

令和 2 年 5 月 20 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K14827

研究課題名(和文)イオン伝導制御を用いた革新的水素貯蔵材料の開発

研究課題名(英文)Development of novel hydrogen storage materials by controlling ion conductivity

研究代表者

磯部 繁人 (ISOBE, Shigehito)

北海道大学・工学研究院・准教授

研究者番号：10564370

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、Liアミド・イミドなど無機系水素化物に代表される高重量水素密度の水素貯蔵材料を取り扱った。結果として、Liアミド・イミド系にはチタン酸リチウムなどを添加することで、水素放出反応速度が向上し、この反応速度向上はLiイオン電導度の向上と強く相関することが判明した。一方、アラネート系材料には、チタン酸リチウムを入れることで水素放出反応速度を向上させることが出来たが、リチウムイオン電導度の向上とはほとんど相関が見出せなかった。即ち、無機系水素化物の水素放出反応の律速はそれぞれ異なり、リチウムイオンの拡散が律速となる場合にチタン酸リチウム等の添加物が有効であるという知見が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

無機系水素化物の水素放出反応の律速はそれぞれ異なり、リチウムイオンの拡散が律速となる場合にチタン酸リチウム等の添加物が有効であるという知見が得られた。特に、リチウムアミドイミド系材料においてその効果が顕著であった。一方、リチウムマグネシウムアミドイミド系材料では、リチウムイオンの拡散を促進する添加物は有効でなく、KHなど他の添加物の有効性が示された。このKHの効果は、中間生成物の生成の有無が強く関係するということが見いだされた。これらの知見をもとに、適材適所の材料設計指針を立てることができると考えられる。

研究成果の概要(英文)：In this study, we developed hydrogen storage materials with large capacity represented by inorganic hydrides such as Li-amide / imide. As a result, it was found that the addition of lithium titanate to Li amide / imide system improved the rate of hydrogen release reaction, and this improvement was strongly correlated with the improvement in Li ion conductivity. On the other hand, by adding lithium titanate to the alanate-based material, the hydrogen release reaction rate could be improved, but almost no correlation was found with the improvement in lithium ion conductivity. That is, it has been found that the rate of the hydrogen release reaction of the inorganic hydride is different from each other, and that the addition of lithium titanate is effective when the diffusion of lithium ions is rate-limiting.

研究分野：材料工学

キーワード：イオン電導 添加物

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

化石燃料に代わるクリーンエネルギーの重要性が高まっている現在、水素貯蔵材料の開発に大きな期待が寄せられている。特に、多くの無機化合物は水素ガスと反応することによって安定な無機系水素化物をつくるため、水素ガスを安全に貯蔵する材料として注目を集めている。しかし、無機化合物が水素化物へと転移する過程が非常に遅く、容易にガスの貯蔵・放出を行えないという点で、実用化に向けての足枷となっている。研究代表者は、単一化合物によって上記の問題を克服することは困難だと考えており、新たな水素吸蔵機構を利用した複合材料の開発を提案したい。研究代表者はリチウムアミド・イミド (Li-N-H 系材料) に少量 (0.5mol%) の LiTiO_2 を複合化させることによって、Li-N-H 系材料の水素吸放出を促進できることを発見している (ACS Catalysis 2015, 5, 1552)。これは、Li-N-H 系材料と LiTiO_2 の複合化によって Li 移動度が向上しており、水素化物への転移に伴う原子再配列が促進されるためだと考えられる。Li-N-H 系材料と複合化させる材料には「高い Li イオン伝導性」と「Li-N-H 系材料表面への高い分散性」が求められる。そこで、錯体微粒子の焼成によって合成した Li イオン伝導体微粒子と Li-N-H 系材料を複合化することで、水素吸蔵能のさらなる向上が見込めるのではないかという考えに至った。錯体微粒子の焼成については、保護材を用いずに酸化物微粒子を合成することに成功している (J. Am. Chem. Soc. 2015, submitted)。表面が保護材に覆われていない酸化物微粒子は、固体間のイオン伝導を妨げるものがないため、Li-N-H 系材料と複合化する材料として非常に適していると考えられる。具体的には、対イオンに Li を含む金属錯体の微粒子 ($\text{Li}_2\text{Co}_4(\text{OH})_2(\text{pivalate})_8$) を合成し、空気下で焼成することによって LiCoO_2 の微粒子へと変換する。得られた LiCoO_2 微粒子は Li-N-H 系材料と混合することによって表面に固着させる。層状酸化物である LiCoO_2 は高い Li 伝導度を有するため、水素吸放出時の Li-N-H 系材料の構造転移を促進し、高い水素吸蔵能を発現すると期待される。

2. 研究の目的

本研究では、リチウムアミド・イミドなど無機系水素化物に代表される高重量水素密度の水素貯蔵材料を取り扱う。これらの材料は、従来の水素吸蔵合金に比べて反応速度が著しく遅い。この原因は、水素吸蔵放出反応時の原子の移動現象にある。ほとんど水素の移動だけで吸放出できる水素吸蔵合金に対し、無機系水素貯蔵材料の多くは、反応に水素以外のイオン (または原子) の長距離移動が伴い、これが遅い反応速度の主因である。本研究では、材料を構成する水素以外のイオンの移動を促進することで、その水素吸蔵放出反応速度を大幅に向上させ、車載用水素貯蔵材料の実用化を目指す。具体的な数値目標は、水素貯蔵密度: 6wt.% / 100L、動作温度 150°C 以下、コスト 100 万円未満とする。

