

水素貯蔵材料先端研究基盤事業

非金属系水素貯蔵材料の基礎研究

「非金属系水素貯蔵材料の成果」

小島由継

委託先

広島大学(2007-2011)

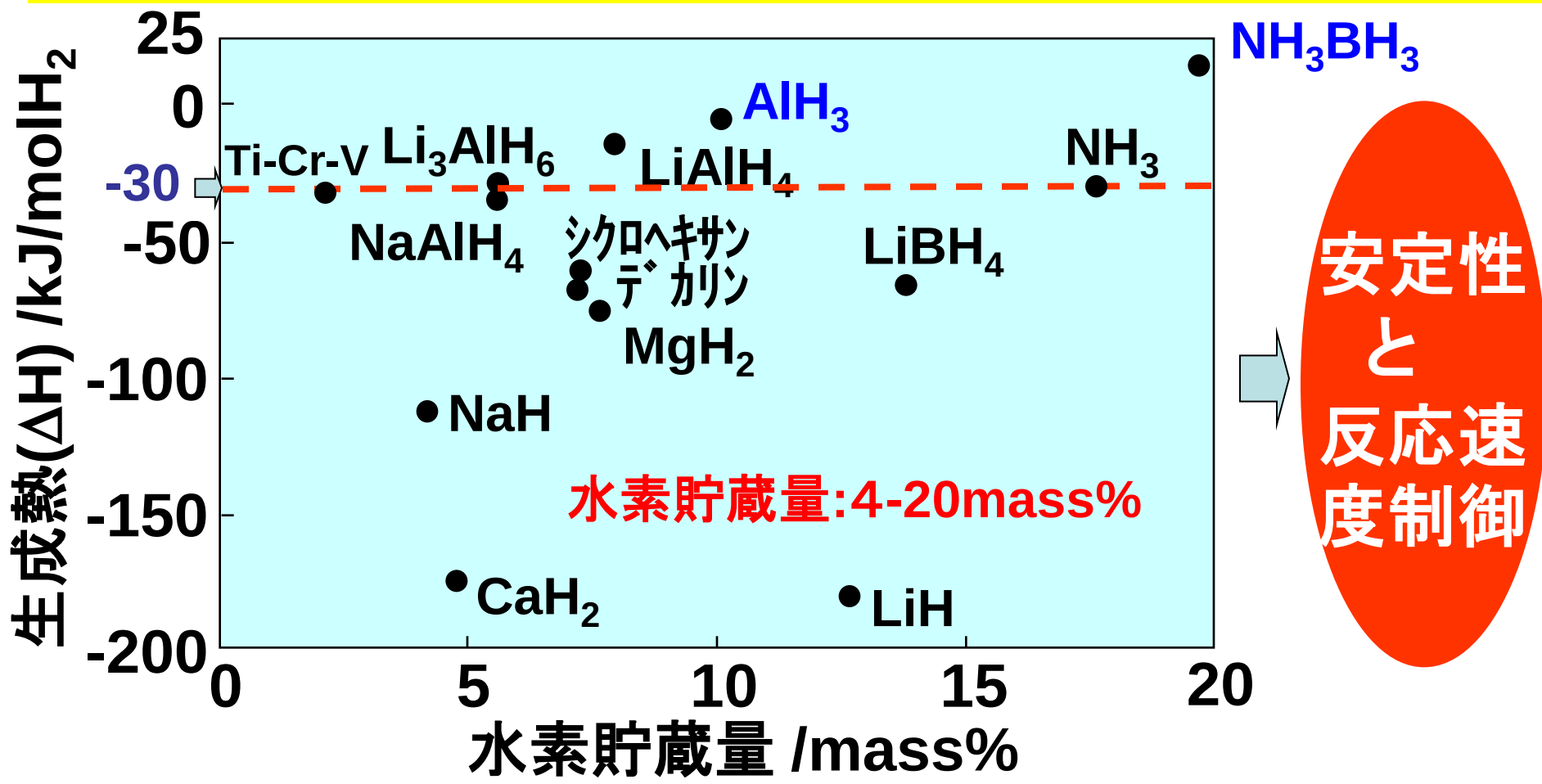
北海道大学(2007-2011)

上智大学(2007-2010)

