

無機系水素貯蔵材料に 作用する触媒のXAFS法を用いた キャラクタリゼーション

広島大学自然科学研究支援開発センター

市川貴之、花田信子、磯部繁人、藤井博信

燃料電池と放射光利用 2006/02/06 (Mon.)

0. 研究背景

水素貯蔵技術開発

高圧ガス貯蔵法

液体水素貯蔵法

媒体貯蔵法

車載用として

目標：5.5 質量%以上の水素を、150°C以下の
温度で吸蔵放出する材料の開発

燃料電池
内燃機関

自動車：500km走行に **5 kg** 程度の水素が必要
10kg

将来的には更なる高容量化も。。

燃料電池と放射光利用 2006/02/06 (Mon.)

O. 研究背景

高容量水素貯蔵材料の開発を目指して...

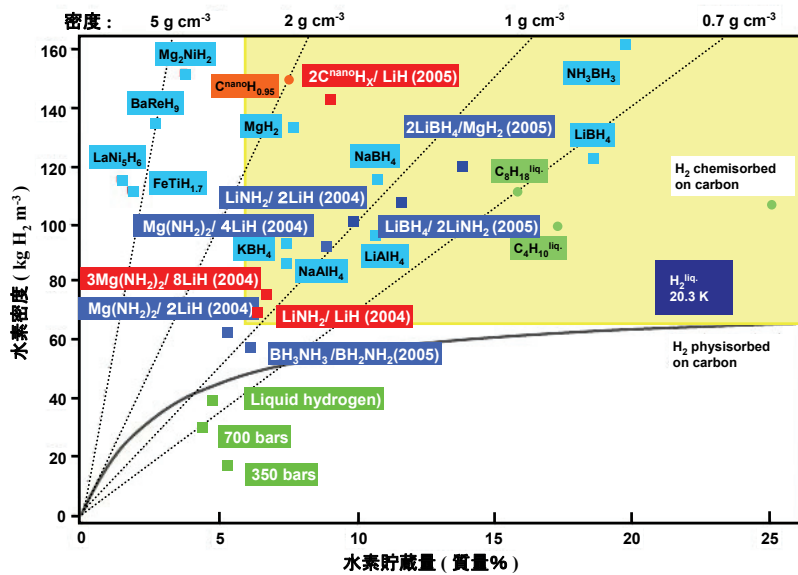
	1	2	13	14	15	16	17	18
1	H 1.01							He 4.00
2	Li 6.94	Be 9.01	B 10.8	C 12.0	N 14.0	O 16.0	F 19.0	Ne 20.2
3	Na 23.0	Mg 24.3	Al 27.0	Si 28.1	P 31.0	S 32.1	Cl 35.5	Ar 40.0

軽量元素水素化物
に注目！

- 炭素材料系 ($C^{nano}H_x$: ナノ構造化グラファイト)
- 無機系 (アミド-イミド系: $LiH+LiNH_2$)
- 水素化マグネシウム(MgH_2)

燃料電池と放射光利用 2006/02/06 (Mon.)

O. 研究背景



燃料電池と放射光利用 2006/02/06 (Mon.)

1. 水素貯蔵特性と触媒の効果
マグネシウム($\text{Mg} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{MgH}_2$)
2. 水素貯蔵特性と触媒の効果
リチウムイミド($\text{Li}_2\text{NH} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{LiNH}_2 + \text{LiH}$)
3. XAFS法を用いた
触媒のキャラクタリゼーション
4. まとめ

2. 水素貯蔵特性(Mg)

マグネシウム (Mg)



- (1) 軽量→水素貯蔵量 7.6重量%
- (2) 安価
- (3) 豊富な資源

欠点

- (1) 0.1MPaの水素圧下での水素放出温度が300°C以上必要
→Mgと水素がイオン結合と共有結合の中間の結合
 $\Delta H = -74 \text{ kJ/mol H}_2$ (水素吸蔵合金: -30 kJ 程度)
- (2) 水素吸蔵放出速度が遅い
→Mg表面が水素分子に対して活性でないため、
解離,再結合が起こりにくい

