



平成29年8月7日

高性能水素貯蔵材料として期待される水素化マグネシウムの 高活性化と活性化メカニズムの解明に成功

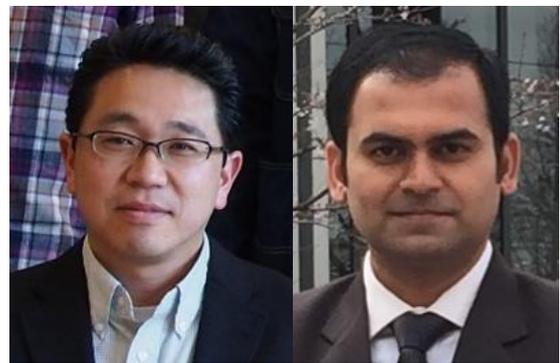
広島大学大学院工学研究科・教授 市川貴之
広島大学自然科学研究支援開発センター・特任助教 Ankur Jain
JSPS PD Sanjay Kumar (Bhabha Atomic Research Centre)
准教授 宮岡裕樹, 教授 小島由継
広島大学大学院先端物質科学研究科・博士課程3年 山口翔太郎
Jaipur Engineering College and Research Centre, Shivani Agarwal

【本研究成果のポイント】

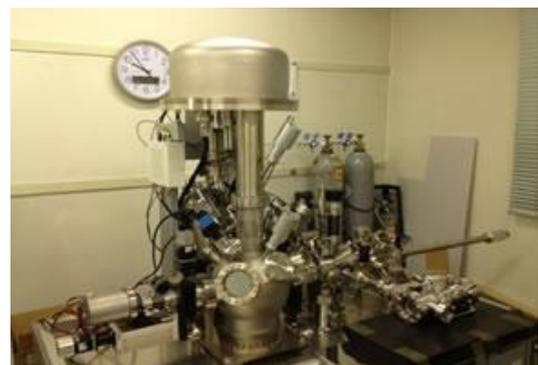
- 水素化マグネシウムの高活性化法として、簡便な方法を開発しました
- 触媒として添加したチタン化合物の化学状態を、X線光電子分光法を用いて明らかにしました。
- 世界的に高く評価されている学術雑誌の「Journal of Materials Chemistry A」に掲載され、表紙として紹介されました。

【概要】

広島大学の市川貴之教授および Ankur Jain 特任助教らの研究チームは、高性能な水素貯蔵材料として期待されている「水素化マグネシウム」等の活性化に成功し、簡便な方法で水素吸蔵および水素放出の反応速度を劇的に向上する事を可能としました。活性化の方法として、四フッ化チタンを微量添加したところ、従来法では長時間の混合処理ほど優れた結果が得られたのに対し、本方法では、より短時間の混合処理で触媒活性な状態を引き出すことが可能となりました。さらに、その機能発現機構について、X線光電子分光法（右図）を用いて詳細に明らかにしました。こうした成果は、高いインパクトファクターを持つことで知られている、英国の学術誌「Journal of Materials Chemistry A」(IF: 8.867)に掲載され、さらに表紙として紹介されることとなりました。



市川貴之教授(左)および Ankur Jain 特任助教 (右)



X線光電子分光装置

【論文情報】

題 目：How does TiF_4 affect the decomposition of MgH_2 and its complex variants? - An XPS investigation

著 者：Ankur Jain, Shivani Agarwal, Sanjay Kumar, Shotaro Yamaguchi, Hiroki Miyaoka, Yoshitsugu Kojima and Takayuki Ichikawa

掲 載 誌：Journal of Materials Chemistry A

DOI 番号：10.1039/C7TA03081A

【背景】

地球温暖化の原因とされる大気中二酸化炭素濃度の上昇を抑制するべく、化石燃料の利用が徐々に制限されつつあります。2015年にCOP21で合意がなされた、「パリ協定」では、「産業革命前からの地球の気温上昇を 2°C より十分低く保つ努力をすること」すなわち、「21世紀の後半に世界の温室効果ガス排出を実質ゼロにすること」の約束が交わされました。日本はこれに前後して、2030年までに2013年度比で温室効果ガスの排出を26%削減、さらには2050年までに80%削減すること目標として、再生可能エネルギーの大量導入を想定した研究開発がすすめられています。

