

研究室紹介



# 東北大学金属材料研究所 折茂研究室

エネルギー利用を目指した“水素化物”の機能設計と学理探求

池田 一貴

〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平2-1-1

TEL 022-215-2094 FAX 022-215-2091

E-mail [kikeda@imr.tohoku.ac.jp](mailto:kikeda@imr.tohoku.ac.jp)

URL <http://www.hydrogen.imr.tohoku.ac.jp/>

## 1. 概要

東北大学金属材料研究所、すなわち“金研”は、東北大学に現在5つある附置研究所のなかで最初に創立されました。今から約90年前、本多光太郎博士による鉄鋼の研究がその始まりでしたが、徐々に、鉄鋼から金属全般、そして非金属へと研究領域を広げ、物質・材料の学術研究、応用研究の世界的中核拠点に発展し、現在に至っています。1987年には東北大学に附置したままで全国共同利用型の研究所に改組され、その際、英語名を“Institute

for Materials Research”と改称しました。過去10年間の論文引用件数がトムソンサイエンティフィック社（米国）から発表されていますが、東北大学は材料科学分野で世界第3位（2007年）であり、なかでも当研究所の貢献がたいへん大きいことが知られています。「学術」だけでなく、エネルギー・環境問題の解決に向けて材料科学が果たすであろう「実学」も重視しており、太陽電池、水素貯蔵・燃料電池、圧電・熱電、発光、超伝導などに関連する材料開発やそれらを利用した新エネルギー・省エネルギー関連の技術開発も推進し