2. 水素貯蔵特性(Mg)

水素化・脱水素化速度向上のために

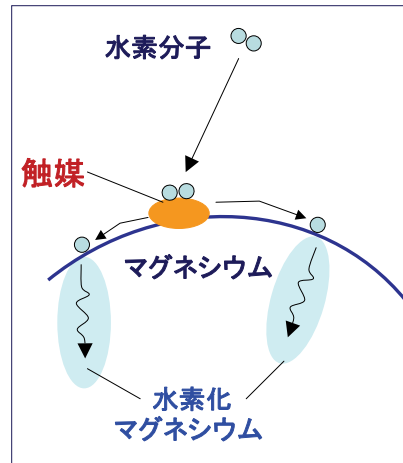
- ボールミリング処理
- 添加物(遷移金属)

水素に対して不活性な
Mg表面を改質



〈遊星型ミリング〉

〈水素化機構〉



(触媒としてNiなどが添加される)

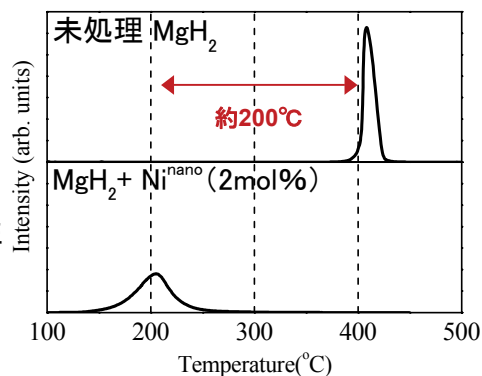
燃料電池と放射光利用 2006/02/06 (Mon.)

2. 水素貯蔵特性(Mg)

☆表面改質処理による
水素放出温度の低温化

- **Ni**微粒子の添加の場合に優れた特性 (Cu、Fe、Ni、Co、Ti……)
- **短時間の処理**ほど優れた特性
- 水素吸蔵放出を繰り返すと特性の**低下**

水素放出特性の比 (添加物なし、Ni添加)



Heフロー雰囲気

Niの水素に対する活性な表面が作

Hanada et al., J. Phys. Chem. B 2005, **109** 7188.

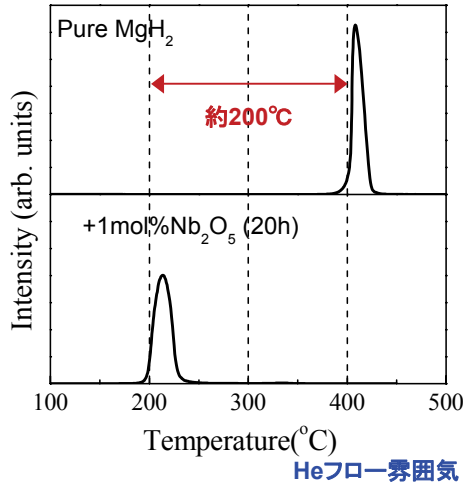
燃料電池と放射光利用 2006/02/06 (Mon.)

2. 水素貯蔵特性 (Mg)

☆表面改質処理による
水素放出温度の低温化

- **Nb₂O₅添加**の場合が最も優れた特性 (Cu、Fe、Ni、Co、Ti……)
- **長時間の処理**ほど優れた特性
- 水素吸蔵放出を**繰り返しても**特性を**維持**

水素放出特性の比較
(添加物なし、Nb₂O₅添加)

