

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：15501

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24561057

研究課題名(和文)窒化物系を利用した新規水素貯蔵材料の探索と開発

研究課題名(英文)Hydrogen Storage Properties of Nanostructured Nitrides

研究代表者

今村 速夫 (HAYAO, IMAMURA)

山口大学・理工学研究科・教授

研究者番号：60136166

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：軽量で高容量な水素貯蔵材料の開発を目的にして、カルシウムアミドの熱分解によって得られる高活性でナノ構造を有したカルシウム窒化物の水素吸蔵能を確認するとともに水素貯蔵材料としての特性解明を目指した。また、メラミンや尿素、シアヌル酸を原料に合成された窒化炭素(g-C₃N₄)は、トリアジン骨格をもつグラファイトに類似した層状構造を有しているが、BET表面積が約9 m²/gと小さく水素吸蔵性も低かった。そこでさらに、合成条件によるg-C₃N₄の特性変化を期待して、原料の違いや担体上への分散担持、また酸処理により高表面積化したナノ窒化炭素や触媒的に活性な金属と複合化したg-C₃N₄について検討した。

研究成果の概要(英文)：It has been observed that nanostructured calcium nitride(Ca₂N) obtained by the thermal decomposition of calcium amide(Ca(NH₂)₂) shows the hydrogen storage capacity under mild conditions. To enhance further the hydrogen storage properties of the calcium nitride, highly dispersed Ca₂N on activated carbon and Ca₂N-based nanocomposite materials milled with different catalysts have been also investigated. The characterization of the nanostructured calcium nitride as hydrogen storage materials was performed by using XRD, TDS, DSC and FT-IR.

Carbon nitride(g-C₃N₄) synthesized by melamine, urea or cyanuric acid as a raw material has a similar layered structure to graphite with a triazine ring, but shows low hydrogen storage capacity due to low surface area. Moreover, expecting the change in hydrogen storage properties with synthesis conditions of g-C₃N₄, I examine g-C₃N₄ ball-milled with catalytically active metals, dispersed on carriers or treated with acid.

研究分野：エネルギー学

キーワード：水素貯蔵 窒化物 カルシウム窒化物 窒化炭素

1. 研究開始当初の背景

将来の水素社会の構築を目指した水素エネルギーシステムは 21 世紀の技術として、水素の安価な製造法からエネルギー変換、貯蔵・輸送、利用に至る一連の技術開発が課題となっている。その中で貯蔵・輸送技術は水素が二次エネルギーのため必須で、優れた貯蔵材料の開発が期待されている。

特に水素の貯蔵が難しいのは燃料電池自動車で、限られた車両スペース内に如何に軽量且つコンパクトに大量の水素を貯蔵搭載できるかが鍵となり、軽量で高容量な貯蔵材料の開発が最重要課題となっている。

2. 研究の目的

研究代表者はナノ構造を有した高活性で高表面積な窒化物の新たな合成法とその特性について検討している過程で、カルシウムアミド ($\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$) を熱分解して得られるカルシウム窒化物 (Ca_2N) が温和な条件で多量の NH_3 を吸収することを見出した。 NH_3 吸収後の熱放出スペクトル (TDS; 図 1) より、 NH_3 は窒化物中で水素と窒素の状態で存在していることがわかった。このことは Ca_2N が水素吸蔵能も有していることを示唆すると予測でき、水素貯蔵材料としての特性解明を目指した。

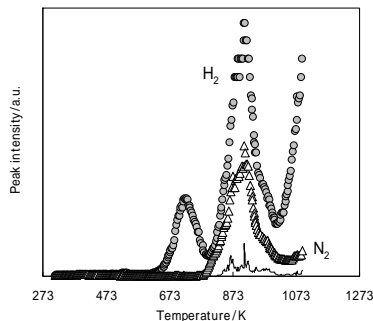


図1 NH_3 吸収後の Ca_2N の TDS

また、メラミンや尿素、シアヌル酸を窒素雰囲気下で加熱すると、容易に縮合反応が進行してグラファイトに類似した層状構造 (メラミンでは層間隔約 3.21 Å) を有した窒化炭素 (以下 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ とする) が生成することが知られている。近年、窒化炭素の特異な構造に着目した性質や特性が注目されているが、ここでは、特異な層構造を生かした新たな水素吸蔵能の発現を期待して検討した。