## 材料の合成と評価

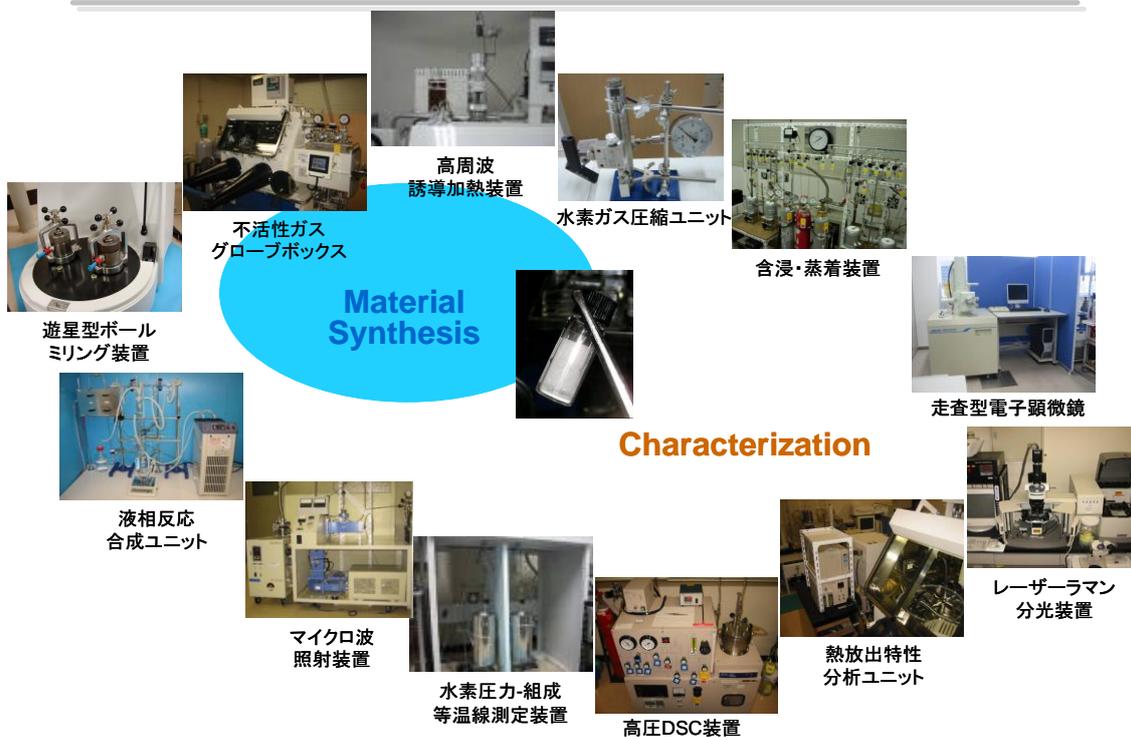


図1 水素化物の合成および特性評価装置

ています。

私たちの研究室は、現在、スタッフ・大学院生、総勢19名で構成されており、「エネルギー利用を目指した“水素化物”の機能設計と学理探求」に鋭意取り組んでいます。主要テーマは、将来の水素社会を支える基盤材料としての高密度水素貯蔵材料の開発であり、軽量金属元素や特異なナノ構造を有する新たな水素化物群を創製して、最先端の原子・電子構造解析やマイクロ波プロセスなどを駆使した多面的な材料開発を進めています。また、水素貯蔵材料に加えて、中性子遮蔽材料や二次電池電極材料、さらには超イオン伝導材料などの、水素化物に関する広範な研究領域も開拓しています。これらの研究開発を進めるために、材料の合成から評価まで環境を維持することが可能な研究装置を整えています(図1)。

現在、文部科学省、日本学術振興会、新エネルギー・産業技術総合開発機構などの支援をいただきながら、また国際エネルギー機関 Hydrogen Implementing Agreementなどに参画させていただき国際的なネットワークも広げながら、国内外の研究機関・企業と共同で学術的な基盤研究から産学連携での応用研究まで積極的に取り組んでいます。

以下、水素化物を錯体水素化物、金属水素化物、ペロブスカイト水素化物に分類して(図2)、私たちが進めている代表的な研究内容をご紹介します。

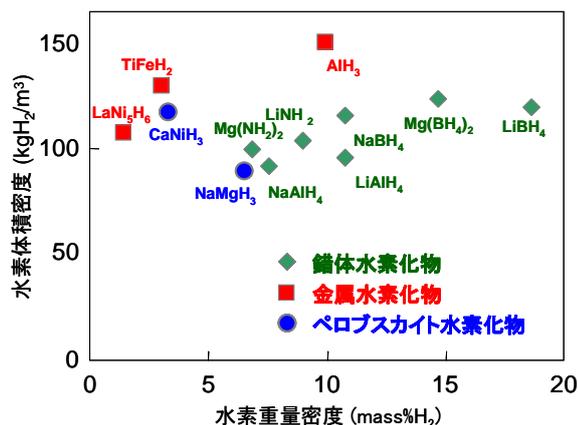


図2 水素化物中の水素の重量密度および体積密度

## 2. 研究内容

### 2.1 錯体水素化物

錯体水素化物は、一般に $M(MH_n)$ の組成式で表されます。ここで、 $M$ は主にLi、Na、K、Mgなどの

アルカリ・アルカリ土類元素群、 $M$ はN、B、Al、遷移金属などの元素群です。錯体水素化物のひとつであるLiBH<sub>4</sub>の原子構造を図3に示します。Liからの電子供与によって高密度水素から形成される(BH<sub>4</sub>)<sup>-</sup>陰イオンが安定化しています。

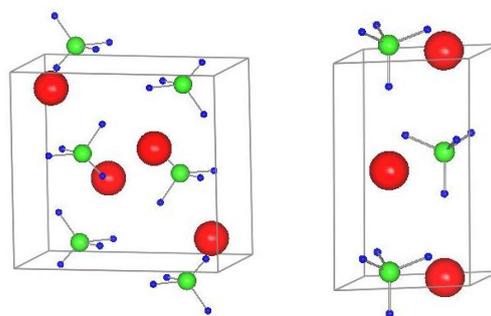


図3 LiBH<sub>4</sub> (左：低温相、右：高温相) の結晶構造。大丸、中丸、小丸がそれぞれLi、B、H。4個の水素はBと共有結合的に結合して(BH<sub>4</sub>)<sup>-</sup>陰イオン(錯イオン; 円内)を形成し、さらにLi陽イオンと結合しています。