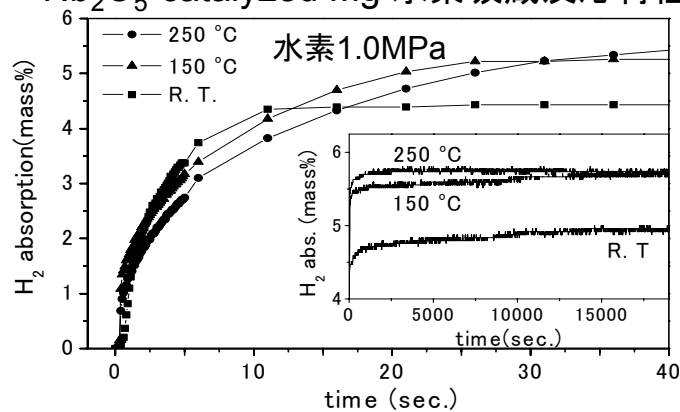


J-L. Bobet et al., J. Alloys Comp.2002, 336 292.

燃料電池と放射光利用 2006/02/06 (Mon.)

2. 水素貯蔵特性 (Mg)

Nb₂O₅-catalyzed Mg 水素吸蔵反応特性



室温においても約10秒という超高速で
4重量%の水素を吸蔵

燃料電池と放射光利用 2006/02/06 (Mon.)

2. 水素貯蔵特性 (Mg)

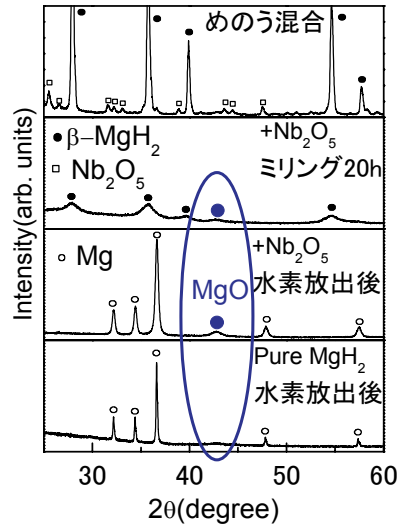
☆ボールミル処理により
高分散した状態に

- XRD的にNbに関する物質は
検出不可能な状態
- ミリング後・水素放出後に酸化
マグネシウム相が成長



間接的な証拠

粉末X線回折パターンの比較

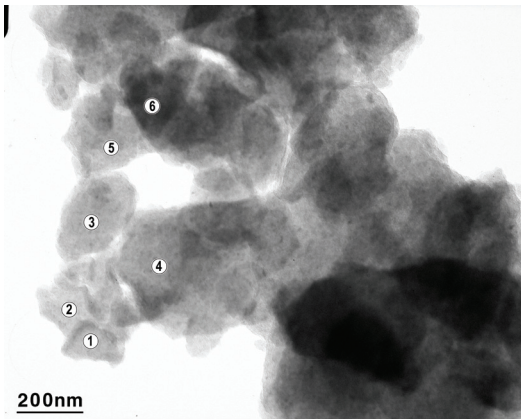


燃料電池と放射光利用 2006/02/06 (Mon.)

2. 水素貯蔵特性 (Mg)

☆TEMによる触媒の直接観察

- MgH₂+1mol%Nb₂O₅ milling20h



産総研つくば 榎氏 撮影

●EDX

	Mg (mol%)	Nb (mol%)
①	98.10	1.90
②	97.45	2.55
③	97.74	2.26
④	98.05	1.95
⑤	97.81	2.19
⑥	97.71	2.29

10nm程度以上のNbに関する粒子は観測されなかった

燃料電池と放射光利用 2006/02/06 (Mon.)

2. 水素貯蔵特性 (Mg)

触媒の働く機構は？



添加物のキャラクタリゼーション

(触媒機構の解明: 添加物の化学状態・添加物の形状)

- 金属酸化物表面は水素に対して解離作用を持たない
- 金属ナノ粒子を添加した場合: 短時間の処理
- 金属酸化物を添加した場合: 長時間の処理
- 金属状態より酸化物状態の方がもろく、粉碎が容易

燃料電池と放射光利用 2006/02/06 (Mon.)

