

令和元年6月18日現在

機関番号：32665

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06976

研究課題名(和文) 光照射で水素を放出する水素貯蔵材料

研究課題名(英文) Hydrogen Storage Materials Releasing Hydrogen on UV Irradiation

研究代表者

西宮 伸幸 (NISHIMIYA, Nobuyuki)

日本大学・理工学部・特任教授

研究者番号：90283499

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)：MgH<sub>2</sub>に金属、酸化物などを添加して紫外光照射下で真空加熱すると、アナターズ型酸化チタンを5 mass%添加したときに水素放出が最も低温で起こる。光照射なしのMgH<sub>2</sub>はピーク温度648 Kで水素放出するが、これが60 K低下し、44 Kは酸化チタンの混合に、16 Kは光照射に誘起される。添加物を複合化しても効果は重畳されず、平衡論的に既に飽和しているらしい。光照射下で放出された水素のモデルとしてZrVFeに吸蔵された水素を昇温脱離させ、その場で窒素ガスと反応させることにより、アンモニアが生成することを確認した。また、MgH<sub>2</sub>に金を蒸着すると、放出水素の再吸蔵を禁止する整流機能効果が発現する。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水素貯蔵材料に光を照射することによって水素放出が低温化されるという現象を発見したことに学術的意義がある。水素吸蔵に利用されていない水素収容サイトやエネルギー準位が光吸収によって利用可能になっている可能性が高く、光刺激による準安定状態形成の物理化学という領域を切り拓く端緒となる。社会的には、水素放出温度が高温であるために実用が制約されてきたマグネシウム合金からの水素放出温度を下げられることを、繰り返し確認できたことに意義がある。結晶内の水素収容サイト以外に光刺激で水素の通り道となるサイトを設計することにより、実用領域の370 Kで水素を放出する軽量水素吸蔵合金を作り出す道が開かれた。

研究成果の概要(英文)：MgH<sub>2</sub> was admixed with a metal and/or an oxide and was heated in vacuo under UV irradiation. A composite consisting of 5 mass% of anatase-type titanium oxide released hydrogen at the lowest temperature. The peak temperature of the release of hydrogen was 648 K for neat MgH<sub>2</sub>, and that for the MgH<sub>2</sub> composite was 588 K, where the lowering by 44 K was due to admixing itself and 16 K to irradiation. The lowering of the peak temperature was not enhanced by addition of more than one component, which suggested premature saturation of the lowering through equilibrium. Hydrogen was released from hydrogenated ZrVFe by heating, instead of by irradiation, and was reacted with gaseous nitrogen as a model experiment. As expectedly, ammonia was formed. An additional knowledge was that a layer of gold on MgH<sub>2</sub> fabricated by vacuum deposition exerted rectifying function to inhibit back occlusion of released hydrogen.

研究分野：無機材料化学

キーワード：水素吸蔵合金 紫外光照射 水素利用

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 水素を吸蔵した水素吸蔵合金に光を照射して水素を放出させるという研究は行なわれていない。水素を放出させるために必要な反応熱のかわりに光を用いても、水素エネルギーシステムを構成する要素技術とはなりにくい、と考えられてきたことがその背景にある。しかし、水素の平衡圧がおよそ 560 K で 0.1 MPa に到達する  $MgH_2$  からの水素放出が、光照射によって 370 K 付近で起こるようになれば、たとえば燃料電池の排熱で水素放出が可能となり、燃料電池自動車用の水素供給源として  $MgH_2$  を利用することが夢ではなくなる。高圧水素ポンペを代替することができ、危険性を最小にできる可能性がある。

$MgH_2$  に Pd を混ぜ込んで真空中で加熱する予備実験によると、 $MgH_2$  からの水素放出のピーク温度は光照射なしで約 15 K、352 nm の紫外光照射下で約 50 K 低下した。 $MgH_2$  単独では光照射しても水素放出挙動は変化しない。Pd 共存の場合、ピーク温度低下の 35 K 分が光照射効果と見なされる。透過電顕で見た Pd 粒子の直径は 10 nm 程度であるため、これがプラズマモニック粒子として作用し、光触媒としての働きをした可能性がある。