3. 研究の方法

本研究で扱う物質は二種に大別できる。一つは母材、もう一つは添加物である。母材には、無機系水素貯蔵材料として、Li-N-H 系とアラネート系およびボロハイドライド系を系統的に取り扱う。添加物はリチウムを含む層状酸化物で、具体的には LiTiO_2 、 LiCoO_2 、および LiMnO_2 を用いる。母材と添加物を混合処理し、複合化物を得る。混合処理には、ボールミリング処理による固相法、有機溶媒に溶かして混合する液相法の二通りを試す。得られた試料に対して、水素吸放出評価 (熱力学特性評価・反応速度評価・水素量評価・繰り返し特性評価)、粉末 X 線回折測定、SEM 観察・TEM 観察、交流インピーダンス測定を実施する。

4. 研究成果

本研究では、リチウムアミド・イミドなど無機系水素化物に代表される高重量水素密度の水素貯蔵材料を取り扱った。これらの材料は、従来の水素吸蔵合金に比べて反応速度が著しく遅い。この原因は、水素吸蔵放出反応時の原子の移動現象にある。ほとんど水素の移動だけで吸放出できる水素吸蔵合金に対し、無機系水素貯蔵材料の多くは、反応に水素以外のイオン (または原子) の長距離移動が伴い、これが遅い反応速度の主因である。そこで、本研究では、材料を構成する水素以外のイオンの移動を促進することで、その水素吸蔵放出反応速度を大幅に向上させ、車載用水素貯蔵材料の実用化を目指した。結果として、リチウムアミド・イミド系材料にはチタン酸リチウムなどを添加することで、水素放出反応速度が向上した。図 1 にリチウムアミド・イミド系材料にチタン酸リチウムを添加した際の水素放出挙動を示す。無添加材 (上段) に比べて、添加材では水素放出温度の低温化、アンモニア放出の抑制が観られた。

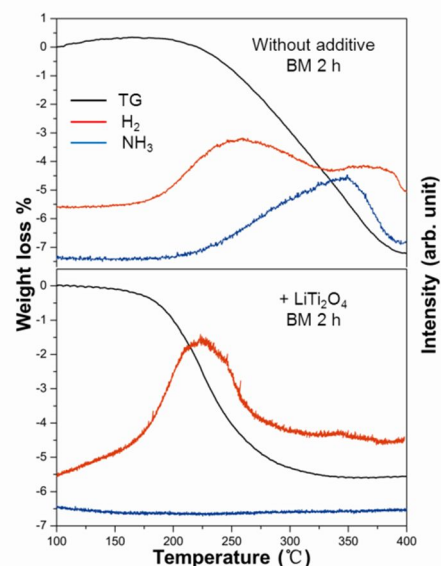


図 1 水素放出挙動 (添加物有無)

図2にリチウムアミド・イミド系材料にチタン酸リチウムを添加した際のイオン伝導度を示す。無添加材()に比べて、添加材ではイオン伝導度が1.5倍程度向上した。つまり、反応速度向上はリチウムイオン電導度の向上と強く相関することが判明した。

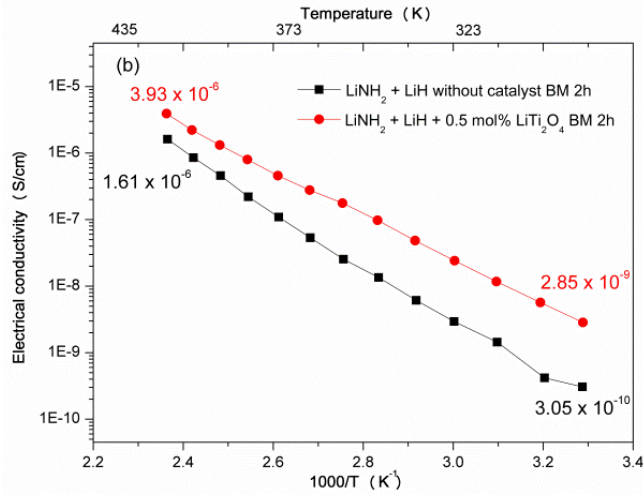


図1 イオン伝導度(添加物有無)

一方、リチウムマグネシウムアミド・イミド系材料では、チタン酸リチウムなどを添加しても水素放出反応速度が向上せず(図3)、イオン伝導度も向上しなかった(図4)。これより、律速がリチウムの拡散以外にあることが推察できた。ここで特筆すべきは、比較のために添加したKHが大きな効果を示した点である。KHを添加した材料では、水素放出温度が劇的に低下した。この理由を考察するために、KH添加材のFT-IR分析を実施した。図5にIRスペクトルを示す。KHを添加することで矢印で示した付近に新たな吸収スペクトルが発現した。これは、母材とKHが反応して中間生成物を生じた可能性を示唆し、このことは、その中間生成物の存在による反応速度向上の間接的な証拠と考えられる。