3. 水素貯蔵特性 (Li₂NH)

アミドイミド (Li₂NH)



- (1) 軽量→水素貯蔵量 6.5重量%
- (2) 豊富な資源
- (3) 新しい水素貯蔵の反応系

問題点

- (1) 水素吸蔵放出速度が遅い
高温では副反応の発生 ($\text{LiNH}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{NH} + \text{NH}_3$)
- (2) 反応機構が複雑
反応時に構成原子の長距離拡散を伴う

燃料電池と放射光利用 2006/02/06 (Mon.)

3. 水素貯蔵特性 (Li₂NH)

窒化リチウムの水素化(アミド-イミド系)

【P. Chen, et al. *Nature*, 420(2002)302】



$$\text{水素量} \frac{2\text{H}_2}{\text{Li}_3\text{N} + 2\text{H}_2} \times 100 = 10.4(\text{mass}\%)$$

O. Ruff and H. Goeres, Chem. Ber. 1910, 44, 502.

1. $\text{Li}_3\text{N} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{NH} + \text{LiH} \quad \Delta H = -148 \text{ (kJ/molH}_2\text{)}$
2. $\text{Li}_2\text{NH} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{LiNH}_2 + \text{LiH} \quad \Delta H = -45 \text{ (kJ/molH}_2\text{)}$

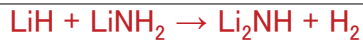
$$\text{水素量} \frac{\text{H}_2}{\text{Li}_2\text{NH} + \text{H}_2} \times 100 = 6.5(\text{mass}\%)$$

燃料電池と放射光利用 2006/02/06 (Mon.)

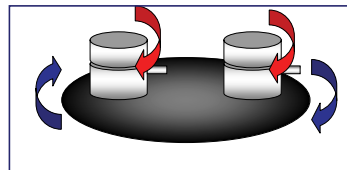
3. 水素貯蔵特性 (Li₂NH)

LiH + LiNH₂の脱水素化特性

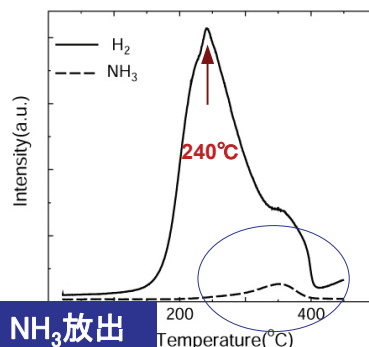
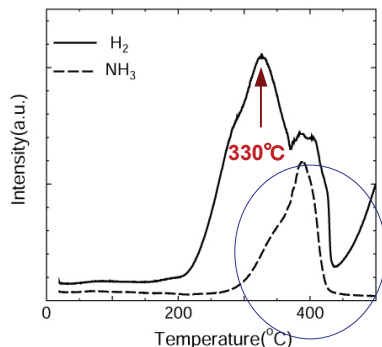
リチウムアミドと水素化リチウムを混合し、
2時間のミリング処理



メノウ乳鉢を用いた混合

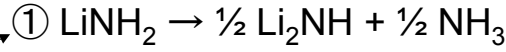
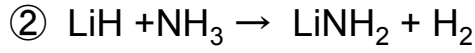
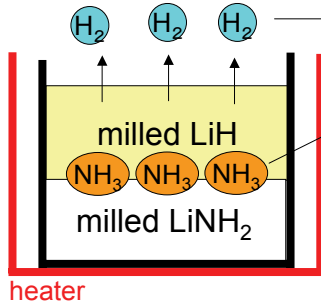


ミリング処理による混合

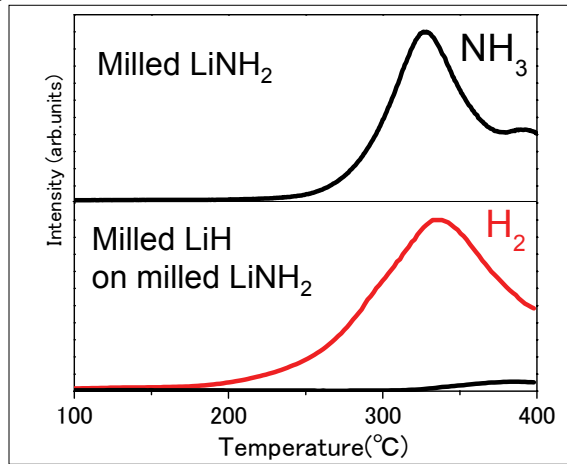


燃料電池と放射光利用 2006/02/06 (Mon.)