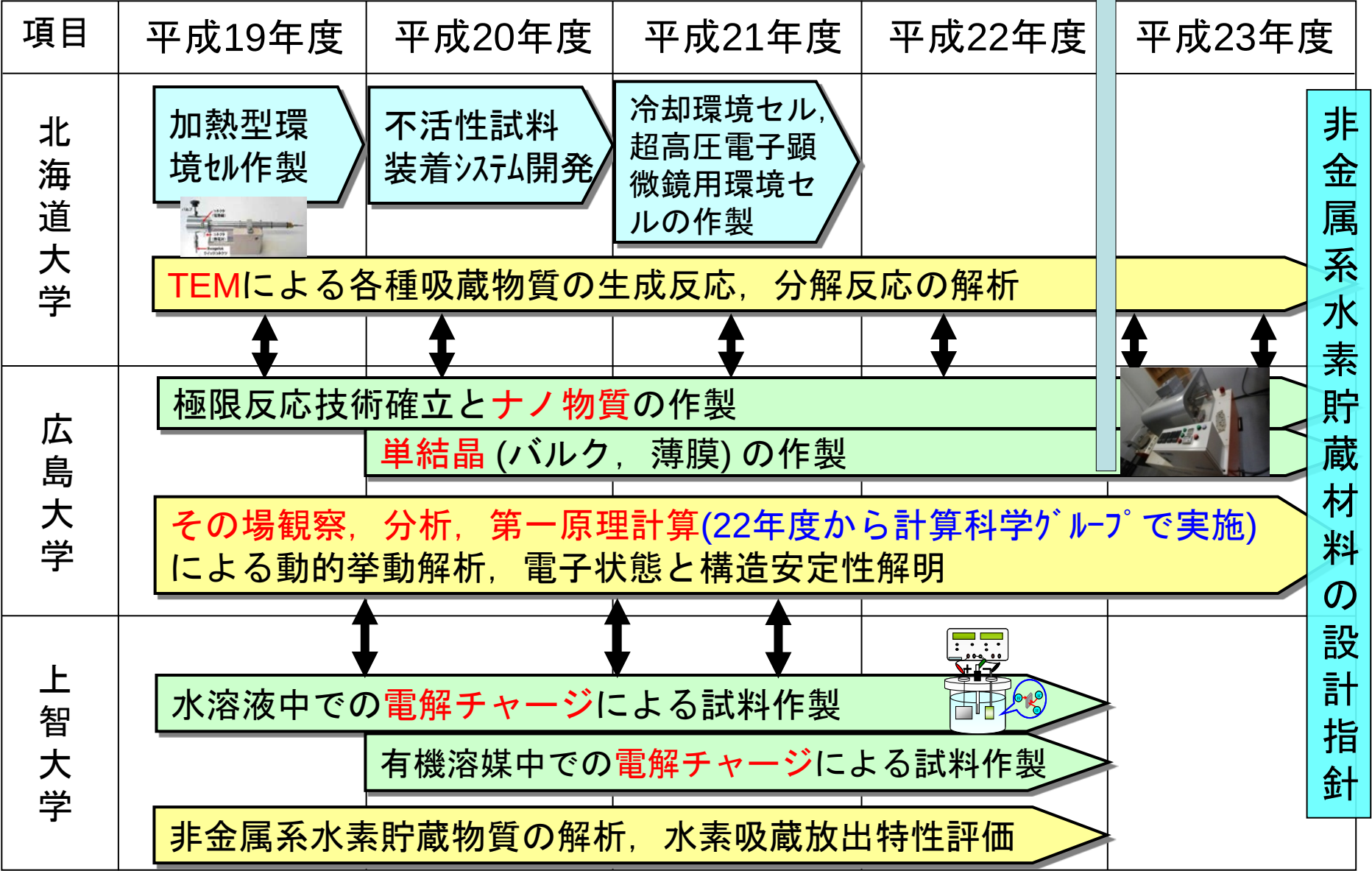
— 研究の狙い —

原子番号が14以下の軽元素水素化物：水素吸蔵量大

1. 不安定～安定 水素化生成熱：小～大(熱力学：構造安定性)
2. 水素吸蔵・放出速度：遅(動力学：反応速度)

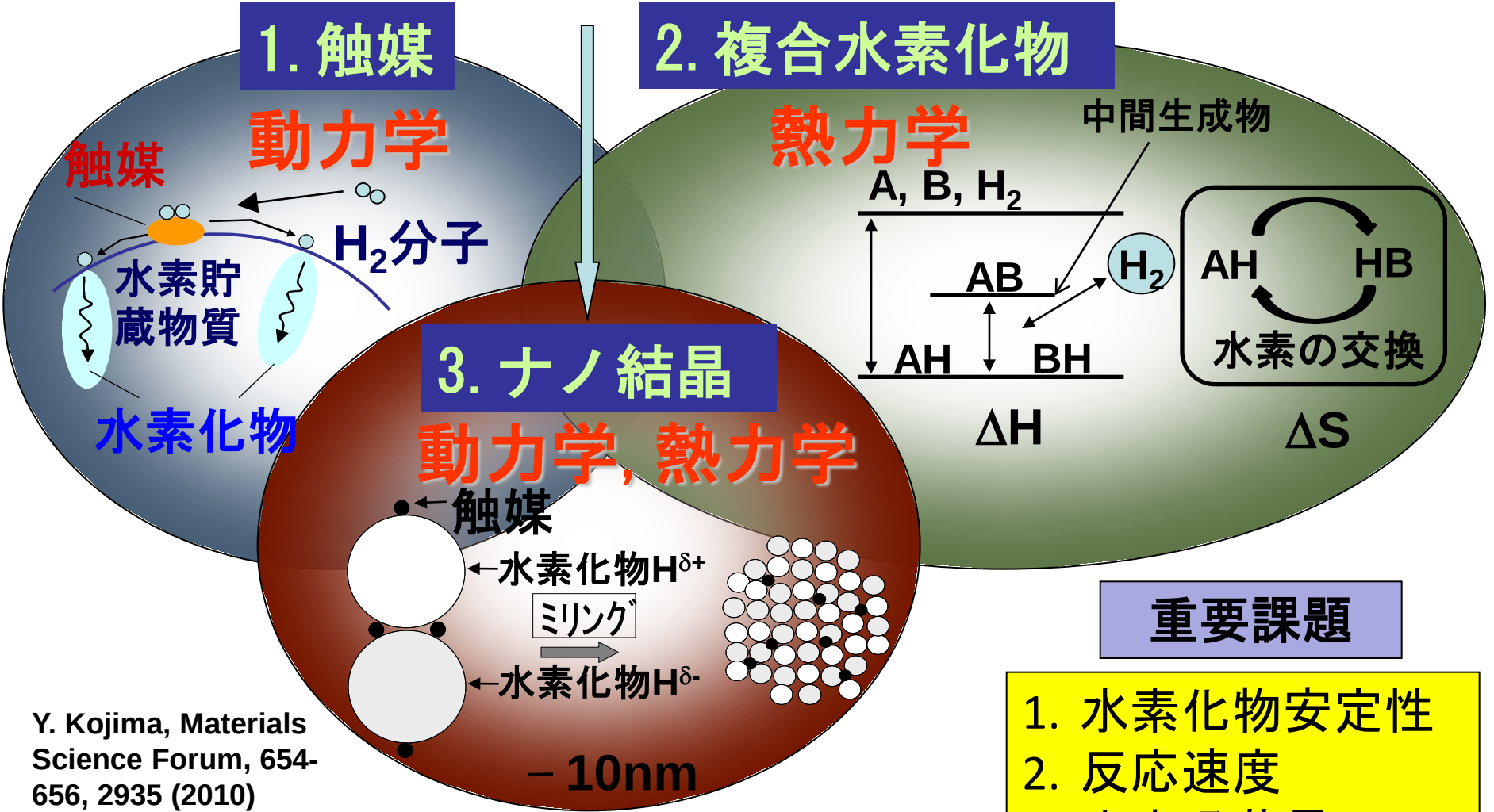


研究体制・スケジュール



— 研究アプローチ —

ナノ複合水素貯蔵材料(概念図)