本研究では、このようなカルシウムや炭素などの窒化物系を利用した高容量な水素貯蔵材料の開発を目的にするとともに、それに関連した窒化物の特性についての知見を広く得るため希土類系などについても探索検討した。

3. 研究の方法

カルシウムアミドの熱分解やメラミン等の熱縮合などで合成される種々の窒化物の水素貯蔵材料への応用を目的に、主に以下の三点を本研究計画の主要コンセプトとして

高容量で水素の吸放出特性に優れた水素貯蔵材料の材料開発を目指した。

(1) 窒化物の合成法の検討と条件の最適化、および他の窒化物系への材料探索。

(2) 窒化物構造と水素貯蔵特性との関連の解明。

(3) 窒化物中の水素の熱力学及び動力学的性質の評価より、水素貯蔵材としての特性を解明。

4. 研究成果

(1) カルシウム窒化物系

カルシウムアミドの合成では、まず、窒素雰囲気中で 50 cm^3 ステンレス製耐圧反応管にカルシウム金属チップを入れ、次いで約 195 K でアンモニアを液化した。カルシウム金属は液体アンモニア直ちに溶解、室温で約 24 時間アンモニアとの反応をおこなった。その後、アンモニアを除去しカルシウムアミド ($\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$; 図 2(a)) を得た。

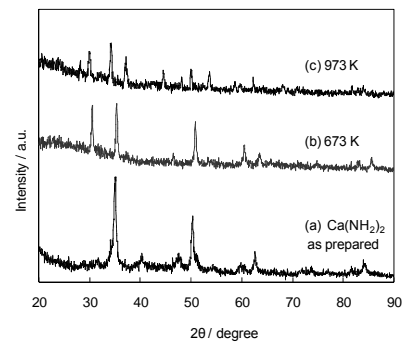


図 2 XRD of $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ with the thermal treatment

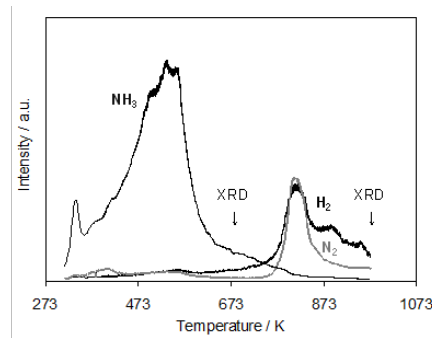
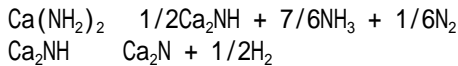


図 3. TDS of $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$

このようにして得られたアミドの窒化物 (Ca_2N) への熱分解過程を熱放出スペクトル (TDS; 図 3) で検討した。それによると 373-673 K の温度範囲で NH_3 を主成分に N_2 の放出が見とめられ、その後、823-923 K で H_2 と N_2 の放出が観測された。このことは分解過程が二つの温度域で進行していることを示唆している。そのため 673 K と 973 K における分解生成物の XRD (図 2(b), (c)) を測定した。図 2(b) の XRD は立方晶のカルシウムイミド (Ca_2NH) に対応し、一方、図 2(c) のそれは窒化物 (Ca_2N) であることが確認できた。これらの結果よりカルシウムアミドから窒化物への熱分解は、イミドを経由して以下の

ように進行していることが推測できる。



また、高温域での N_2 の放出は、窒化物 Ca_2N からの $\text{Ca}_2\text{N}_{1-x}$ への変化に対応するものと思われる。

さらにカルシウム窒化物の合成法の検討では、高表面積の活性炭(AC)上に分散担持した窒化物(27 wt% $\text{Ca}_2\text{N}/\text{AC}$)や 5 wt% の Ni 金属微粒子とミリング処理した Ni/ Ca_2N 試料の調製なども検討した。

このようにして得られたカルシウム窒化物の水素吸蔵性について、反応温度 473 K、水素圧 0.066 MPa の条件で検討した(図 4)。いずれの試料についても初期に急速な水素吸蔵が見られた。なかでも Ni/ Ca_2N の水素吸蔵量は 12h 後で $\text{H}_2/\text{Ca}_2\text{N} = 0.18$ に達した。さらに加圧条件で行うと水素吸蔵量は水素加圧に伴い増加することがわかった。