(2) 常温常圧で安定に存在する水素化物の場合、光照射の刺激で水素が放出されても、光照射を止めると水素がもとの合金中に戻ることが平衡論的に予想される。そのため、光照射で放出された水素を何らかの応用に用いるには水素をその場から取り去ることが必要であり、高速で水素を利用する反応系との組み合わせや、水素がもとの合金に戻らない遮蔽膜との組み合わせなどが求められる。難度が高いが、アンモニア合成、メタン合成などが前者の方策となり、合金表面への整流機能付与が後者の方策となる。整流機能膜としては、Au の薄膜と Pd の薄膜を貼り合わせた二相膜が公知である。Pd 膜側から Au 側へは水素ガスが通り抜けるが、その逆方向には水素ガスは透過しない。

### 2. 研究の目的

(1) おもに  $MgH_2$  を対象として、光照射で水素放出温度をどこまで下げ得るか、370 K が視野に入るかを明確にし、光照射によって水素の放出温度が下がる機構を解明する。

(2) 光照射下で放出された水素が再吸蔵されないうちに水素を利用する化学反応または放出水素の再吸蔵を禁止する整流機能膜を開発する。

ここで、(1)においては、水素吸蔵放出過程そのものに対する触媒作用なのか、あるいは光触媒作用なのか、または平衡論的な効果なのか、機構解明によって今後 370 K を視野に入れる開発指針を得る。(2)においては、光照射下で反応または水素透過を直接評価することよりも、モデル的に水素をチャージした状態で狙いのイベントが起こることを確かめるのを優先させる。

### 3. 研究の方法

(1)  $MgH_2$  を主対象とするが、 $Mg_2NiH_4$ 、 $Mg_2FeH_6$  などの合金水素化物をボールミリングおよび高温高圧水素化 (典型的には 620 K、1 MPa) により合成し、真空中で加熱した時に放出される水素を四重極質量分析計で定量し (昇温脱離法)、352 nm の紫外光を照射したときの効果を調べる。実験者による差を無くすため、 $MgH_2$  は市販の試薬、ALDRICH 社製の Lot #MKBP6510V を用いる。予備実験に用いた Pd をはじめとして、Pt、 $Nb_2O_5$  などの触媒として実績のある物質を添加して光照射効果を測定するほか、光触媒として定評のある堺化学製の酸化チタン (アナターズ 100%) SSP-M を添加したときの効果を調べる。

(2) モデル的に水素をチャージして合金に原子状水素を作らせ、これに窒素ガスを触れさせたときのアンモニア生成反応から着手する。窒素と水素のチャージ順を変えたときの結果と比較する必要上、水素吸蔵合金でもあり窒素吸蔵合金としても働く可能性のある  $ZrVFe$  を主対象とする。モデル実験の後、光照射下で放出された水素と窒素ガスの反応を試みる。さらに、含炭素ガスを反応剤としたときにメタン生成が起こるかどうかも確かめる。整流機能膜の原理確認は、水素吸蔵合金を金の蒸着膜で被覆したコア - シェル状の複合材料から始め、金の役割を Ti-Zr-Fe-Mn 系の合金膜で代替可能か、検討する。