重要課題

- 1. 水素化物安定性
- 2. 反応速度
- 3. 水素吸蔵量

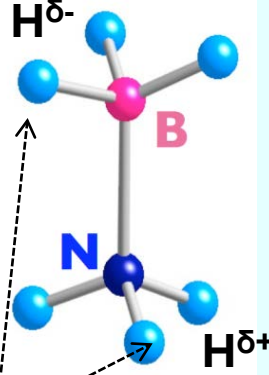
Y. Kojima, Materials
Science Forum, 654-
656, 2935 (2010)

350種類以上の試料を作製

1. 水素化物安定性 複合水素化物

水素化物-アンモニアボラン(NH₃BH₃)複合材料

アンモニアボランの構造モデル



電気分解

水素放出特性改良

NH₃BH₃: 熱分解時、ボラジン、ジボラン、アンモニアの発生、発泡、H₂放出温度: 110-115°C, ガス放出時の重量減少: 80-90%



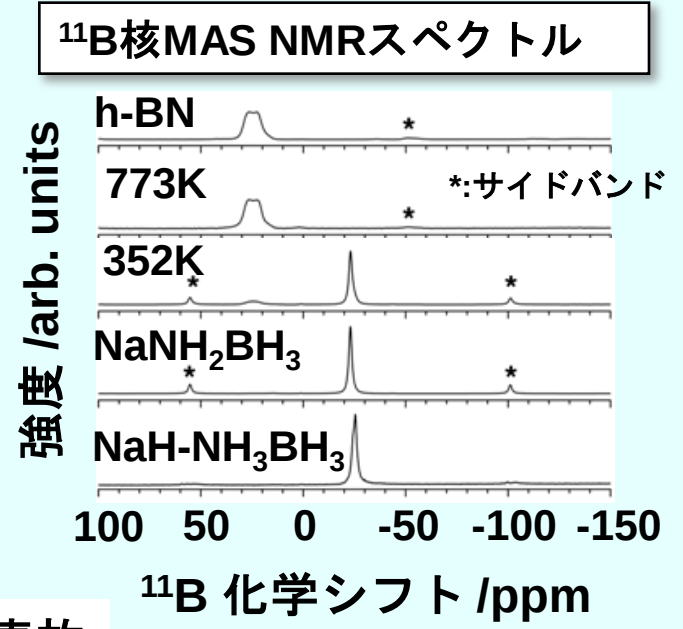
液体窒素温度で混合

NH₃BH₃系ナノ複合材料

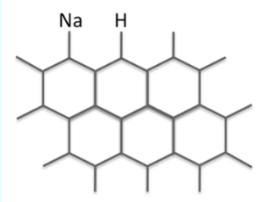
複合材料: 熱分解時、不純物ガスの発生無、発泡抑制、H₂放出温度90°C以下、**水素放出量: 11mass%以上**

M: Na





水素放出後



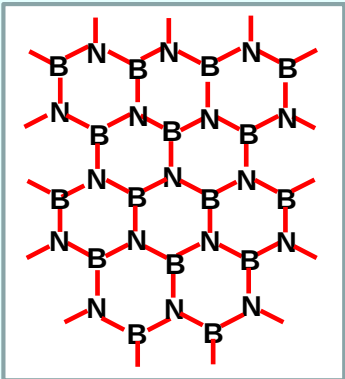
MH

副生成物:
BNと水素化物 (MH)

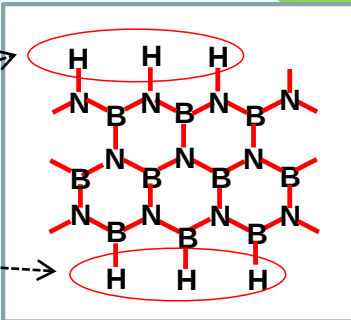
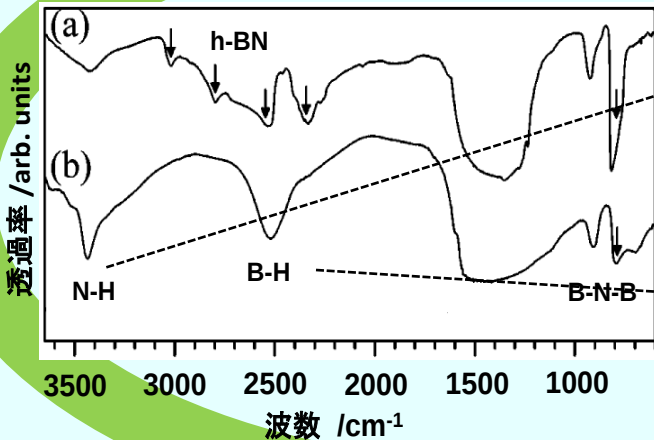
アンモニアボラン(BH₃NH₃)の再生(ロスアラモス国立研究所との共同研究)

水素放出
(19.6mass%)

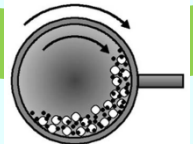
(反応率5%以下)



副生成物(BN)



