

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 14 日現在

機関番号：73905

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630445

研究課題名(和文) 金属・酸化物複合水素貯蔵材料のマイクロ波加熱による水素製造技術の開発

研究課題名(英文) Emission of Hydrogen Gas from Metal-Oxide Layered Hydrogen Storage Materials by Microwave Heating

研究代表者

森田 健治 (Morita, Kenji)

公益財団法人名古屋産業科学研究所・その他部局等・研究員

研究者番号：10023144

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：空気水蒸気から水素を吸蔵する金属・セラミックス複合水素貯蔵材料(Pt/Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>/Pt)の真空マイクロ波加熱による水素ガスが測定された。常温の空気水蒸気暴露により飽和吸蔵された約1gの試料が、容積1.3リットルの真空ガラス容器内で、1kW電子レンジにより、3回急速加熱された。1回目の加熱直後、放水素の放電によるピンク色の発光が観測された。2回目も同様で、3回目の加熱では、放電の発光色は、ピンクから、赤褐色、オレンジに変化した。

放水素ガスの総量は0.66 m% (8.6cc)であった。この結果は、水素ガス/試料の体積比が約30であることと同時に、高圧水素ガスの精製の可能性を示している。

研究成果の概要(英文)： Emission of hydrogen gas from water-splitting and hydrogen-absorbing metal-oxide ceramics layered hydrogen storage materials by microwave heating in vacuum has been measured by means of gas-chromatography. In experiments, a Pt/Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>/Pt sandwich specimen of 1g in weight was rapidly heated for 3 min in a glass vessel of 1.3 liter in volume evacuated using a microwave heating cooker, 3 times. On 1st heating, just after start of the heating, emission of pink light of discharge of hydrogen gas emitted was observed. On 2nd heating, the light emission was observed. On 3rd heating, the color of light emitted was changed from pink, via re-brown, to orange.

Total amounts of hydrogen gas emitted has been estimated to be 0.66 m%, namely 8.6 cm<sup>3</sup>. This result indicates the that volume ratio of hydrogen gas emitted to specimen to be about 30 and also that a high pressure of hydrogen gas is able to be produced by selection of volume ratio of specimen to hydrogen containing vacuum vessel.

研究分野：エネルギー材料科学

キーワード：水素貯蔵材料 水素ガス製造技術 マイクロ波加熱 金属・セラミックス複合材料 イオンビーム分析

## 1. 研究開始当初の背景

現在、CO<sub>2</sub>を排出しない地球環境に調和した、脱炭素エネルギー源の開発が望まれている。その一つが水素エネルギー社会の形成である。その目標達成のための理想的な方法の一つは、まずエネルギー源を確保するために、極力エネルギーを使わずに、且つ固有的安全に、H<sub>2</sub>O分解により水素を生成・貯蔵し、繰り返し再生利用する技術の開発である。

これまで電気分解、光触媒等を利用して、水から水素を生成し、その低圧水素を分離・精製し、更に高圧化後、貯蔵する技術が開発されてきた。しかし、水素の生成・分離・高圧化の過程で大量のエネルギーが投入されている。また、水素貯蔵材料として、水素が安定な金属と不安定な金属を組み合わせる手法で開発された合金・化合物は、自動車搭載燃料電池用燃料の目標値(5.5wt%以上の貯蔵容量、150°C以下の放出温度)に達していない。この状況を受け、最近、脱水素化温度の低い有機水素化物の研究開発が進められている。

本研究では、従来の水素貯蔵材の開発手法と全く異なる概念に基づき、これまで金属-酸化物セラミックス(例えばPtとLi<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>)二層複合水素貯蔵材の研究を、イオンビーム分析により行ってきた。その結果、Pt/Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>/PtとPt/Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>/Ptのサンドイッチ試料は、1)常温の空気水蒸気から水素を吸蔵すること、2)見かけの重量貯蔵量は20wt%で、その3wt%程度が水素ガスとして、残りの17wt%がOH<sup>-</sup>でH<sub>2</sub>Oとして放出されること、3)ガス化温度が100°C以下であること、4)水素ガスと貯蔵材との体積比が100倍であること、5)加熱ガス化後、再び常温の空気水蒸気から水素を吸蔵すること[文献1]、6)水素の大部分はH<sub>2</sub>として閉じたマイクロポアに捕獲されていること等の水素製造に極めて有利な特性を有することを示した。この複合水素貯蔵材を実用化するための研究開発