#### 2.1.1 水素貯蔵材料

高密度水素を可逆的に貯蔵できる材料の候補として錯体水素化物が挙げられます[1]。水素貯蔵材料としての錯体水素化物の研究は、NaAlH<sub>4</sub>にはじまりますが、最近では軽量性の観点からさらに原子番号が小さな元素から形成されるLiBH<sub>4</sub>なども水素貯蔵材料としての研究対象となっています。LiBH<sub>4</sub>からは、国内外の水素貯蔵材料の開発目標値の2倍程度の13.8mass%もの水素が放出されます。しかし結合性の強さから、分解反応に伴う水素放出反応は通常高温(700–800K)で進行するので、水素放出反応の低温化を目指した錯体水素化物の適度な不安定化が重要となります。ここで重要なことは「電気陰性度を指針とした材料設計」です。すなわち、Liなど陽イオンを構成する元素の一部を「より大きな電気陰性度をもつ元素で置換」することで、陽イオン-錯イオン間(LiBH<sub>4</sub>の場合、Liイオン-(BH<sub>4</sub>)<sup>-</sup>錯イオン)の結合性が弱められ、「分解反応に伴う水素放出反応が低温化」する、と期待されます。このような指針により、水素放出反応を350–750K程度の幅広い温度領域で制御(図4)することも可能になりました[2–4]。さらに、他の水素化物や錯体水素化物との複合化により水素放出反応の低温化を目指す研究も進めています。

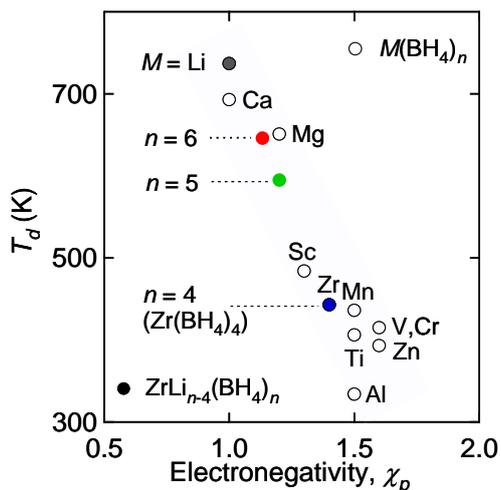


図4  $M(BH_4)_n$  ( $M=Li, Ca, Mg, Sc, Zr, Mn, Ti, V, Cr, Zn, Al; n=1-6$ ) の水素放出反応のピーク温度  $T_d$  と金属  $M$  のポーリングの電気陰性度  $\chi_p$  との相関。

### 2.1.2 マイクロ波利用技術

上述した錯体水素化物による水素貯蔵技術と、マイクロ波利用技術との融合を私たちは提案しています。図5は、 $MBH_4$  ( $M=Li, Na, K$ ) へのマイクロ波照射時の自己発熱による温度上昇と水素放出反応

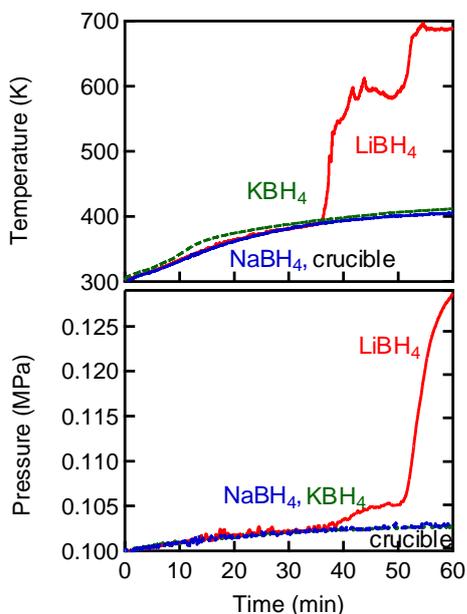


図5  $MBH_4$  ( $M=Li, Na, K$ ) のマイクロ波照射による試料温度および試料容器 (crucible) 内の圧力変化 [5]。による圧力上昇の様子です [5]。LiBH<sub>4</sub> にマイクロ波照射した場合、380K 付近から急激な温度上昇および

迅速な水素放出反応が進行することがわかります。誘電率の測定結果からは、LiBH<sub>4</sub> では結晶構造変化 (図3、直接は後述するLi超イオン伝導の発現) に伴う伝導損失の増大が、マイクロ波照射による迅速な水素放出の起源であると推測されました。さらに、マイクロ波吸収体として知られるホウ素粉末などをLiBH<sub>4</sub> に添加した場合、4分以内で7mass%以上の水素が放出することを確認しました [6]。