水素化BNと
ヒドラジンの反応



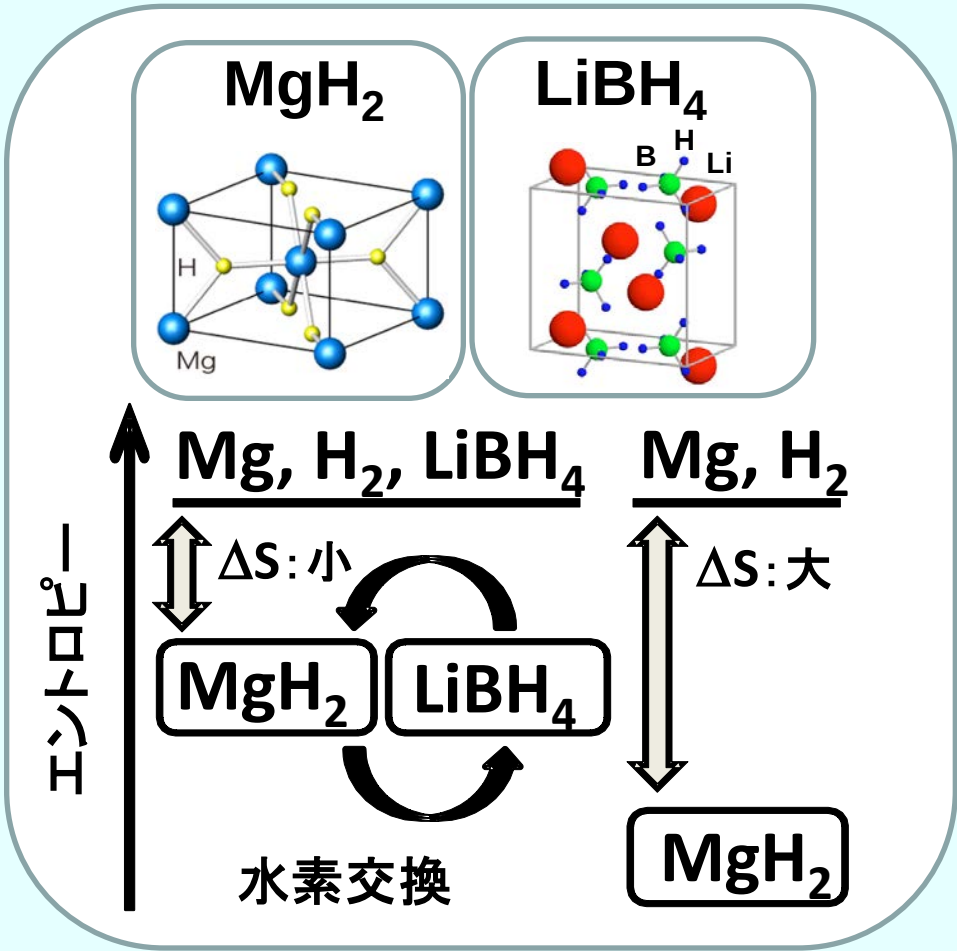
メカノケミカル反応による水素化BNの合成

水素雰囲気中でBNをミリングすることにより、水素貯蔵量1mass%のBNH_xを合成



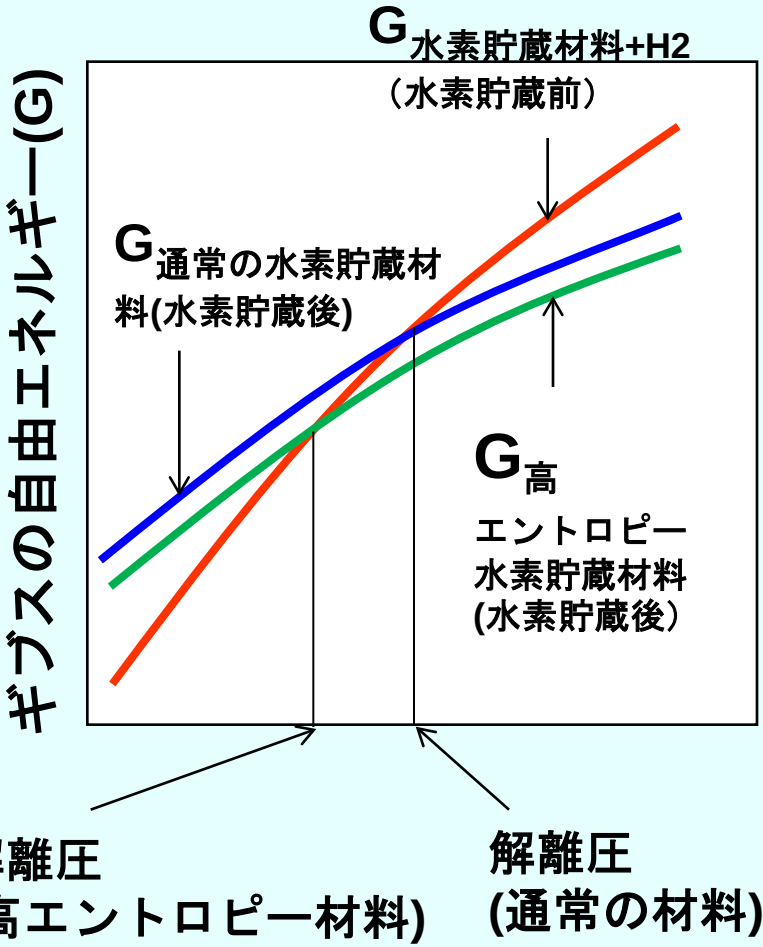
BNH_xとヒドラジンを反応させることにより、
アンモニアボランを再生