試料のキャラクタリゼーションは、走査電顕観察、透過電顕観察、X線回折、窒素吸着等温線測定、熱重量分析、X線光電子分光測定、可視紫外吸収測定などによって行う。

### 4. 研究成果

(1)  $MgH_2$  を合金に置き換えたり光触媒などを添加したりした中で、昇温脱離時の水素放出温度が最も大きく低下したのは、 $MgH_2$  に 5 mass% の酸化チタンを添加した系であり、図 1 に示されるとおり、 $MgH_2$  で光非照射のときのピーク温度 648 K が、添加系の光照射時には 60 K 低下して 588 K となった。しかし、この酸化チタンを添加した系では、光照射していなくてもピーク温度は 604 K まで下がっており、60 K のうち 44 K は混合による効果、16 K が光照射効果ということになる。また、予想外なことに、酸化チタンを添加していない  $MgH_2$  そのものにおいても、光照射で 12 K の低温度化が見られた。ただし、 $MgH_2$  そのものでの光照射効果は、ALDRICH 社から納入された状態の封缶を開封した直後にしか見られず、アルゴングローブボックス中に 1 ヶ月程度保存した後には見られない。本研究の準備段階では  $MgH_2$  の経時劣化の理解が不足していた。光非照射のときのピーク温度は、経時で 680 K 程度に高温シフトすることが多い。図 1 において、光照射したとき、水素放出の主ピークのほか、560 ~ 570 K 付近に副ピークが出現しているが、これは光非照射のときにも出現することがあり、光照射効果と

は断言できない。MgH<sub>2</sub>に添加する酸化チタンの量を1~20 mass%の間で変化させると、5 mass%および10 mass%のときは明瞭な光照射効果が認められるが、1 mass%と少ないときや、20 mass%と多いときには、光照射によって逆にピーク温度が高温へシフトする現象が見られた。この場合にも、光非照射のときにはMgH<sub>2</sub>そのものよりも低温度で水素が放出され、たとえば酸化チタン20 mass%ではピーク温度が619 Kであり、MgH<sub>2</sub>の648 Kから29 K低下している。MgH<sub>2</sub>と酸化チタンが固溶反応を起こし、格子内の水素が不安定化される結果、昇温脱離実験時に水素放出されやすくなるという効果と、光照射によって酸化チタンの分配が変わる効果とが重畳している、と考えているが、確証は無い。図2は、光非照射のときのピーク温度に比べて照射時のピーク温度がどう変化するか、その温度差  $\Delta T$  を352 nmにおける吸光度に対してプロットしたものである。滑らかにつないだ図中の実線に従うと、吸光度が高いほど低温度化効果が大いということになる。水素収容サイトのエネルギー準位が光照射によって浅くなる、あるいは水素が表面付近へ移動しやすくなる経路が光照射によって形成される、などの仮説が考えられる。酸化チタン量20 mass%のときに図の実線から外れているのは、固溶限界以上に存在する酸化チタンが酸化チタンのみで集合し、光照射効果がMgH<sub>2</sub>に届くのを遮断するためであろう。実際、図3の透過電顕像によると、黒く見える酸化チタン粒子が昇温脱離実験後は外套のような連続層を作っている部分が認められ、いっぽう、MgH<sub>2</sub>はMgH<sub>2</sub>で集塊している様子が見える。

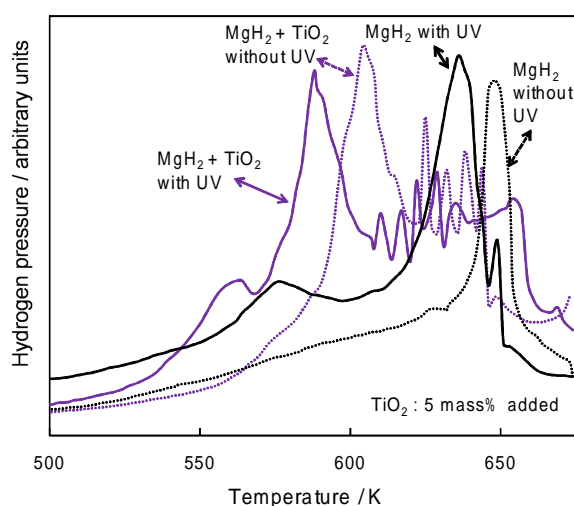


図1 MgH<sub>2</sub>およびMgH<sub>2</sub>-酸化チタン系の昇温脱離における光照射ありなしの比較

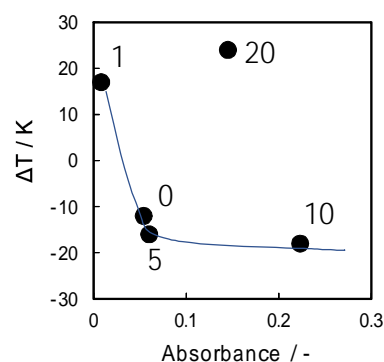


図2 MgH<sub>2</sub>に酸化チタンを加えたときの光照射による昇温脱離ピークの低温度化効果と吸光度との相関図中の数値は酸化チタン添加量(mass%)