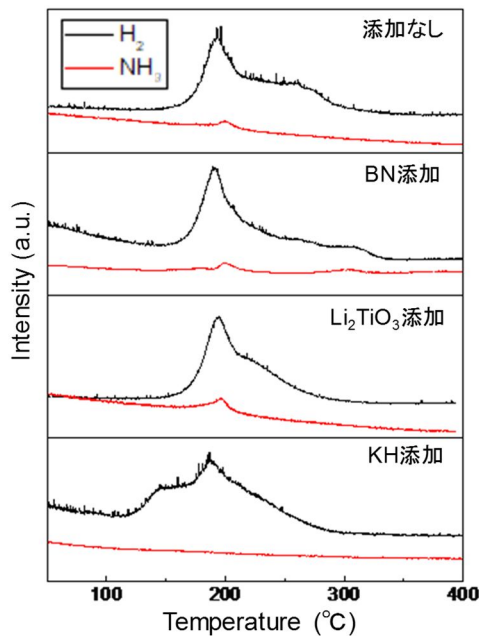


図3 リチウムマグネシウムアミド・イミド系材料の水素放出挙動(各種添加物有無)

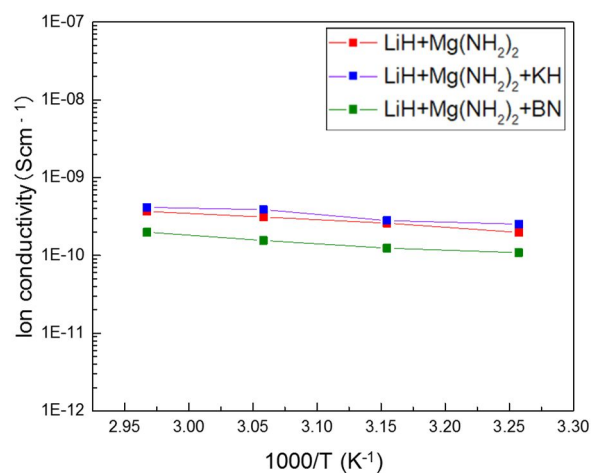


図4 リチウムマグネシウムアミド・イミド系材料のイオン伝導度(各種添加物有無)

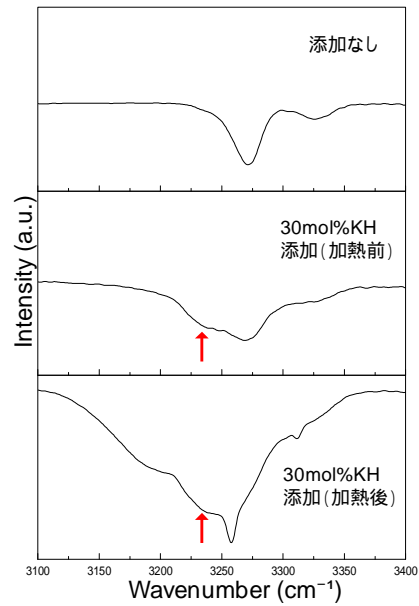


図5 リチウムマグネシウムアミド・イミド系材料の IR スペクトル (KH 有無)

他にも、リチウムアラネート系材料には、チタン酸リチウムを入れることで水素放出反応速度を向上させることが出来たが、リチウムイオン電導度の向上とはほとんど相関が見出せなかった。すなわち、無機系水素化物の水素放出反応の律速はそれぞれ異なり、リチウムイオンの拡散が律速となる場合にチタン酸リチウム等の添加物が、その反応速度向上に有効であるという知見が得られた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 中川祐貴, 磯部繁人, 柴山環樹
2. 発表標題 LiAlH ₄ /h-BN複合物質の水素放出機構の検討
3. 学会等名 日本金属学会・2019年春期（第164回）講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 今七海, 磯部繁人, 大木崇生, 橋本直幸
2. 発表標題 Li-Mg-N-H系水素貯蔵材料の反応速度に対する添加物効果
3. 学会等名 日本金属学会・2018年秋期（第163回）講演大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大木崇生, 張騰飛, 平井健二, 磯部繁人, 中川祐貴, 橋本直幸
2. 発表標題 Li ₂ MnO ₃ 添加によるアラネート系水素貯蔵材料の水素放出特性の向上
3. 学会等名 第4回水素化物に関わる次世代学術・応用展開研究会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 大木崇生, 張騰飛, 平井健二, 磯部繁人, 橋本直幸
2. 発表標題 Li ₂ MnO ₃ 添加によるアラネート系水素貯蔵材料の水素放出特性の向上
3. 学会等名 日本金属学会・2017年秋期（第161回）講演大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 今七海、磯部 繁人、橋本 直幸
2. 発表標題 Li-Mg-N-H系水素貯蔵材料の添加物による反応速度改善とその機構
3. 学会等名 日本金属学会日本鉄鋼協会両支部合同冬季講演大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----