶子サイズ微細化、歪み(格子欠陥, 空孔, 転位)導入による原子移動速度の加速、高活性触媒添加、触媒のナノサイズ化による電子移動速度の加速によって、高性能水素貯蔵材料の開発が期待できる。

度～2011年度)の委託を受け、広島大学先進機能物質研究センター、北海道大学大学院工学研究科、上智大学理工学部が連携して実施したものである。関係各位に謝意を表します。

- (1) Y. Kojima: Materials Science Forum, **654-656**(2010), 2935-2938.
- (2) 水素貯蔵材料先端基盤研究事業 <http://hydro-star.kek.jp/lastmeeting/program.html>
- (3) T. Ma, S. Isobe, E. Morita, Y. Wang, N. Hashimoto, S. Ohnuki, T. Kimura, T. Ichikawa and Y. Kojima: Int. J. Hydrogen Energy, **36**(2011), 12319-12323.
- (4) S. Isobe, A. Ono, H. Yao, Y. Wang, N. Hashimoto and S. Ohnuki: Appl. Phys. Lett., **96**(2010), 223109.
- (5) L. Zeng, H. Miyaoka, T. Ichikawa and Y. Kojima: J. Phys. Chem. C, **114**(2010), 13132-13135.
- (6) K. Shimoda, K. Doi, T. Nakagawa, Y. Zhang, H. Miyaoka, T. Ichikawa, M. Tansho, T. Shimizu, A. K. Burrell and Y. Kojima: J. Phys. Chem. C, **116**(2012), 5957-5964.
- (7) H. Miyaoka, T. Ichikawa, H. Fujii and Y. Kojima: J. Phys. Chem. C, **114**(2010), 8668-8674.
- (8) Y. Zhang, K. Shimoda, T. Ichikawa and Y. Kojima: J. Phys. Chem. C, **114**(2010), 14662-14664.
- (9) H. Yamamoto, H. Miyaoka, S. Hino, H. Nakanishi, T. Ichikawa and Y. Kojima: Int. J. Hydrogen Energy, **34**(2009), 9760-9764.
- (10) K. Shimoda, Y. Zhang, T. Ichikawa, H. Miyaoka and Y. Kojima: J. Mater. Chem., **21**(2011), 2609-2615.
- (11) Y. Teng, T. Ichikawa and Y. Kojima: J. Phys. Chem. C, **115**(2011), 589-593.



三 二 特 集