3. 水素貯蔵特性 (Li₂NH)



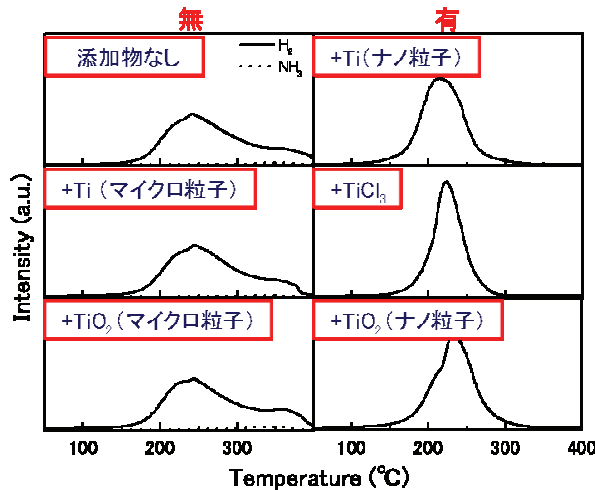
NH₃がH₂の放出に



燃料電池と放射光利用 2006/02/06 (Mon.)

3. 水素貯蔵特性 (Li₂NH)

触媒作用



- 水素放出温度の低温化
- アンモニアガス放出の抑制

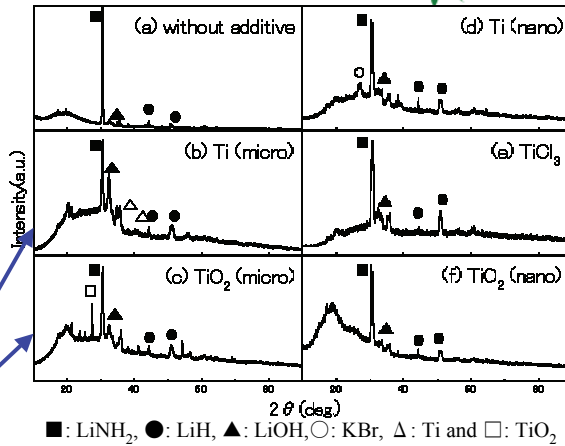
触媒作用

同じ添加物でも粒径がナノスケールだと触媒能を有する
異なる初期添加物質(金属・塩化物・酸化物)でも同様の触媒効果を有する

燃料電池と放射光利用 2006/02/06 (Mon.)

3. 水素貯蔵特性 (Li_2NH)

XRD



触媒作用を示さなかった試料

⇔ XRDで観測可能

触媒作用を示した試料

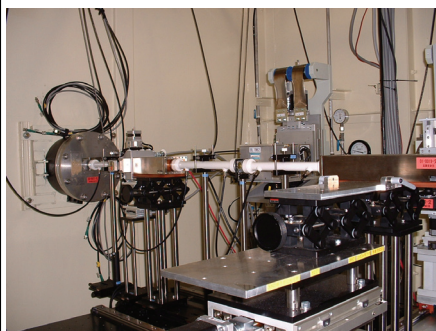
⇔ XRDで観測不可能

XAFS測定による触媒の化学状態直接観測

燃料電池と放射光利用 2006/02/06 (Mon.)

