

炭素系触媒添加による アルカリ錯体系水素吸蔵材料の水素反応特性の改良

*上村 篤史・**内田 晴久・*西 義武

*東海大学大学院工学研究科 金属材料工学専攻

**東海大学教養学部 人間環境学科自然環境課程

〒259-1292 神奈川県平塚市北金目 1117

Improvement of hydrogen reactivity of
alkali complex hydrogen storage materials by carbon nanotube mixing

*Atsushi Uemura, **Haru-Hisa Uchida and *Yoshitake Nishi

*Department of Materials Science, Tokai University

**Department of Human development, Tokai University

1117, Kitakaname, Hiratsuka city, Kanagawa, 259-1292

Alkali complex hydrogen storage materials are expected as a material with large hydrogen storage capacity. However, small hydrogen reaction rate even at higher temperature obstructs the practical utilization. In this study, we investigated the effect of carbon nanotube mixing on the hydrogen reactivity of alkali complex hydrogen storage materials, where the CNT may enlarge the diffusion path in the sample particles. Sample preparation and CNT mixing was carried out using a mechanical alloying. The milling was carried out in two steps because of avoiding the alkali carbide formation. Reaction kinetics was improved by increasing amount of CNT mixing. On the other hand, the hydrogen amount absorbed was decreased with increase of CNT. Alkali carbide formed by the milling decreased the amount of absorbed hydrogen.

Key words: Hydrogen Storage, Alanates, Mechanical Alloying, Carbon Nanotube

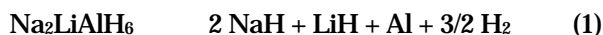
1. 緒言

現在、地球温暖化や地球規模での気候変動への懸念が高まっており、既存のエネルギーシステムから環境負荷の小さいクリーンエネルギーシステムへの転換が求められている。その中でも自然エネルギーを利用したシステムでは、低エネルギー密度、不安定性といった欠点を補うことを目的として、水素をエネルギー媒体とした水素エネルギーシステムが期待される。水素エネルギーシステムの普及には水素を安全かつ高密度に貯蔵する技術が必要であり、水素吸蔵材料の利用可能性が検討されている。現段階において、 LaNi_5 などの AB_5 系合金が燃料電池自動車用水素タンクとして実用化が検討されており、

水素吸蔵材料を用いた水素貯蔵技術は着実な進捗を見せている[1]。我が国では水素吸蔵材料を用いて2010年までに4~6wt%、2020年までに6~9wt%の水素密度を実現することを目標としているが、実用化技術として、現状では2wt%程度にとどまっている[1]。

アルカリ錯体系水素吸蔵材料は3wt%を超える水素密度を実現できる可能性を持つことから、実用化が期待される化合物である[2]。また、主成分となるアルカリ金属は比較的多く地球上に存在する為、希土類金属や遷移金属を主成分とする合金と比較して安価であり、価格面でも実用性の高い合金であるといえる。しかしながら、水素との反応が緩慢であることや、水素化および脱水素化温度が高いことが実用上の問題となってきた。本研

究ではアルカリ錯体系水素吸蔵材料の中でもプラト一部分での平衡圧が比較的低い $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ に着目した。 $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ は以下のような合成と分解反応を伴って水素を吸・放出する[3]。



$\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ は過去の研究において、メカニカルアロイング (以下 MA) 法により合成が可能であること、MA 法によって作製された試料は触媒無しで可逆的に水素を吸・放出すること、Ti 化合物や Cr 化合物を添加することで初期水素反応速度が向上することが知られている[4-7]。また、著者らは希土類酸化物を添加することで初期水素反応速度が向上することを報告している[8, 9]。希土類酸化物は触媒として水素反応特性を向上させるが、一方で質量が大きい為、材料の軽量性を損ねるといった問題を有している。そこで本研究では希土類酸化物に替え、触媒効果が期待されるカーボンナノチューブ (以下 CNT) を添加することで材料の軽量性を保ちながら水素反応特性を向上させることを目的とし、実用化に向けた検討を行った。