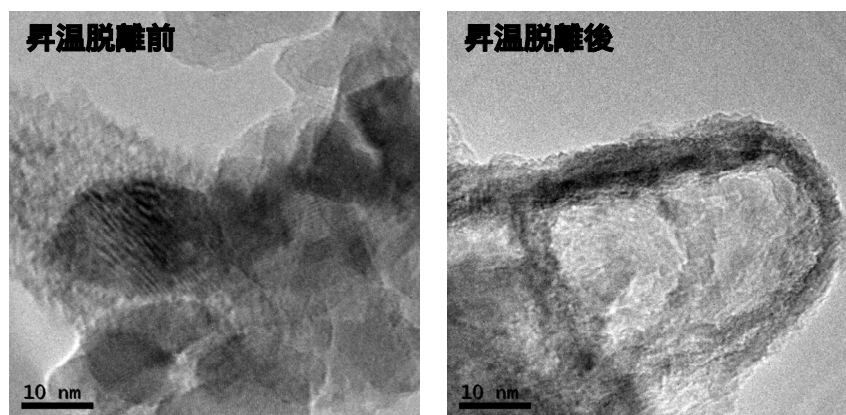


図3 酸化チタンを20 mass%添加したMgH<sub>2</sub>の昇温脱離実験前後の透過電顕像

なお、光照射による水素放出ピークの低温度化は、PdやPtを添加した際にも確認されたが、酸化チタン添加時の効果が最大であった。また、PdやPtを添加しただけで光を照射しなくてもピークが低温度化する傾向も同様に認められた。Mgの水素吸蔵反応およびMgH<sub>2</sub>の水素放出反応に顕著な触媒作用を有するNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を添加した場合にも光照射による水素放出ピークの低温度化が見られたが、酸化チタン添加には及ばない。また、MgH<sub>2</sub>の平衡圧をMg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>などへの合金化

によって高めて水素放出を低温度化させることと Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の触媒作用で低温度化させることとは両立せず、相乗効果は得られなかった。酸化チタンを使用した場合も、これに Pd や Pt などを追加して添加しても相乗効果は無かった。水素放出ピークの低温度化が主に平衡論で支配されていて、酸化チタンの固溶によって水素収容サイトのエネルギー準位が浅くなる効果が主、光照射によってさらに浅くなるか、あるいは水素が表面付近へ移動しやすくなる経路が新規に形成される効果が従、と仮定すれば、他の添加物による相乗効果がほとんど無いことが理解できる。

今後は、水素収容に供されるサイト以外にも未利用のサイトを有する結晶構造の合金で同様の実験を行い、仮説を検証したい。また、添加物自身に水素滞留サイトを持たせた、炭素系の光触媒で光照射効果が最大化されるか、確かめたい。