4. 触媒のキャラクタリゼーション

XAFS 測定 SPring-8 ビームラインBL19B2



目的

添加物のK吸収端の化学シフトを直接観察することで化学状態を確認

- 直径1cmのペレット作製
酸化を防ぐために、ペレットを
カプトンシートで密閉処理

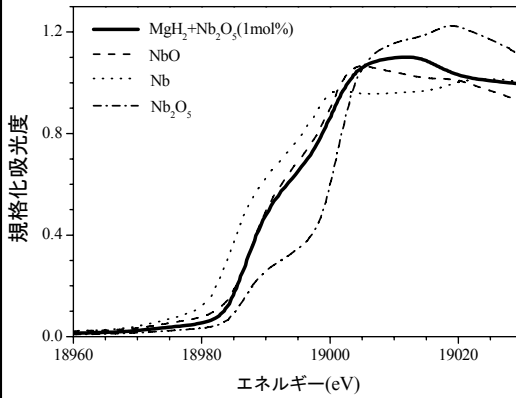


燃料電池と放射光利用 2006/02/06 (Mon.)

4. 触媒のキャラクタリゼーション

MgH₂系材料

●NbのK吸収端XANESスペクトル



Nb₂O₅の触媒機構の考察

ミリング処理過程において、還元が進行

NbOと酷似したプロファイル

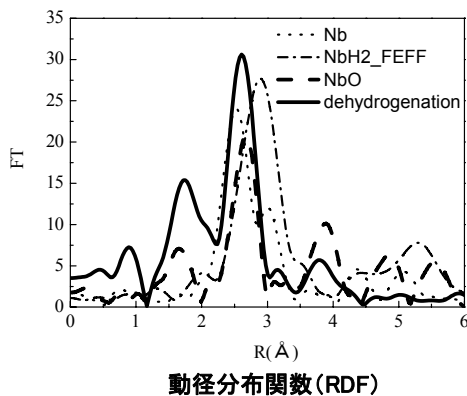
MgH₂中の金属酸化物の化学状態の直接観測に初めて成功

燃料電池と放射光利用 2006/02/06 (Mon.)

4. 触媒のキャラクタリゼーション

MgH₂系材料

●Nbまわりの微細構造



Nb₂O₅は添加処理中に還元が進行

試料表面に一様に分散された状態
化学状態および微細構造のそれぞれがNbOと等しい状態に

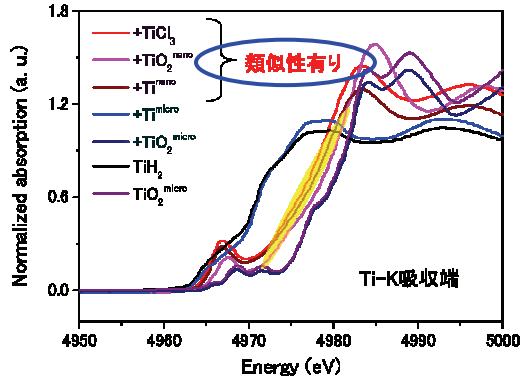
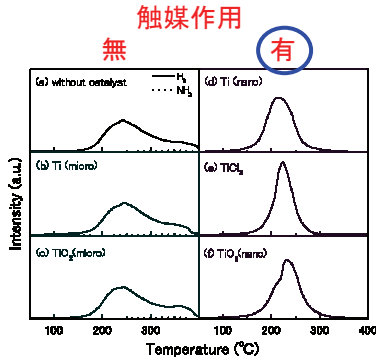
NbOが触媒活性を示す？

* 密接な相関性を捉えた

燃料電池と放射光利用 2006/02/06 (Mon.)