2. 実験方法

2.1 試料作製

アルカリ水素化物は水や水素と激しく反応する為、試料調製におけるほとんどの作業は、十分に脱湿した後に高純度アルゴン (5N) を導入したグローブボックス内で行った。試料作製は転動ボールミル (入江商会製卓上ボールミル) を用いた MA 法により作製した。原材料には和光純薬株式会社製 NaH 粉末 (50~72%) 及び LiAlH_4 粉末 (80%) を用いた。CNT には和光純薬株式会社製の多層カーボンナノチューブ (20~50nm) を用いた。試料の作製はアルカリ炭化物の生成を抑制する為、工程を2つに分けた。まず第1段階として NaH 粉末及び LiAlH_4 粉末を $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ の組成となるように秤量し、SUS316 製のポットに投入した。これをボールミリングすることで試料を作製した。第2段階として、 $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ + CNT (0~6 mol%) の組成となるように $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ 及び CNT を秤量し、再びボールミリングした。いずれのボールミリングも、粉碎助剤として和光純薬社製ヘキサン (脱水) (<0.3ppm H_2O) を用いた。詳細なボールミリングの条

件を Table.1 に示した。

Table.1 Ball milling conditions

	Step 1	Step 2
Mill type	Rotary mill	
Materials of vial / ball	SUS316 / SUS304	
Outside / Inside vial diameter	70.59 / 39.75 mm	
Capacity of vial	70.33cm ³	
Ball diameter and number	0.95mm× 35	
Capacity ratio of vial vs. balls	1.7 : 1	
Dispersion medium	Hexane, dehydrated (<0.3ppm H_2O) 50ml	
Milling atmosphere	Ar (99.999%)	
Rotating rate	180 rpm	
Milling samples	NaH LiAlH_4	$\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ CNT
Total weighth of the sample to be milled	1.5 g	1.0 g
Milling period	50 hr	10, 20 min.

2.2 試料の分析

作製した試料の粒径の確認には走査型電子顕微鏡 (日立製作所社製 S-3200N) を用いた。相の同定には粉末 X 線回折装置 (理学電気株式会社製 Miniflex) を用い、室温、大気中で測定した。測定用ホルダーへの試料の充填は十分に脱湿したアルゴン雰囲気グローブボックス内で行い、更に、試料の酸化を抑制する為にホルダーの試料露出面を肉薄のプラスチックテープで被覆し、分析した[8]。

2.3 水素反応特性の測定

水素反応特性の測定は高圧ジーベルト装置を用いて測定した。測定中の試料の酸化を抑制する為に、系内に導入する水素ガスは純度 7N のものを用いた。Fig.1 に水素反応特性の測定方法を示した。本研究では試料作製の原材料に水素化物を使用していることから、水素反応特性を測定する前に脱水素化処理を行う必要がある。そこで、系内に 0.1MPa の水素を導入し、昇温速度 1deg./ min. で室温から 573K まで加熱し、脱水素化処理した。この

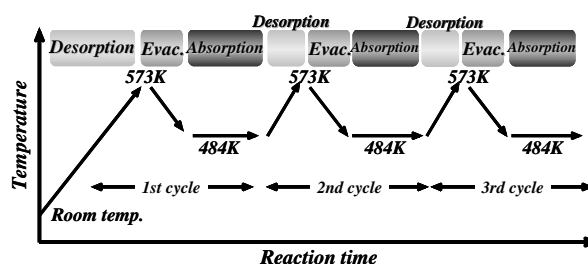


Fig.1 Schematic diagram of the measurement process

時の水素放出量は3wt%程度であり、試料の $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ は NaH と LiH 及び Al に分解したと考えられる[3]。その後、油拡散ポンプにて真空排気を行いながら90min.かけて484Kまで冷却し、高圧水素を印加して水素化特性を測定した。

3. 結果と考察

3.1 試料の分析

ボールミリング後における $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6 + \text{CNT}$ (17.8, 45.6wt%)のSEM像と、粒径分布をFig.2及びFig.3に示した。試料の粒径はCNTの添加量に関わらず、長径は15~25 μm 程度、短径は10~20 μm 程度を中心に分布している。また、これらの試料粒径の中央値がほぼ一致することから、CNT添加によるボールミリング時の試料粉碎への影響は無かったものと考えられる。Fig.4に $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6 + \text{CNT}$ (0, 10, 17.8, 45.6wt%)のX線回折測定結果を示した。全ての試料において、目的組成である $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ (ICDD-No.42-0848)のピークが確認された。

次にCNTのピークに注目した。 $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6 + \text{CNT}$ (17.8, 45.6wt%)、混合時間10min.の試料において、CNTのピークを確認した。ピーク強度は45.6wt%添加時の方が強かった(Fig.4(b, c))。ボールミリングによるCNTの混合によってアルカリ炭化物を生成することなく母材内にCNTが点在している状態を作り出せたものと推測される。