再生可能エネルギーは、地域的な局在あるいは時間的な変動を伴うため、その大量導入において脆弱性を伴います。したがって、その導入を円滑に進めるためには、こうしたエネルギーの貯蔵や輸送が必要不可欠であると考えられています。こうした中、水素は様々なエネルギー源から容易に製造可能であるだけでなく、液体水素、メチルシクロヘキサン、アンモニア、あるいはメタンなどの媒体に変換することで大量輸送が可能となり、国のプロジェクトにおいても精力的に研究開発が進められています。こうした液体系水素キャリアについては、大規模輸送に適していることは言うまでもありませんが、一方で、より簡便な水素輸送の方法として固体材料への水素貯蔵法が長く検討されてきました。実際に、1000リットル程度の水素については、100気圧以上に昇圧されたボンベが一般的に用いられていますが、一方で水素吸蔵合金を用いたタンクにおいては、5気圧程度の比較的低い圧力で数リットル程度の容器に同程度の水素が吸蔵されることが知られています。しかし、その重量が水素1000リットルでは100g程度にとどまるのに対し、容器全体の重さは数十kgとなるため、その重量密度の向上が課題とされてきました。

こうした中、水素化マグネシウムを含むマグネシウム系水素貯蔵材料は、水素貯蔵量が一般的な水素吸蔵合金に対して、数倍から10倍程度と著しく高容量を示すことが知られていますが、その水素吸蔵および水素放出速度の遅さに問題がありました。

広島大学では2005年以降、こうした水素化マグネシウム等の高容量水素貯蔵材料の研究開発を進めており、室温でも高速に水素を吸蔵可能となる活性化処理に成功してきました。本研究ではこうした一連の活性化処理技術の中で、より簡便な触媒付与技術の確立、およびその触媒機構の解明に成功したので報告します。

【研究成果の内容】

本研究は広島大学の大学院工学研究科、自然科学研究支援開発センター、インドバール原子力研究センターとジャイプールエンジニアリング大学の共同研究により進められました。マグネシウムをベースとした水素貯蔵材料において、新たな触媒効果を示す結果が得られました。この発見は、広島大学のAnkur Jain 特任助教と市川貴之教授を中心とする研究グループによってもたらされ、研究成果として英国化学会が出版する学術雑誌である、Journal of Materials Chemistry Aに、2017年8月1日に発行予定の第5巻30号に掲載されることとなった。本雑誌は、持続可能社会実現

に資する材料科学をリードする学術雑誌として知られており、その指標を表すインパクトファクターの値は、8.867です。

上述の通り、マグネシウムは高い容量を示す水素貯蔵材料の一つで、水素化マグネシウム（マグネシウムハイドライド）だけでなく、水素化ホウ素マグネシウム（マグネシウムボロハイドライド）や水素化アルミニウムマグネシウム（マグネシウムアラネート）など関連の材料も高い水素貯蔵量を示すことが知られています。しかし、これらは全て水素を放出させるために高温が必要であることが知られていました。そこで、世界中の研究者が水素吸蔵および放出温度の低温化を目的として、効果的な触媒の探索および付与技術の確立を目指した研究がなされてきました。本研究では、これらのマグネシウム系水素貯蔵材料に対し、チタン化合物である四フッ化チタン（ TiF_4 ）を添加することにより、これらの水素放出特性が劇的に向上することを示しました。これまで酸化ニオブ（ Nb_2O_5 ）の添加によっても優れた水素放出特性を示すことを報告してきましたが、この方法に比べて、 TiF_4 を添加する場合は処理過程の大幅な縮減を実現できました。

一方、この TiF_4 がどのような機構で触媒能を発揮するか、についても詳細な研究を行いました。本研究では X 線光電子分光（XPS）法を用いて、材料中の Ti に関する化学状態の評価を詳細に行いました。XPS 装置では、試料に X 線を入射し、試料表面から 5～10nm 程度の位置に存在する特定の原子から放出される光電子の運動エネルギーを精密に測定することで、その原子の化学状態を明らかにできます。この分析によれば、いずれの場合においても添加した TiF_4 はその状態を維持しているわけではなく、水素貯蔵材料となる MgH_2 、 $Mg(AlH_4)_2$ 、 $Mg(BH_4)_2$ とそれぞれ反応して、触媒能を有する化学物質へと変化していることが明らかとなりました。

【今後の展開】

Mg を用いた水素貯蔵物質は、これまで実用材料として水素の貯蔵用途に使われた実績はありませんが、本研究によって得られた新しい活性化の手法により、水素貯蔵材料としての用途展開が可能となりえます。現に、上述した通り現在水素キャリアとして期待されているメチルシクロヘキサンの水素貯蔵量は 6wt%程度であり、またその水素化及び脱水素化には 300℃程度以上の高温を必要とします。一方、本研究で開発された水素化マグネシウムは、同様に 6wt%以上の水素貯蔵量を示すだけでなく、水素放出には 300℃以上の高温を必要とする反面、水素化反応においては、特段の高温を必要としません。この特性を活かして、水素貯蔵材料としての新たな発展を期待したいと考えています。

【お問い合わせ先】

大学院工学研究科 市川 貴之 Tel : 082-4 2 4-4 5 9 6 FAX : 082-4 2 4-5 7 4 4 E-mail : tichi@hiroshima-u.ac.jp

発信枚数：A 4 版 3 枚（本票含む）