MgH₂-LiBH₄複合材料



固相間で水素の交換が起こり、エントロピーが増大する現象を見出した。

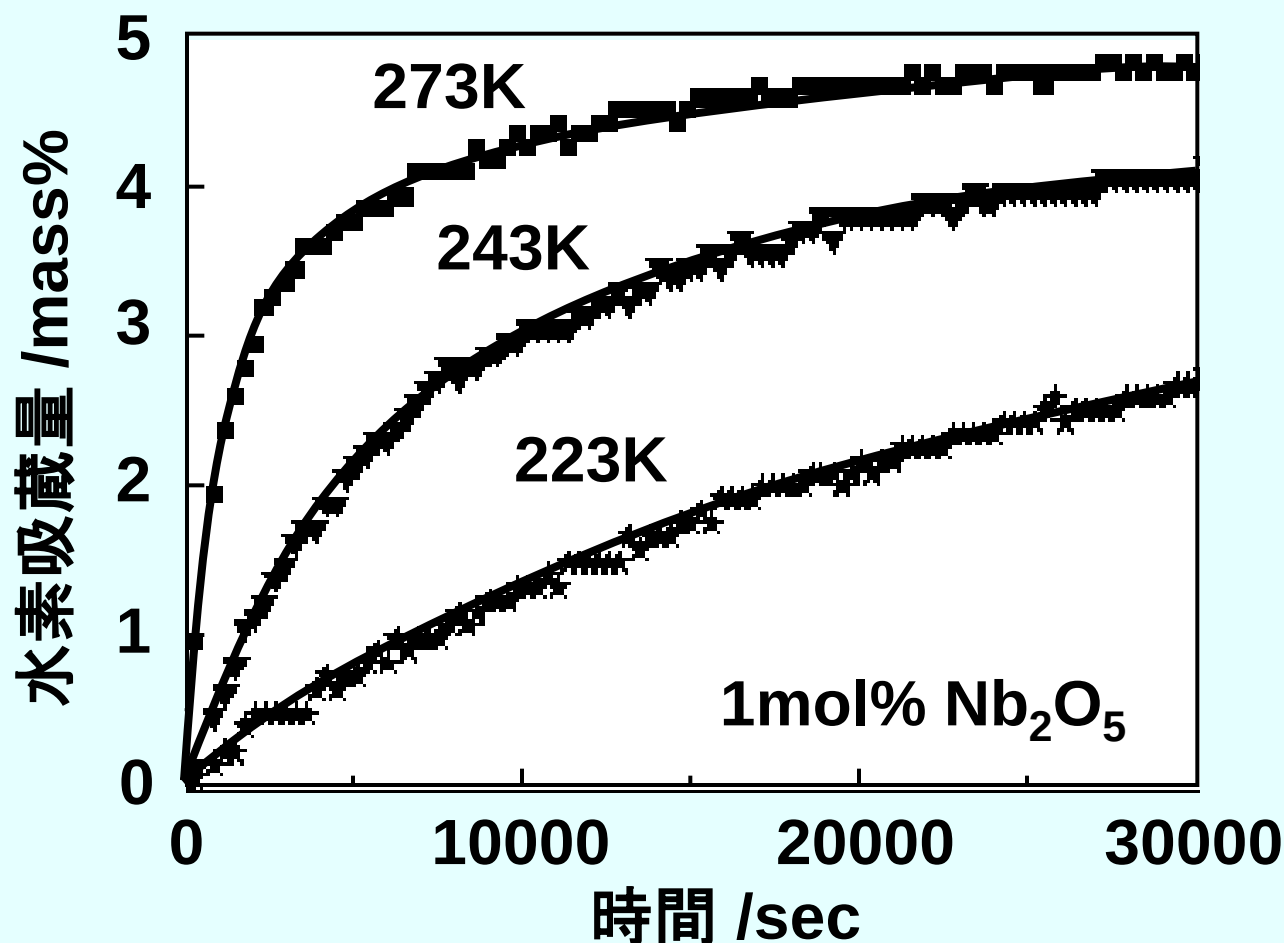
ギブスの自由エネルギーの
圧力変化（模式図）



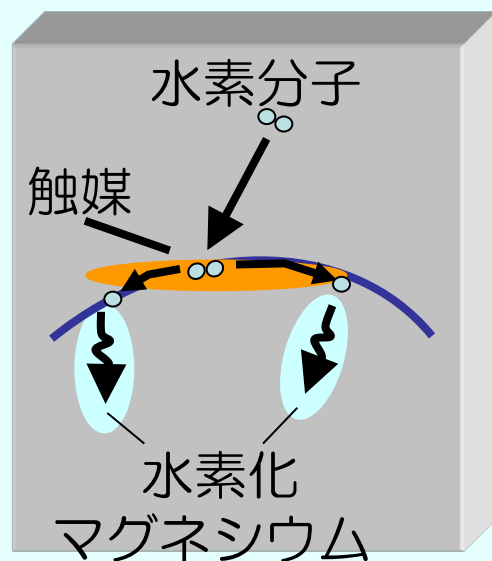
2. 反応速度 触媒

Mg系ナノ複合材料と H₂ の反応

水素吸蔵曲線(H₂ 圧力 : 0.2MPa)