4. 触媒のキャラクタリゼーション

Li-N-H系材料



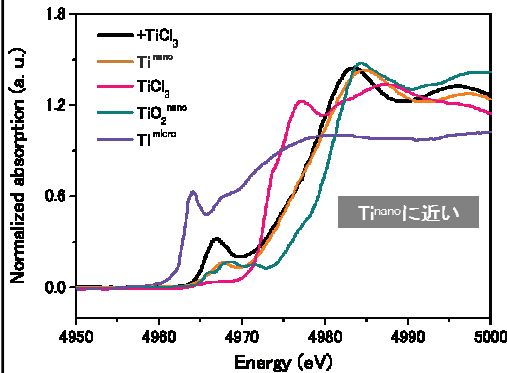
Li-N-H系材料において(水素貯蔵特性を改善する)
触媒作用の有無と触媒の電子状態に相関が観測された

燃料電池と放射光利用 2006/02/06 (Mon.)

4. 触媒のキャラクタリゼーション

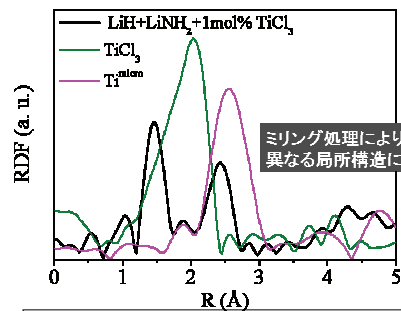
Li-N-H系材料

参照用試料との比較



Ref. M. Fichtner, *et al. Nanotechnology* 14 (2003) 778.

EXAFS振動をフーリエ変換して
動径分布関数(RDF)を得る



触媒(Ti原子)周り
添加前後で異なる(固有?)微細構造へ

* 相関性は観測されず。

触媒(Ti原子)のK-吸収端形状
添加前後で異なる(固有の)電子状態

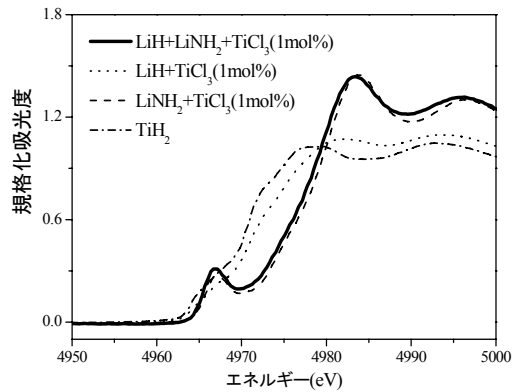
* 密接な相関性を捉えた

触媒活性⇔固有の触媒状態

燃料電池と放射光利用 2006/02/06 (Mon.)

4. 触媒のキャラクタリゼーション

Li-N-H系材料



LiH+LiNH₂にTiCl₃を添加
LiNH₂にTiCl₃を添加

Tiの化学状態は等しい

TiCl₃はミリング処理の過程で
LiNH₂と反応することで
触媒能を有する状態へ変化

燃料電池と放射光利用 2006/02/06 (Mon.)

6. まとめ

MgH₂系材料

XAFS測定によるMgH₂中の金属酸化物の化学状態分析

- MgH₂中の金属酸化物の化学状態の直接観測に初めて成功
- 金属原子価数の減少を観測
→Nb₂O₅はMgH₂やMgにより還元され、NbOの状態に
微細構造・電子構造の双方が等価な状態に

➔ NbOが水素の吸放出において触媒能を持つ？

Li-N-H系材料

XAFS測定によるLi-N-H系材料中添加物の化学状態観察

- Li-N-H系材料中の触媒を初めて直接観測

➔ TiCl₃の触媒能は、LiNH₂との反応により発現

今後の材料製造時の大型化、量産化において
本実験結果は重要な指針を与える

燃料電池と放射光利用 2006/02/06 (Mon.)

<謝 辞>

本研究の一部は本研究の一部は
☆SPring-8トライアルユース課題
☆NEDO「水素安全利用等基盤技術開発」プロジェクト
の再委託
のもとで実施した。

貴重なご意見、ご指導をいただきました
☆産総研つくば 秋葉先生、榎氏
☆神奈川大学 内藤先生、宮尾先生
☆JASRI 本間氏
☆シンガポール大 Ping Chen氏
☆太平洋セメント 常世田氏
に厚くお礼申し上げます