(2) 水素吸蔵合金として公知の ZrVFe に 593 K~653 K で 1 MPa の水素を吸蔵させ、同じ温度でさらに窒素ガスを導入すると、ガスクロマトグラフィーで検知可能な量のアンモニアが生成することがわかった。光照射下で放出された水素が再吸蔵されないうちに水素を利用する化学反応の例として研究を深める計画であったが、光照射を必要としないため、モデルのつもりがモデルにならずにとどまっている。実際、水素吸蔵合金と水素との擬二元系においては、通常、ヒステリシス現象が見られ、吸蔵時の平衡圧の方が放出時の平衡圧よりも高い。吸わせた水素を次段の反応に利用するには、吸わせた時よりも高い温度が通常は必要となる。ZrVFe の場合、吸わせた温度のままでアンモニア合成反応が進行するほか、Ti や Al を添加することによって平衡圧が可変であるため、アンモニア合成の目的では光照射を必要としない。ZrVFe およびその置換合金が窒素吸蔵合金でもあることを確かめ、窒素吸蔵時の等温線を詳細に測定しており、今後の研究の展開に備えている。四重極質量分析計の質量電荷比  $m/z$  を 16 および 17 に合わせて行った昇温脱離実験時の光照射では、CH<sub>4</sub> や NH<sub>3</sub> の生成は現時点で確認できていない。 $m/z=18$  の水のピークに付随する信号から水の寄与分を差し引く用意はできている。

光照射下で放出された水素の再吸蔵を禁止する整流機能膜の原理確認は、MgH<sub>2</sub> に金を 50 nm または 200 nm 蒸着することによって行った。MgH<sub>2</sub> の光非照射のときの主ピーク温度 648 K は金の蒸着膜で低下することはなかったが、被覆厚み 200 nm のとき、560~570 K 付近の副ピーク強度が未被覆時の 5 倍程度となった。厚み 50 nm のときは 1.5 倍程度である。この副ピークは MgH<sub>2</sub> の結晶格子の組み換えに由来する可能性が高く、放出されかかっても大部分は再吸蔵されるのが通常であるが、金によって再吸蔵が阻害されて放出されたと解釈できる。証拠十分とは言えないものの、当初の狙いが達成されたようである。コア-シェル状複合材料のシェルの役割を金ではなく Ti-Zr-Fe-Mn 系の合金膜で代替させるため、別途、プラズマ蒸着法で多元合金を粒子上に成膜する技術を、本学部の物理学科の協力を得て立ち上げた。また、合金作成法およびコアとなる水素吸蔵材料が異なるものの、高周波溶解法で作成した Ti-Zr-Fe-Mn 系合金を高比表面積の炭素上に修飾したとき、液体窒素温度という低温においても、水素分子が解離して原子状になる現象が確認できた。光照射下で放出された水素の再吸蔵を禁止する整流機能膜の作製のための要素技術が揃ったと言える。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

Y. Watanuki, S. Morii, T. Kaneko, T. Toyama, Y. Kojima, N. Nishimiya, "Nitrogen absorption behaviors of ZrVFe and related alloys," J. Alloys and Compounds, 731, 423-427 (2018) [査読有].

〔学会発表〕(計 5 件)

N. Nishimiya, K. Yokochi, T. Kaneko, T. Toyama, Y. Kojima, "Hydrogen sorption capacity of layered C-N compounds co-decorated with Pd or Pt as well as a series of 3d transition metals," 22nd World Hydrogen Energy Conference, Rio de Janeiro, Brazil (2018).

鈴木敬浩, 金子剛大, 遠山岳史, 小嶋芳行, 西宮伸幸, 「遷移金属修飾 BCN 化合物の水素収着」, 第 38 回水素エネルギー協会大会 (2018).

金子剛大, 遠山岳史, 小嶋芳行, 西宮伸幸, 「異なる Pd 化合物を用いた Pd 修飾炭素材料の水素収着」, 第 38 回水素エネルギー協会大会 (2018).

N. Nishimiya, S. Sakairi, T. Kaneko, Y. Watanuki, T. Toyama, Y. Kojima, "Cooperative effects of Ti-Zr-Fe-Mn alloys to enhance the hydrogen sorption capacity of carbon black," The 7th World Hydrogen Technologies Convention, Plague, Czech Republic (2017).

N. Nishimiya, Y. Watanuki, T. Toyama, Y. Kojima, "Hydrogen sorption by carbon black, boron nitride and carbon nitride with high specific surface areas," 21st World Hydrogen Energy Conference, Zaragoza, Spain (2016).

## 6. 研究組織

該当なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。