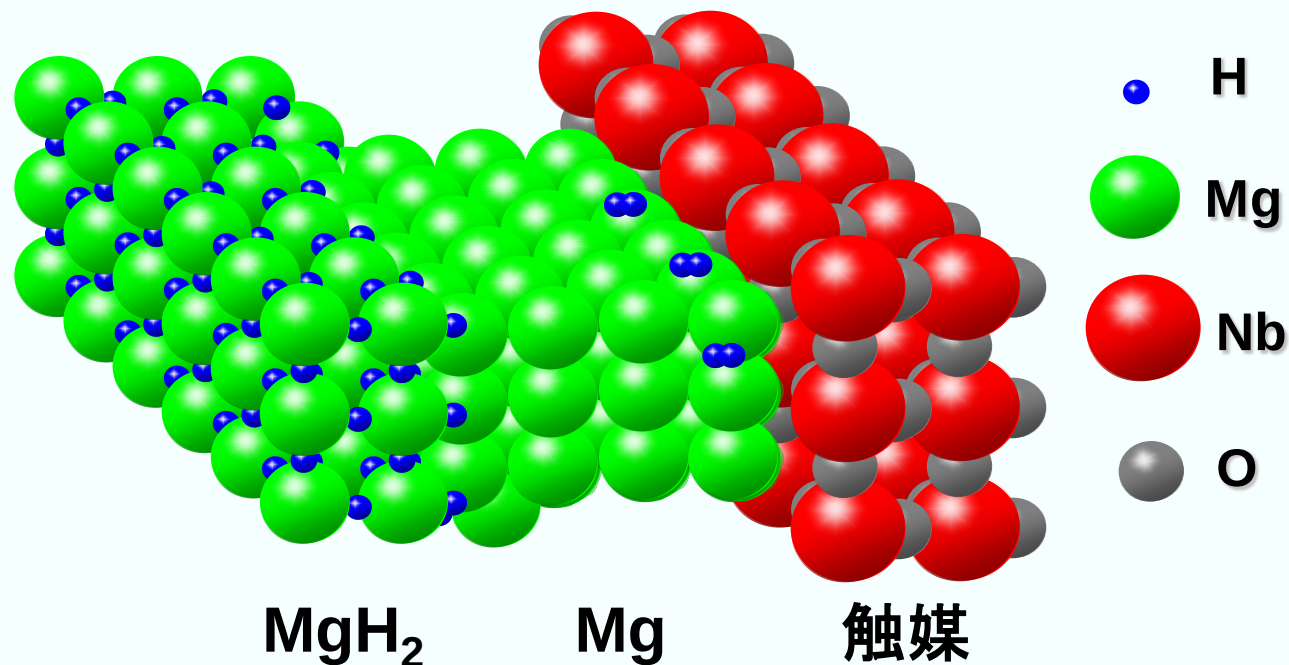
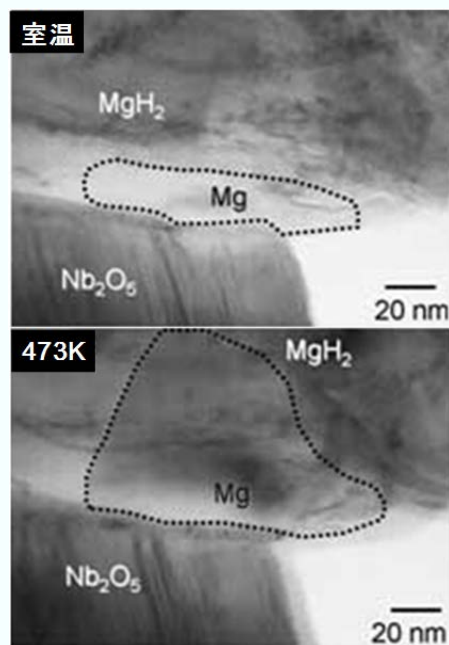
-50℃でもH₂ 吸蔵



H₂吸蔵の活性化
エネルギー : 約40 kJ/mol
≠

H₂ 放出の活性化
エネルギー : 約70kJ/mol

その場TEM観察 [H/複合材料の水素放出反応]



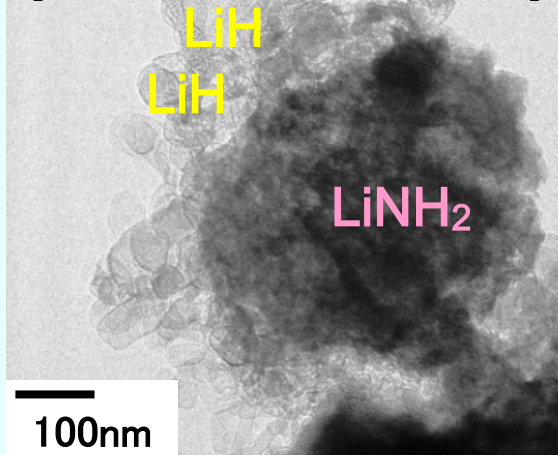
Mg水素化物の分解はNb酸化物の界面から開始し次第に成長するが、水素ガスの形成はその界面に水素が移動することにより反応が継続する。

触媒：電子移動による脱水素化

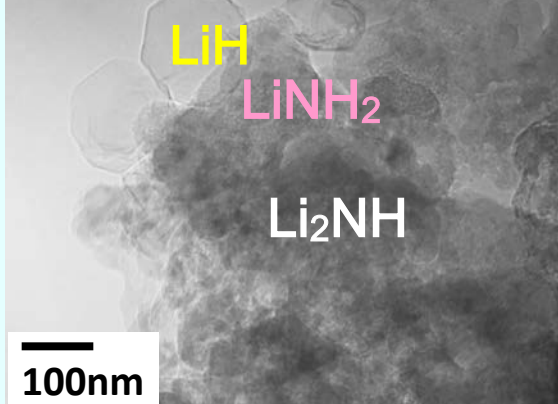
ナノ結晶 その場TEM観察 [ナノ複合材料の水素吸蔵反応]

Li₂NHの水素吸蔵過程のその場観察

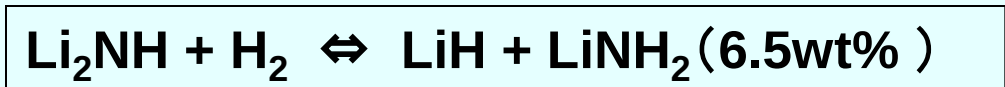
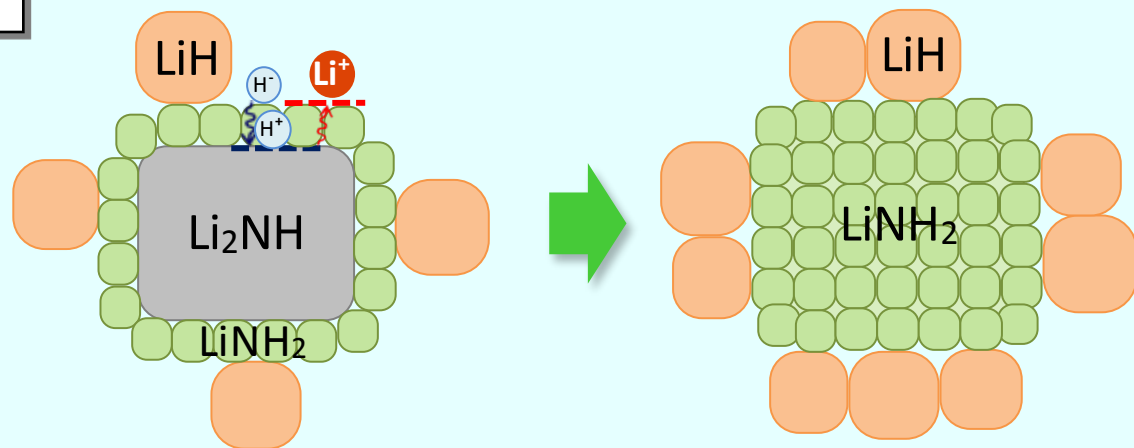
(水素化率：100%)