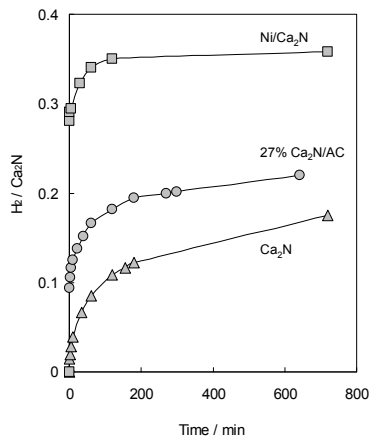


図 4 Time courses of hydrogen uptake by various Ca_2N samples at 473 K under 0.066 MPa.

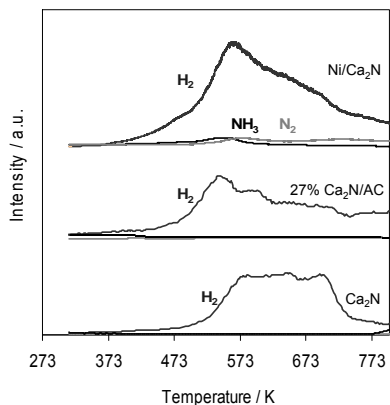


図 5 TDS of various Ca_2N samples after hydrogenation..

水素吸蔵後のそれぞれの試料の TDS は図 5 のようになり、吸蔵された水素の大部分が水素ガスとして放出され NH_3 はほとんどみとめられなかった。Ni/ Ca_2N からの水素放出は 373 K 付近から見られ、Ni が水素の放出過程も促進していると考えられる。

(2) 窒化炭素系

メラミンを原料に合成された窒化炭素は、トリアジン環をもつグラファイトに類似した層状構造($g\text{-C}_3\text{N}_4$)を有していたが、BET 表面積が約 $9 \text{ m}^2/\text{g}$ と小さく水素吸蔵性も低かった。

そこで本研究ではさらに、合成条件による $g\text{-C}_3\text{N}_4$ の特性変化を期待して、原料の違いや担体への分散担持、また酸処理により高表面積化したナノ窒化炭素や触媒的に活性な金属と複合化した $g\text{-C}_3\text{N}_4$ について検討した。

原料の違いによる $g\text{-C}_3\text{N}_4$ の合成と特性

原料にはメラミン、尿素、シアヌル酸を用いて $g\text{-C}_3\text{N}_4$ を合成した。まず、メラミンを加熱縮合分解し合成した $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (melamine)、尿素を加熱縮合分解し合成した $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (urea) の構造を XRD で検討した。図 6 の XRD 結果より、いずれの $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 試料についても $2\theta = 27.4^\circ$ に (002) 面に対応する回折ピークが観測され層構造を有していることが示唆された。ただし、メラミンを原料にした $g\text{-C}_3\text{N}_4$ に比べて尿素からのそれは、回折ピークのブロードニングが起こりアモルファスになっていることが予測できる。さらに、Ni 金属微粒子との複合化のためにミリング処理した 1 wt% Ni/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (melamine) では、層構造が壊れてアモルファス化が進行していることがわかった。

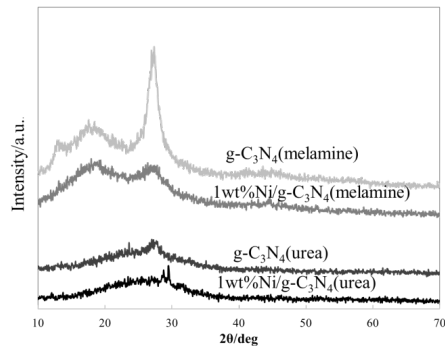


図 6 XRD of $g\text{-C}_3\text{N}_4$

分散担持した $g\text{-C}_3\text{N}_4$

高表面積の担体上に分散担持した $g\text{-C}_3\text{N}_4$ の調製は、メラミンと担体を混合して加熱する固相法とメラミンを昇華担持させる気相法で行った。まず、 MgO や活性炭(AC)上に分散担持させた $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (melamine) の XRD 結果より、 MgO 、活性炭上に分散担持した窒化炭素には層構造が観測された。ただし、活性炭上に分散担持した $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (melamine)/AC は層構造に帰属される回折ピークがブロードニングしていたことから、層構造があまり発達していないことが予測できる。また、SEM や EDS による元素マッピングの観測より、固相法で調製した $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (melamine)/ MgO では、 MgO 上に $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (melamine) が積層して生成していたのに対して、気相法で調製した $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (melamine)/ MgO では、 MgO 上に薄く $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (melamine) が担持されていることが分