一方、 $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6 + \text{CNT}$ 10wt%、混合時間60min.の試料からはCNTのピークを確認することができなかった。しかしながら、目的組成である $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ のピ

ーク強度を超えるLiCのピークが確認できる(Fig.4(d))ことから、ボールミリングによるCNTの長時間の混合はアルカリ金属とCNTを反応させ、アルカリ炭化物を生成させると理解できる。

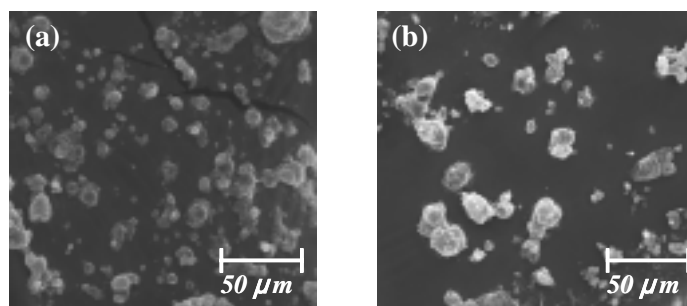
3.2 水素反応特性

3.2.1 CNT添加量依存性

Fig.4に484K、印加圧6MPaにおける初期水素反応速度のCNT添加量依存性を示した。CNTを添加した試料において、水素との初期反応速度の向上を確認した。これはこれまでの報告と同様に、CNTが母材との間に界面を形成し、水素の拡散経路を増大させることで拡散を促進しているものと考察される[9]。CNTの添加量が多い試料ほど水素との初期反応速度は向上し、到達水素吸蔵量は減少した。これはCNTの添加量が多いほど形成される界面が多いことを示している。一方で、X線回折の結果からも理解できるように、添加量が多い試料ではアルカリ炭化物の生成量が比較的多く(Fig.4(b, c))、アルカリ炭化物の生成により、水素吸蔵に寄与できるアルカリ金属水素化物が減少した為、到達水素吸蔵量が減少したものと考えられる。

3.2.2 CNT混合時間依存性

水素反応のCNT混合時間依存性をFig.6及びFig.7に示した。試料作製の第2段階において、CNT混合時間を延長することで水素反応特性が向上した。これはCNT添加量が少ない場合にその効果が顕著に見られ、添加量の増加に伴って初期反応速度の差異は見られなくなった。添加量が少ない場合においては混合時間を延長することで界面面積を増大するものの、添加量が多い場合では混合時間の延長による界面面積増大はほとんど無かったものと理解できる。



(a) $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ with CNT 17.8wt%

(b) $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ with CNT 45.6wt%

Fig.2 SEM images of the samples

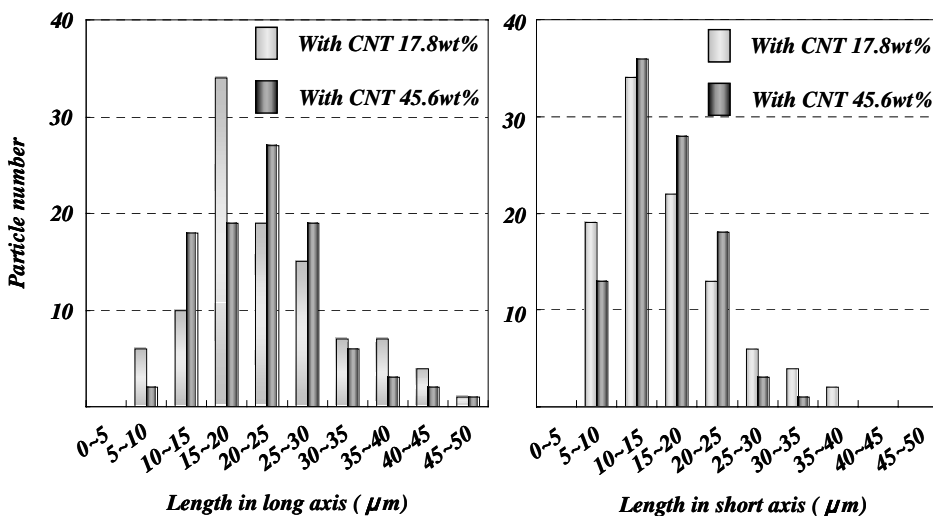


Fig.3 Powder size distributions of $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ + CNT 17.8wt% and 45.6wt%