課題は、試料の急速加熱による高圧の水素ガスの精製、吸蔵・ガス化の繰り返しによる触媒寿命推定、貯蔵容量の向上、吸蔵速度の向上、経済性を視野に入れた安価な材料の開発等である。

[1] B.Tsuchiya, S.Nagata, K.Morita: Hydrogen Absorption and Re-emission Characteristics of Metal-Oxide Bi-layer Composite Materials Measured by Ion Beam Analysis, Solid State Ionics, Special Issues, 192 (2011)30-33. Available at ScienceDirect.

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、空気水蒸気から水素を吸蔵するPt/Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>/Pt水素貯蔵材料の実用化を目指して、同時に吸蔵しているOH<sup>-</sup>を介して、水素貯蔵材試料の急速マイクロ波加熱により高圧の水素ガスを製造する技術の開発である。申請者らは、この水素貯蔵材が、真空中で100°Cの加熱により水素ガスを放出し、その後再び水素を吸蔵すること(繰り返し再生利用の可能性)を見つけている(特願2009-39062:公開中、発明者:森田健治、土屋文)。また、水素の貯蔵量は5.1wt%で、放出ガス分析から、その60%(3.1wt%)がH<sub>2</sub>、残りがH<sub>2</sub>Oとして放出され、Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>の体積1cm<sup>3</sup>当り0.1Nリットルの水素ガスの生成が可能である。本研究では、最終的に、総体積10cm<sup>3</sup>のPt/Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>/Ptから、回収率50%として、H<sub>2</sub>Oの除去後、純度99%で、5気圧1Nリットルの水素を製造できることの実証を目指す。

本研究内容の内、常温の空気水蒸気から水素を3.1wt%吸蔵し、100°Cの加熱でガス化され、繰り返し再生利用可能な水素貯蔵材は、世界的に、これまでに類のない革新的なものである。この水素貯蔵材を用いた水素製造システムは、ガス化時にエネルギーを消費するだけで、エネルギー効率が極めて高い。また、ガス化のための加熱にマイクロ波加熱の採用は、100°Cのガス化温度とOH<sup>-</sup>の吸蔵の事実

から生まれた独創的な発想であり、水素貯蔵材料の加熱のための配線を不要にする。更に、内部からの直接加熱のためエネルギー効率が高く、水素製造システムを極めて簡素化し、且つ電子レンジと同様の取り扱いを可能にする。

### 3. 研究の方法

実験に使用した試料は、直径 8mm、厚さ 1mm の円板状  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  セラミックスの両面に Pt 膜を 10nm 真空蒸着することにより作製された。この貯蔵材試料片は、常温の空气中に放置され、空気水蒸気から水素が飽和吸蔵された。試料の総重量は 1.045g であった。

この試料は、容積が約 1.3 リットルのガラス製フラスコ内に封入され、引き続き小型ターボ・ポンプにより真空排気されたフラスコ内で 1000W 電子レンジ（シャープ社製家庭料理利用）により急速加熱された。加熱により放出されたフラスコ容器内の水素ガス成分がガスクロマトグラフィーにより定量された。

### 4. 研究成果

水素ガス放出は、3回に分けて実施された。

第1回目の放出測定結果：2回の平均値は 0.20 mol% であった。（加熱直後、ピンク色の放電が観測された）

第2回目の放出測定結果：2回の平均値は 0.16 mol% であった。（加熱中、ピンク色の放電が観測された）

第3回目の放出測定結果：2回の平均値は 0.30 mol% であった。（加熱を長くしたため、ピンク、赤褐色後、オレンジ色の放電が観測された）加熱放出後の試料の重量は 0.964g で、加熱による重量減は 0.081g(8wt%) であった。水素ガスの総放出量は 0.86 mol% であり、放出量は、8.6 cc となる。

