

## アルカリ金属水素化物のアンモニアとの反応過程における一次粒子評価 Analysis of primary particle size on the reaction of alkaline metal hydride with ammonia.

坪田 雅己<sup>a</sup>, 中村 耕生<sup>a</sup>, 市川 貴之<sup>a,b</sup>, 小島 由継<sup>a,b</sup>  
Masami Tsubota<sup>a</sup>, Kosei Nakamura<sup>a</sup>, Takayuki Ichikawa<sup>a,b</sup>, Yoshitsugu Kojima<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>広島大学先進機能物質研究センター, <sup>b</sup>広島大学大学院先端物質科学研究科  
<sup>a</sup>IAMR, Hiroshima University, <sup>b</sup>ADSM, Hiroshima University

リチウム水素化物 LiH とアンモニア NH<sub>3</sub> の水素生成反応において, LiH をミリングすると反応特性が向上する。本課題では, 反応特性向上メカニズムを明らかにすべく, X 線小角散乱法を用いてミリングによる一次粒子サイズ評価を行った。ミリング時間が増えると粒子サイズが減少していることが定性的に示された。反応特性が飽和する 10 h を超える 100 h のミリング処理においても粒子サイズが減少していることが判った。

キーワード: 水素貯蔵材料, アルカリ金属水素化物, アンモニア, 機械的粉碎, X 線小角散乱

### 背景と研究目的:

今日, 地球温暖化を促進し, また枯渇が迫っている化石燃料に変わる新エネルギーの開発が急がれている。中でも, 水素と電力をベースとしたクリーンなエネルギー社会の構築が注目を集めている。特に, 水素貯蔵材料と燃料電池の組み合わせによる水素エネルギーを利用した水素燃料電池自動車を実現できれば, 我々の生活に直結したクリーンエネルギー社会を構築可能である。水素エネルギー活用の実現化を考える上で, 軽量・高容量かつ容易に水素を取り出せる水素貯蔵材料の開発が重要な課題となる。

本課題では, 実用化が期待されている系の一つであるアルカリ金属水素化物とアンモニアを用いた水素貯蔵材料系に焦点を当てた。リチウム水素化物 LiH はアンモニア NH<sub>3</sub> と  $\text{LiH} + \text{NH}_3 \leftrightarrow \text{LiNH}_2 + \text{H}_2$  の反応式に従い水素を放出する。この反応は 8 mass% 以上という高容量の水素を利用し得ること, また分圧制御により反応の方向を自在に選べることから, 実用化が期待されている有望な水素貯蔵材料の一つである。我々は, 本系において結晶粉末の微細化を目的として, LiH にボールミリング法による粉碎処理を施すと NH<sub>3</sub> との反応性が極めて向上するという結果を報告している[1]。反応性向上の主な理由は比表面積の増大であると考えられ, 実際に, ミリング処理時間に依存して LiH の結晶子サイズが小さくなり, 歪みが増すことを粉末 X 線回折のピーク幅より明らかにした[2]。さらに, HiSOR において光電子分光実験を行ったところ, 市販品 LiH の表面にはリチウム水酸化物 LiOH が存在していること, 粉碎処理によってこの層が剥離あるいは LiH の清浄表面が出現することで, アンモニアとの反応特性が向上することを明らかにしてきた[2]。

本課題では, アルカリ金属水素化物とアンモニアの反応過程における一次粒子に着目した。固相である水素化物と気相のアンモニアとの反応を律速するのは, 一次粒子に他ならない。不活性ガスを用いた BET 法による比表面積観測を通して一次粒子サイズの評価を行う研究があるが, 不活性ガスの吸着と, 本系で対象としている水素やアンモニアガスの吸着が同一であるとは限らない。しかしながら, 反応に関与するガスを用いての比表面積評価は反応に関与するが故, 原理的に困難である。高強度放射光 X 線を用いた小角散乱実験を行えば, 一次粒子のサイズや形状, 分布を評価することが可能である。本課題により, 上記反応における反応メカニズムを明らかにすることが出来, 材料の特性向上に有効な実験データを与えることになる。この知見は本系だけでなく, 水素貯蔵材料全般に関する実験データとなり得る。従って, 一次粒子と反応特性の関係を明らかにすることは, 実用材料の高性能化に非常に重要である。