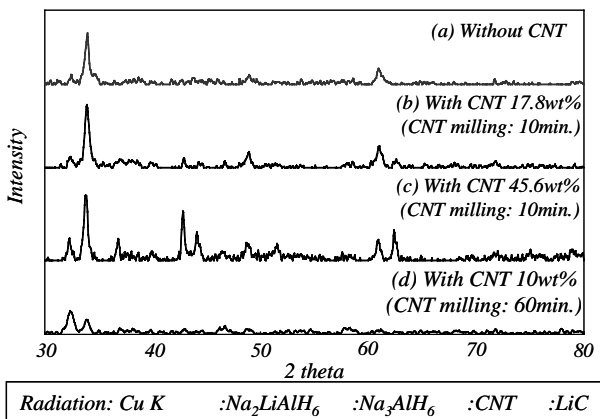


Fig.4 XRD patterns of $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ and $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ + CNT (0 ~ 45.6wt %)

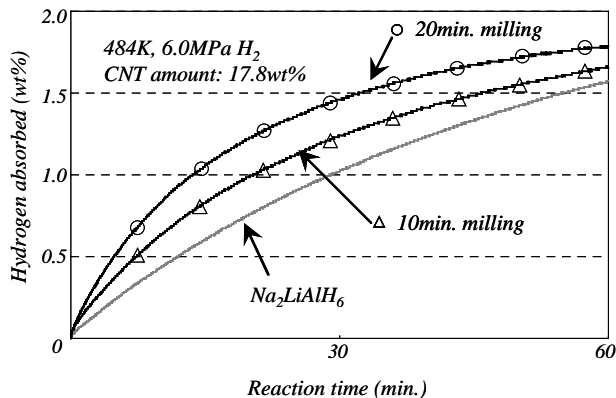


Fig.6 Effect of CNT milling time (step2) on the hydrogen reactivity of $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ + CNT 17.8wt%

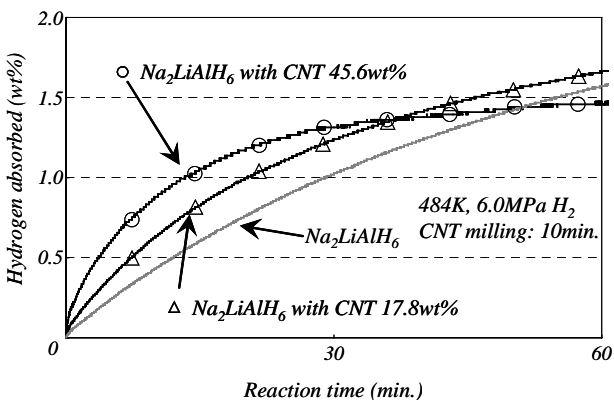


Fig.5 Effect of CNT amount on the Hydrogen reactivity of $\text{Na}_2\text{LiAl-H}$ system

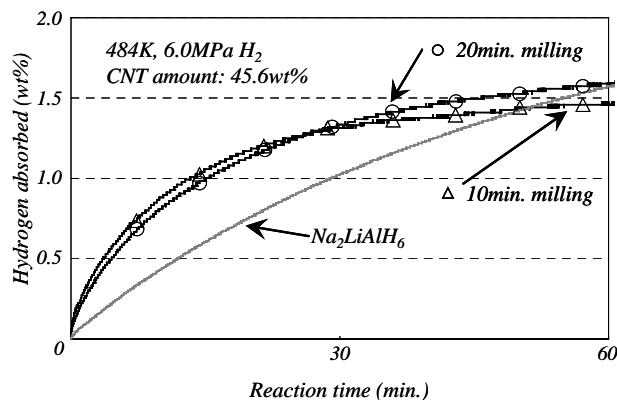


Fig.7 Effect of CNT milling time (step2) on the hydrogen reactivity of $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ + CNT 45.6wt%

3.2.3 水素化反応の律速段階の推定

水素化反応の律速段階は Arrhenius の速度式及び

Sieverts の法則から(2) 式の圧力依存性因子の値によって推測される。

$$J = A \cdot P^n \cdot \exp(-E/RT) \quad (2)$$

J: 初期反応速度 A: 反応定数 P: 印加圧力
 E: 活性化エネルギー R: 気体定数 T: 絶対温度
 n: 圧力依存性因子 (n=0.5 拡散律速 n=1.0 解離律速)

ここで、反応開始直後の時間軸に対する水素吸蔵量の変化から、初期反応速度を求めた。水素との反応における初期反応速度の圧力依存性を Fig.8 に示した。CNT 無添加の場合、初期反応速度の圧力依存性は n=0.5 となり、拡散律速であると推定された。一方、Na₂LiAlH₆ + CNT 45.6wt% の試料では圧力依存性が n=1.2 となり、解離律速であると推定された。このことから、CNT 添加によって律速段階が母材内での水素の拡散から合金表面での水素の解離に移行したと考えられ、初期反応速度の向上は CNT が水素の拡散に寄与した為であると推測できる。