かった。

g-C₃N₄の水素吸蔵特性

固相法で調製した g-C₃N₄(melamine)/MgO、g-C₃N₄(melamine)/AC に水素吸蔵を行ったところ g-C₃N₄(melamine)あたりの水素吸蔵量は g-C₃N₄ そのものと比べて増加した。しかし、MgO と AC の担体による違いは見られず、担体上に分散担持した g-C₃N₄(melamine)の水素吸蔵量はほとんど変わらず、水素放出特性にも大きな違いは見られなかった。

次いで、g-C₃N₄にNiを複合させた1 wt% Ni/g-C₃N₄(urea)の水素吸蔵前後のIR測定結

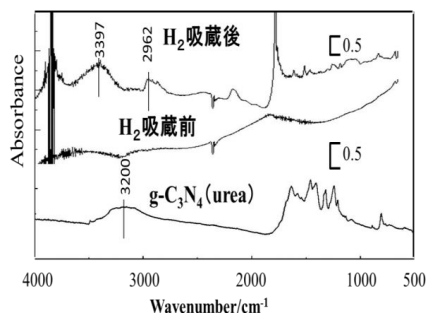


図7 FT-IR of 1 wt% Ni/g-C₃N₄ before and after H₂ absorption.

果を図7に示す。反応前には見られなかった吸収ピークが3400 cm⁻¹付近と2900 cm⁻¹付近に確認された。3400 cm⁻¹付近のピークはN-H伸縮振動に帰属でき、一方2900 cm⁻¹付近のピークはC-H伸縮振動由来のピークと判断できるため、反応した水素の一部は窒化炭素中ではC-H結合やN-H結合として存在していることが予測できる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 3件)

1. H. Imamura, M. Kawasoe, K. Imayoshi and Y. Sakata: Preparation and Some Properties of Nanostructural Rare Earth Nitrides by Using the Reaction of Hydrides with Ammonia, *Int. J. Theo. Appl. Nanotech.* 査読有, 3, 1-8 (2015).
2. H. Imamura, N. Shimomura, S. Nagamine, M. Shimizu and Y. Sakata: Hydrogen storage properties of nanostructured calcium nitride, *Proceedings of Materials Science & Technology*, 査読有 2014, 1681-1686.
3. H. Imamura, Y. Hashimoto, T. Aoki, T. Ushijima and Y. Sakata: Preparation and Properties of Ball-milled MgH₂/Al Nanocomposites for Hydrogen Storage, *Mat. Tran.* 査読有, 55, 572-576 (2014).

[学会発表](計 5件)

1. 戸町康司、吉永和矢、酒多喜久、今村速夫：

分散担持させた窒化炭素の調製と特性
日本化学会中国四国支部大会、2D01, 2014年11月9日、山口大学(山口県山口市)

2. H. Imamura, N. Shimomura, K. Tomachi, M. Shimizu and Y. Sakata: Efficient Hydrogen Storage by Making Use of Nanostructured Nitride Material Systems, ICCE2013, 09, 2013年9月10日、オタワ(カナダ).
3. 川添将寛、酒多喜久、今村速夫: 希土類窒化物の合成における前駆体としての希土類アミドの調製法の影響, 第30回希土類討論会、2B-02, 2013年5月24日、北九州国際会議場(福岡県北九州市)
4. H. Imamura, M. Kawazoe, Y. Sakata: Synthesis and Characterization of Nanostructured Cerium Nitride, 43èmes Journées des Actinides, 03, 2013年4月9日、セストリレバンテ(イタリア).
5. 川添将寛、酒多喜久、今村速夫: 希土類アミドを前駆体にした種々の希土類窒化物の合成の検討, 第29回希土類討論会、1C-11, 2012年5月15日、北海道大学学術交流会館(札幌市北海道).

[その他]

<http://suiso.amse.yamaguchi-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

今村 速夫 (IMAMURA HAYAO)
山口大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号: 60136166

(2)研究分担者

酒多 喜久 (SAKATA YOSHIHISA)
山口大学・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号: 40211263