### 2.1.3 超イオン伝導材料

LiBH<sub>4</sub> はさらに驚くべき機能性を発揮することをごく最近発見しました。すなわち、図6に示すように、LiBH<sub>4</sub> の高温相 (388K以上) ではLi超イオン伝導が発現し、従来のLiイオン二次電池で利用される有機系電解質と同程度のイオン伝導度を示すことを世界で初めて明らかにしました [7]。現在、水素ダイナミクスの観点も踏まえて機構解明を目指すとともに、Li系 (錯体) 水素化物のイオン伝導特性を系統的に調べることで新たな”Li超イオン伝導水素化物”の合成を進めています。

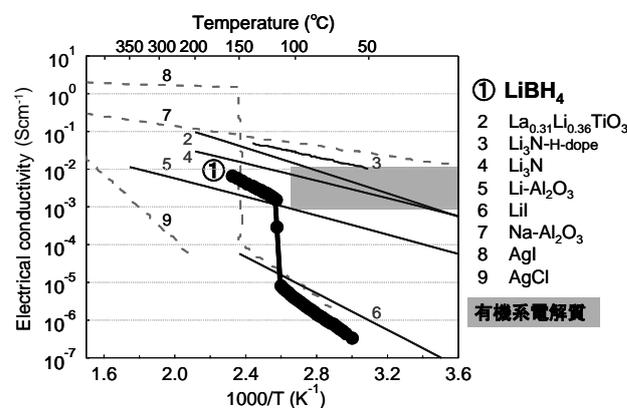


図6 各種材料中でのイオン伝導度の温度依存性 (①がLiBH<sub>4</sub>中でのリチウムイオン伝導度を示す)

### 2.1.4 中性子遮蔽材料

錯体水素化物は、原子力関連分野における中性子遮蔽材料としても有用です。例えば、核融合炉の中性子遮蔽のために現在は一般的に水/SUSの組み合わせが利用されていますが、錯体水素化物  $Mg(BH_4)_2$  の中性子遮蔽性能は上記に比べて23%も高いことがシミュレーションによって見出されています (日本原子力研究機構との共同研究) [8]。これは、 $Mg(BH_4)_2$  が中性子とほぼ同じ質量で減速効果が高

い水素を高密度に含むこと、および減速した中性子を吸収する能力が高いホウ素を含むこと、などに起因しています。現在、実際の中性子照射実験を進めています。

## 2.2 金属水素化物

### 2.2.1 ニッケル-水素蓄電池負極材料

ニッケル-水素蓄電池の負極材料である $\text{LaNi}_5$ 系合金をアルカリ処理することにより、Niクラスターが合金表面に析出して電池の充放電特性を向上させることは経験的に知られていました。私たちは、アルカリ処理した $\text{LaNi}_5$ の表面ナノ構造を多面的かつ定量的に解析することで、Niクラスターの析出過程を解明しました。超常磁性解析から求めたNiクラスターのサイズ分布は透過型電子顕微鏡観察の結果(図7)とよく一致しました[9]。今後、電池特性とNiのナノ構造との相関を調べることにより、ニッケル-水素蓄電池の性能向上に大きく寄与する情報が得られると考えています。