これらの結果を纏めると、マイクロ波加熱により試料 1g 当たり約 8.6 cc の水素ガス放出が確認された。これまでの最大の重量増加

が 20wt% であったので、この 2.5 倍の 21cc の水素ガスの放出が見込まれる。このことは、水素ガスと試料との容積比が 70 倍となるので、試料と放出水素ガス容器の比の選択により高圧水素ガスの精製が可能であることを示す。

現在、新たな試料を用いて、再確認等の実験を行っている。

### 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) B. Tsuchiya, K. Morita, Y. Iriyama, T. Majima and H. Tsuchida: ERD Measurement of Depth Profiles of H and Li in Pt-coated  $\text{LiCoO}_2$  Thin Films, Nucl. Instrum. Meth. B 315 (2013) 341-344.
- 2) K. Morita and B. Tsuchiya (Review Paper): A Mechanism for Water Splitting and Hydrogen Absorbing Functions of Metal-Oxide Layered Hydrogen Storage Materials Studied by Means of Ion Beam Analysis, Surface and Interface Analysis 46, Issue 3 (2014) 113-127 ; online in Wiley Online Library.
- 3) B. Tsuchiya, K. Morita, S. Nagata, Y. Iriyama, H. Tsuchida and T. Majima: Dynamic Measurements of Li Depth Profiles in a Li Ion Battery System under Charging Condition, Surface and Interface Analysis 46, Issue 11-12 (2014) 1187-1191)

〔学会発表〕（計 6 件）

- 1) B. Tsuchiya, K. Morita, S. Nagata, Y. Iriyama, H. Tsuchida and T. Majima: Dynamic Measurements of Li Depth Profiles in a Li Ion Battery System under Charging Condition, Proc. of 9<sup>th</sup> International Symp. on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices (ALC-13), (Dec. 1st – 6th, 2013, Sheraton Kona Resort, Hawaii, USA)

05BM05.

- 2) B. Tsuchiya, K. Morita, S. Nagata, Y. Iriyama, H. Tsuchida and T. Majima: In-situ ERD Measurements of Dynamic Change in Depth Profile of Li in Electrolyte and Electrode and at Their Interface of All Solid State Li Ion Battery System, 20<sup>th</sup> International Workshop on Ion Surface Collisions, Feb. 16-21, 2014 Worrina Cove South Australia, Tuesday O5.
- 3) 森田健治、土屋文、永田晋二、入山恭寿、土田秀次、間嶋拓也：ERDおよびRBS法を用いた全固体Liイオン電池システムにおける充電中のLiイオンの移動特性のその場測定、マイクロビームアナリシス第141委員会・第152回研究会資料（2014年5月14日～15日、ニューウエルシテイー湯河原）pp.35-42。
- 4) 森田健治、土屋文、永田晋二、入山恭寿、土田秀次、間嶋拓也：MeVOイオンビームERD法による全固体Liイオン電池システム中のLiイオン濃度分布の動的解析、日本原子力学会「2014年秋の大会」、(2014年9月3日～5日、八戸工業大学、核融合炉材料工学（炉材料、ブランケット、照射挙動）B28。
- 5) 森田健治、土屋文、加藤健久、入山恭寿、土田秀次、間嶋拓也：ERD-RBS分析による固体Liイオン電池の電解質・電極界面近傍の電位勾配と空間電荷電位の決定、マイクロビームアナリシス第141委員会・第159回研究会資料（2015年2月19日～20日、成蹊大学）pp.36-44.
- 6) 森田健治、土屋文、加藤健久、入山恭寿、土田秀次、間嶋拓也：ERD-RBS分析による固体Liイオン電池の電解質・電極界面の電位勾配と空間電荷電位の決定、日本原子力学会「2015年春の年会」、(2015年3月20日～22日、茨城大学日立キャンパス、核融合炉材料工学（炉材料、ブランケット、照射挙動）F31.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

森田健治 (MORITA, Kenji)

公益財団法人名古屋産業科学研究所・研究部・研究員

研究者番号：10023144

### (2) 研究分担者

土屋文 (TSUCHIYA, Bun)

名城大学・理工学部・准教授

研究者番号：90302215