## 実験：

試料は、LiH (Alfa Aesar, 純度 99.4 %, 粉末)を、未処理のもの、ボールミリング法により機械粉碎処理を10h 施したもの、及び100h 施したものの計3 試料を用いた。試料は、溶液（ヘキサン及びミネラルオイル）中へ5 mass%の濃度で分散させて測定に用いた。実験は、SPring-8 のビームライン BL40B2 で行った。X 線のエネルギーは12.4 keV または8.3 keV を用い、X 線小角散乱法で測定を行った。入射 X 線の強度はイオンチャンバを用い、試料から散乱された X 線は CCD カメラを用いて検出した。1 試料につき5 分から20 分露光させた。

## 結果および考察：

実験結果の一例として、図1にミリングをそれぞれ0 h, 10 h, 100 h 施した試料をミネラルオイルに分散させたときの散乱プロファイルを示す。 $q \sim 0.1 \text{ nm}^{-1}$  においてミリング時間の違いに対応して変化が現れた。即ち、定性的ではあるが、ミリング時間が増すと一次粒子サイズが減少していることが分かった。しかしながら、均一な粒子の場合に近似から粒子サイズを算出可能なギニエ領域(低  $q$  側)には良い直線性は観測されず、またこの領域ではミリング時間の違いによる変化もなかった。一方で、ミリングによる本系の  $\text{NH}_3$  との反応性は10 h でほぼ飽和し、10 h 以上において顕著な変化が見取れない。それにも関わらず、小角散乱プロファイルでは10 h と100 h の間にも明らかな変化が見取れる。

以上より、一次粒子のサイズはミリング時間の増加によって減少すること、100 時間では粒子サイズの減少が飽和していないこと、 $\text{NH}_3$  との反応性は一次粒子のサイズのみでは決定しないことが明らかとなった。

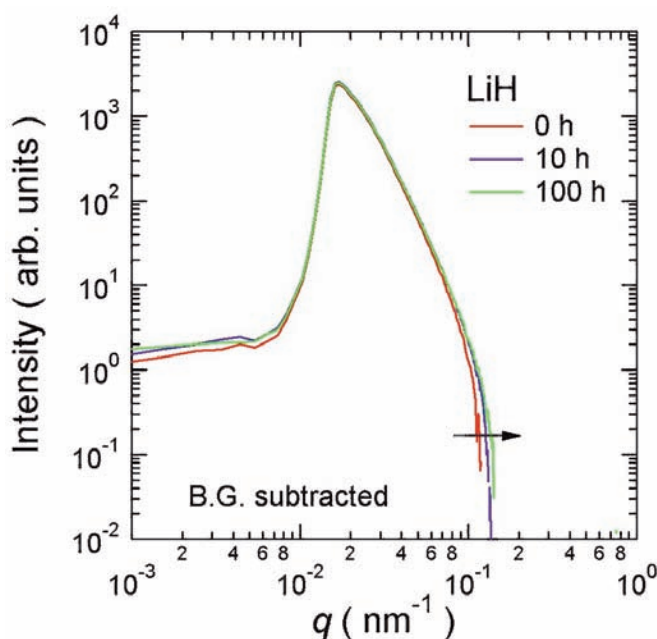


図1. ミリング処理した LiH の小角散乱プロファイル

## 今後の課題：

今回の測定条件ではギニエプロットに直線部分が観測出来なかったため、粒子サイズを定量的に決定するに至らなかった。より低  $q$  側での小角散乱実験、またはレーザー回折式粒度分布測定を組み合わせることで定量評価を行う必要がある。

## 謝辞：

本研究の一部は NEDO 「水素貯蔵材料先端基盤研究事業」 の助成の下に行われた。

## 参考文献：

- [1] Y. Kojima, S. Hino, K. Tange, and T. Ichikawa, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **1042** (2008) 1042-S06-01.
- [2] Y. Kojima, K. Tange, S. Hino, S. Isobe, M. Tsubota, K. Nakamura, M. Nakatake, H. Miyaoka, H. Yamamoto, and T. Ichikawa, J. Mater. Res., **24**, 2185 (2009).