(水素化率: 34%)



Li-N-H系の水素吸蔵メカニズムのモデル



Li-N-H系ナノ複合材料のその場TEM観察
LiH粒子はLiNH₂粒子の外側に生成する。
LiNH₂: 数十nmの微結晶として生成

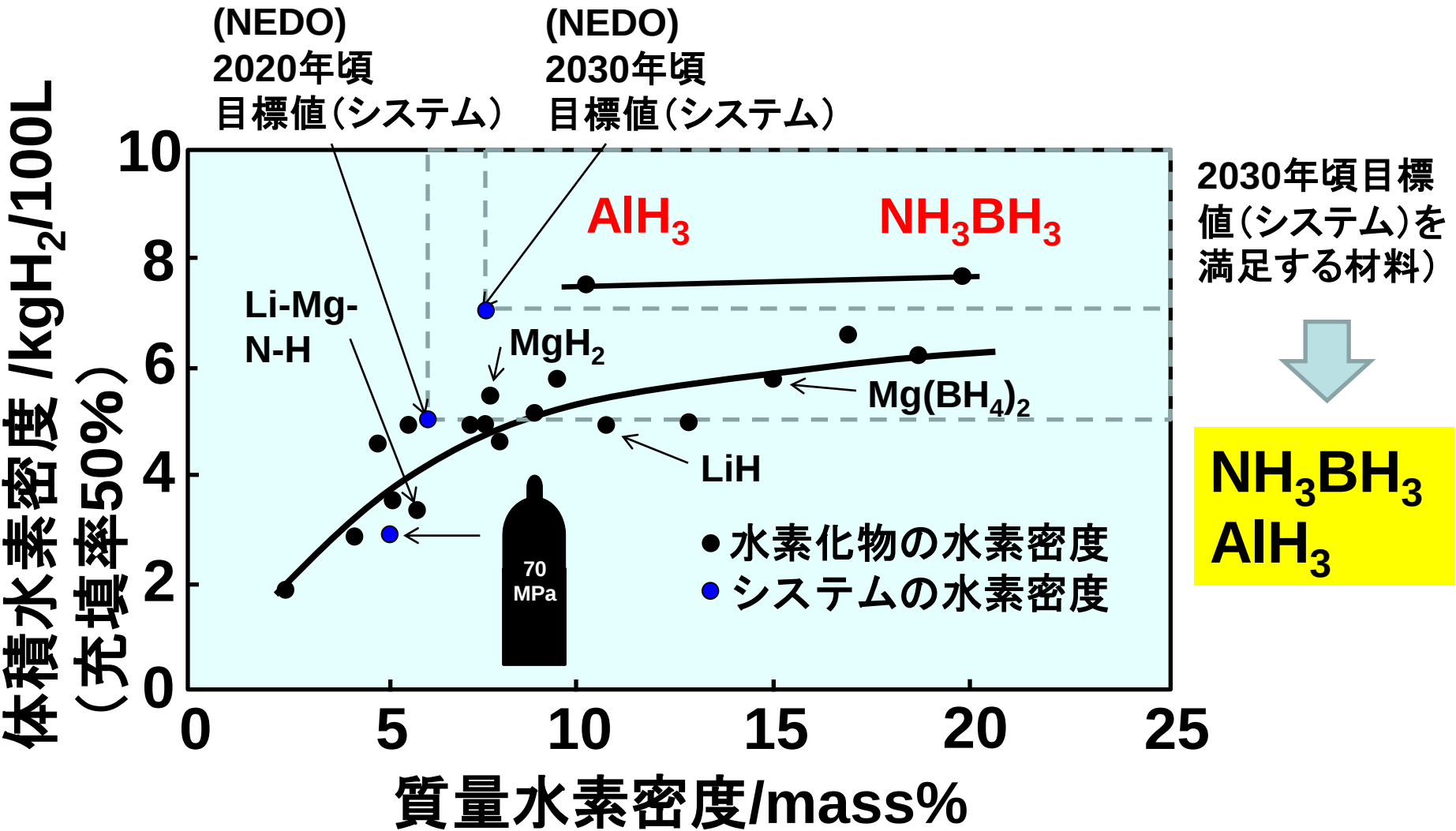
Li、Hの原子移動による水素化



ナノ粒子化効果により反応速度の加速

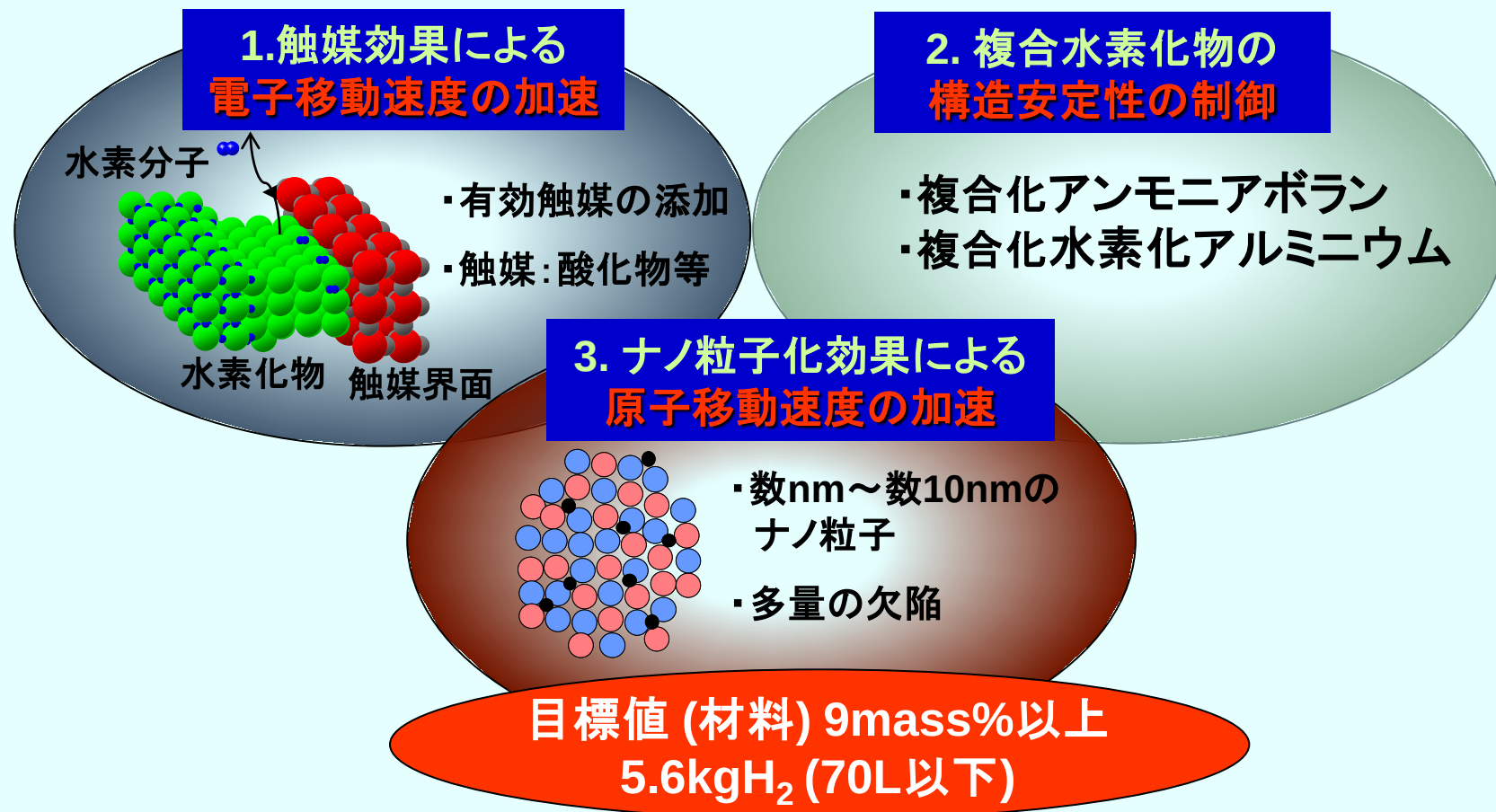
3. 水素吸蔵量

固体軽元素水素化物の質量水素密度と体積水素密度



指針：アンモニアボラン（水素量：20mass%）と水素化アルミニウム（水素量10mass%）にナノ複合化の手法を用いた性能改良

- アンモニアボラン： NH_3BH_3 ●水素化アルミニウム： AlH_3
- 複合水素化物：原子番号14以下の軽元素(Li, B, C, N, Na, Mg, Al, Si)水素化物の組合せ



・主要な成果:

アンモニアボランの分解挙動解析、水素化物-アンモニアボラン複合材料の作製と解析、 MgH_2 - LiBH_4 複合材料の解析、 MgH_2 の水素化・脱水素化反応とLi-N-H系の水素化反応解析、材料開発指針提示

・成果の意義:

1. ナノ複合化による、熱力学（生成熱、エントロピー）、動力学制御や不純物ガス発生抑制技術は、高性能水素貯蔵システムを開発するための手法として活用できる。