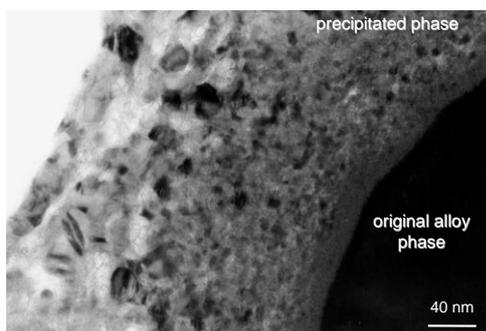


図7  $\text{LaNi}_5$ 合金表面のNiクラスターの傾斜的空間分布[9]。

### 2.2.2 アルミニウム水素化物

図2に示すように、 $\text{AlH}_3$ は、重量貯蔵密度が10.1mass%、体積貯蔵密度が約 $149\text{kgH}_2/\text{m}^3$ ときわめて高いことが特徴です。また、 $\text{LiH}$ 、 $\text{MgH}_2$ 、 $\text{AlH}_3$ などの金属水素化物の中で、最も低温( $\text{LiH}$ : 923K以上、 $\text{MgH}_2$ : 523K以上、 $\text{AlH}_3$ : 353–423K程度)で $\text{AlH}_3 \rightarrow \text{Al} + 3/2\text{H}_2$ の反応に従って水素放出反応すること、さらに水素放出後はリサイクル性の高い金属アルミニウムが得られることなどから、水素貯蔵材料としてのポテンシャルはきわめて高いといえます[10]。しかし、 $\text{AlH}_3$ の合成技術が確立されず入手が困難であったために、水素貯蔵材料として注目され始めたのはごく最近です。私たちは、液相反

応プロセスの反応解析により最適な合成条件を見出すことで均質な $\text{AlH}_3$ を安定して合成する技術を確立しました(図8)。現在、オフボードでの水素再充を想定した車載・ポータブル水素貯蔵技術への適用を目指して、他元素添加や表面処理の研究を進めています。

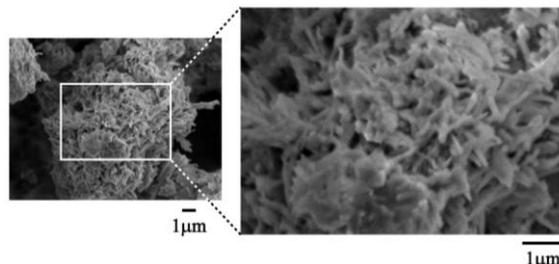


図8 合成した $\text{AlH}_3$ 粉末の走査型電子顕微鏡像。

### 2.3 ペロブスカイト水素化物

$\text{ABH}_3$ の組成で表されるペロブスカイト型構造を有する水素化物は、物性・機能性ともに未解明な水素化物群といえます。私達は、ペロブスカイト水素化物の生成範囲が幾何学的条件によって予測できることなどを見出しました[11]。さらに、ペロブスカイト水素化物に特徴的な分解・再結合反応をともなう可逆的な水素吸蔵・放出特性や、ペロブスカイト水素化物から錯体水素化物への連続的な遷移に関する研究も進めています[12]。詳細は、本誌Vol. 31、No. 1、20 (2006)をご参照ください。

## 3. まとめ

以上、ご紹介させていただきましたように、私たちの研究室は(図9)、錯体水素化物、金属水素化物、ペロブスカイト水素化物(およびそれらの複合材料)など多様な水素化物を研究対象として、「エネルギー利用を目指した“水素化物”の機能設計と学理探求」に取り組んでいます。今後も、「学術」と「実学」の両面で世界最高水準の研究成果を発信してゆきたいと考えています。

共同研究者や関連研究分野の皆様方に、この場をお借りして厚くお礼申し上げます。



図9 折茂研究室メンバー。

### 参考文献

(錯体水素化物)

1. S. Orimo et al.; Chem. Rev., **107**, 4111 (2007)
2. Y. Nakamori et al.; Phys. Rev. B, **74**, 045126 (2006)
3. K. Miwa et al.; Phys. Rev. B **69**, 245120 (2004); **71**, 195109 (2005)
4. H.W. Li et al.; Scripta Mater. **57**, 679 (2007)
5. Y. Nakamori et al.; Appl. Phys. Lett. **88**, 112104 (2006)
6. M. Matsuo et al.; Appl. Phys. Lett. **90**, 232907 (2007)
7. M. Matsuo et al.; Appl. Phys. Lett. **91**, 224103 (2007)
8. T. Hayashi et al.; Fusion Eng. Design. **81**, 1285 (2006)

(金属水素化物)

9. H.W. Li et al.; Acta Mater. **55**, 481 (2007).
10. S. Orimo et al.; Appl. Phys. A **83**, 5 (2006)

(ペロブスカイト水素化物)

11. K. Ikeda et al.; Acta Mater. **53**, 3453 (2005)
12. K. Ikeda et al.; Scripta Mater., **53**, 319 (2005); **55**, 827 (2006)