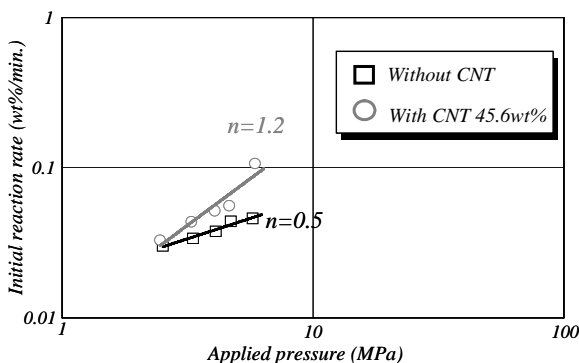


Fig.8 Pressure dependence of initial reaction rate

3.2.4 CNT 添加量と水素反応特性の関係

CNT 添加量と初期反応速度及び到達水素吸蔵量の関係を Fig.9 に示した。CNT 添加量の増加に伴い初期反応速度は向上し、水素吸蔵量は減少傾向を示した。特に初期反応速度は CNT 添加量の増大に伴って直線的に増大していることから、初期反応速度は母材内の界面面積に

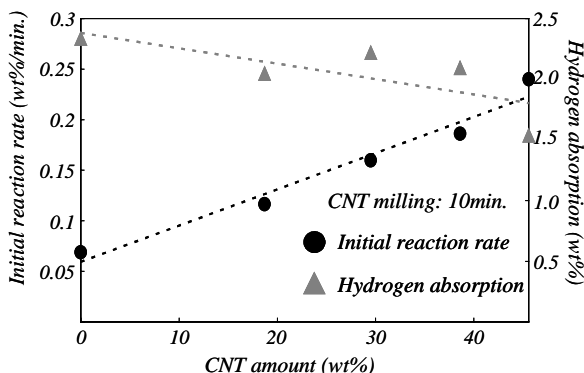


Fig.9 Effect of CNT amount on the hydrogen reactivity of Na₂LiAl-H system

強い依存性があるものと考察できる。しかしながら、合金表面での水素解離反応のメカニズムの解明には至っておらず、今後詳細な検討が必要である。

4. 結論

ボールミリングによって作製した Na₂LiAlH₆ において、CNT を添加することで水素との初期反応速度が向上することを確認した。また、CNT 添加量の増大に伴い、初期反応速度はより増大し、到達水素吸蔵量は減少していく傾向が確認された。これは X 線回折の結果などから、アルカリ炭化物の生成により、水素吸蔵に寄与するアルカリ金属水素化物が減少したことが原因であると考えられる。また、CNT を添加することで水素化反応の律速段階は母材内での水素の拡散から合金表面での水素解離反応へと移行した。このことから CNT が水素の拡散に寄与したと推測することができる。

今後、実用化に向けて、水素の拡散経路を確保しながらアルカリ炭化物の生成を抑制していく必要があると考えられる。

参考文献

- [1] NEDO 技術開発機構 燃料電池・水素技術開発部 2006 燃料電池・水素技術開発ロードマップ
- [2] B.Bogdanovic and M.Schwickardi; J. Alloys Comp. 253-254 (1997) 1-9
- [3] B.Bogdanovic, R.A.Brand, A.Marjanovic, M.Schwickardi and J.Tolle; J. Alloys Comp. 302 (2000) 36-58
- [4] J.Huot, S.boily, V.Guther and R.Schulz; J. Alloys Comp. 283 (1999) 304-306
- [5] L.Zaluski, A.Zaluska and J.O.Strom-Olsen; J. Alloys Comp. 290 (1999) 71-78
- [6] G.Sandrock, K.Gross and G.Thomas; J. Alloys Comp. 339 (2002) 299-308
- [7] X.Z.Ma, E.Martinez-Franco, M.Dornheim, T.Klassem and R.Bormann; J. Alloys Comp. 404-406 (2005) 771-774
- [8] R.Genma, H.H.Uchida, N.Okada and Y.Nishi; J. Alloys Comp. 356-357 (2003) 358-362
- [9] N.Okada, R.Genma, Y.Nishi and H.H.Uchida; J. Mat. Sci. 39 (2004) 5503-550