2. アンモニアボラン（ NH_3BH_3 ：水素量20mass%）と水素化アルミニウム（ AlH_3 ：水素量10mass%）を用い、ナノ複合化の手法を用いた性能改良により高性能水素貯蔵材料が開発できる。

・成果の普及と実用化の見通し

・成果の普及

1. 学術誌での紹介(60報)

Chemical Communications (impact factor 5.787)に3報、Journal of Materials Chemistry (impact factor 5.099)に1報 他56誌に発表
口頭発表(376件)、特許出願(4件)

2. 新聞記事

「環境セル型電子顕微鏡による水素貯蔵反応の動的観察の成功」という題目でプレス発表をした。オンライン記事を含む11誌の新聞に記事が掲載された。(中国新聞・科学新聞・室蘭民報)(以下オンライン記事:東京新聞・中国新聞・西日本新聞・神戸新聞・四国新聞・共同通信・京都新聞・さきがけ)

3. テレビ報道

NHK札幌総合TV、中国放送 RCCプロジェクトEタウン Eタウンサイト

4. 受賞等(10件)

MH利用開発研究会 平成19年度シンポジウム (2007, 2008)「優秀ポスター賞」 受賞
日本金属学会 2009秋期大会「優秀ポスター賞」 受賞、2件
平成22年度金属学会 「論文賞」若手部門受賞他5件

5. 新規実験・解析技術の活用を図るための候補案件

水素雰囲気中”その場”透過電子顕微鏡観察および構造解析技術
その場光学顕微鏡観察

・実用性

非金属系水素貯蔵材料の設計指針に基づき、高性能水素貯蔵材料の開発が推進される。