

アンモニアを活用した高容量水素貯蔵物質への触媒効果

藤井 博信

先端科学技術研究所では、平成 19 年 4 月より平成 20 年 3 月まで 1 年間、広島大学先進機能物質研究センターとノルウェーのエネルギー科学研究所との NEDO 国際共同研究として、「アンモニアを活用した高容量水素貯蔵複合物質の創製技術の構築」に関する研究開発を行ってきた。その成果を踏まえ、平成 20 年度は広島大学との共同研究として、水素貯蔵特性のより高機能化を目指して、「アンモニアを活用した水素貯蔵物質への触媒効果の研究」を推進した。

触媒用添加物として遷移金属塩化物の添加物効果の実験を行った。その結果、 TiCl_3 を 1 モル%触媒添加して得たリチウム水素化物が、水素生成反応及び逆反応において最も高い効果を示すことが明らかとなった。

キーワード：水素生成反応、アンモニア、添加物、 TiCl_3 、触媒効果

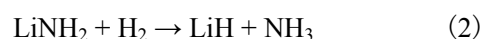
1. 背景と目的

アンモニア NH_3 は、その分子内に 18.1 mass% という多量の水素を含み、かつ、室温、約 1 MPa の圧力下で液化し、高密度化(コンパクト化)する。従って、アンモニアは有毒ガスに分類されてはいるが、重量密度及び体積密度において優れた水素貯蔵媒体と捉えることができる。しかも、アンモニア NH_3 は、リチウム水素化物 LiH と反応し、反応式(1)に従って



水素 H_2 を放出する⁽¹⁾。この反応は室温で発熱反応であるから、 LiH に NH_3 を触れさせるだけで室温においても自発的に反応が進行し多量の水素を放出するはずである。しかし、市販の LiH を 5 気圧のアンモニアガス NH_3 と室温で 1 時間反応させたところ、水素の発生率は約 6 %にしか達しなかった。もし水素生成率を増大させることが出来れば、本系は、重量密度が 8 mass% と高いことより、水素貯蔵輸送用媒体材料として有望な系となる。そこで、本研究では、触媒添加により反応(1)の反応速度がどこまで改善しうるかの調査研究に取り組んだ。

更に、上記反応により生成したリチウムアミド LiNH_2 と水素との還元反応(逆反応)は、300℃以下の温度で水素フローの条件下で進行する⁽²⁾。つまり、開放系においては昇温によって



の反応が進行し LiH が再生できる。そこで、本研究では LiH 再生反応(2)に及ぼす添加物効果についても検討を行った。

2. 実験方法

触媒用添加物としては、遷移金属塩化物 ScCl_3 (純度 98%)、 TiCl_3 (98%)、 VCl_3 (99%)、 CrCl_3 (99%)、 FeCl_3 (99%)、 NiCl_2 (99%)、 ZrCl_4 (99%) の粉末($\sim \mu\text{m}$)を用いた。更に、触媒効果は期待できないが粉碎処理効果(微細化効果)を期待して、母体化合物 LiH や LiNH_2 と反応性の低い化学的に極めて安定な六方晶ボロンナイトライド h-BN (99.5%) 及び食塩 NaCl (99.9%) を添加剤として使用した。各添加物は、反応(1)の LiH 及び反応(2)の LiNH_2 に対して、それぞれ、1 モル%余分に添加し、室温アルゴンガス雰囲気中、370 rpm の回

転数で 10 時間フレッチ製遊星ボールミル装置 (Fritsch-P7) を用いてボールミル処理した。水素及びアンモニア放出特性は、熱重量分析-昇温脱離ガス質量数分析装置 (TG-MASS、Rigaku、TG8120) 及び高圧示差走査型熱量計 (高圧 pDSC、TA Instrument) を用いて測定した。試料の相同定は、粉末 X 線回折 (XRD、Rigaku、RINT-2100) 装置を用いて行った。

3. 実験結果

3.1 LiH と NH₃ との水素生成反応に及ぼす添加物効果

表 1 には、各種添加物を 1 モル%余分に添加しミリング処理した LiH を、450 kPa (4.5 気圧) のアンモニア NH₃ ガス圧力下において、室温で 1 時間 NH₃ と反応された後の水素生成反応率を添加物毎に挙げてある (閉鎖系)。

表 1 LiH と NH₃ との水素生成反応 (1) に及ぼす添加物効果

添加物	反応条件 (閉鎖系)	反応率 (%)
ScCl ₃	NH ₃ p=450 kPa 1h RT	~51 %
TiCl ₃	同上	~53 %
TiO ₂	同上	~33 %
VCl ₃	同上	~44 %
CrCl ₃	同上	~45 %
FeCl ₃	同上	~48 %
NiCl ₂	同上	~37 %
ZrCl ₄	同上	~52 %
NaCl	同上	~35 %
h-BN	同上	~25 %
LiH	NH ₃ p=450 kPa 1h RT	~6 %
LiH*	同上	~31 %

ここには、市販の LiH や市販 LiH をミリング処理した LiH* のアンモニアとの反応結果も参考のため挙げてある。市販の LiH は、6% しか反応は進行していないが、ミリング処理すると粉碎効果によって微細化が進み同時に新生面が生成されるため、33% まで反応速度は改善されている。更に、ScCl₃、TiCl₃ 及び ZrCl₄ を 1 モル% 添加しミリング処理した d-LiH* は、反応速度がさらに改善され、水素生成反応率は ~45 % に達している。一方、比較的 d-電子数の多い CrCl₃、FeCl₃ 及び NiCl₂ を 1 モル% 添加しミリング処理した d-LiH* の水素生成

反応率は 45 % に達しており、触媒効果は観測されているものの、それほど著しい反応性の向上は認められなかった。一方、LiH との反応性が最も低いと考えられる安定な h-BN (六方晶 ボロンナイトライド) や NaCl (食塩) を 1 モル% 添加しミリング処理した d-LiH* の水素生成反応率はミリング処理した未添加 LiH* の反応率とほとんど変わりなく、反応性の向上は認められなかった。このことは、これら添加物をドーブしミリング処理しても微細化の更なる促進は起こらないことを示している。

次に、反応率の向上の起源を探る目的で、LiH に TiCl₃ を 1 モル% ドーブしミリング処理した d-LiH* のアンモニア化前後の XRD 測定を行った。アンモニア化前の XRD に観測された特徴的な点は、LiH の回折線ピークに加えて、LiCl に相当する回折ピークが見られた点であった。つまり、LiH と 1% TiCl₃ との混合物をミリング処理すると、ミリング中に LiCl を生成し、添加した TiCl₃ は、d-LiH* 中ではもはや塩化物の形では存在していないことを示している。更に、Ti の存在を示す回折ピークはどこにも観測されなかったことより、Ti の結晶子は XRD 回折ピークとしては観測できない程度まで微細化 (ナノメートル) していることを示唆している。つまり、このようなナノ構造化した Ti 元素が触媒作用を発揮し、水素生成反応を著しく加速していると言える。アンモニア化後の XRD には、LiH と LiCl の弱いピークに加えて、LiNH₂ に相当する強いピークが観測された。これは、反応 (1) が著しく進行していることを示している。

3.2 LiH と NH₃ との水素生成反応に及ぼす TiCl₃ の触媒効果

水素生成反応に及ぼす触媒効果の著しい添加物の典型例として TiCl₃ を取り上げ、水素生成反応率の反応時間依存の実験を行った。TiCl₃ を取り上げた理由は反応 (1) の水素生成反応に加えて、逆反応 (2) のアンモニア生成反応においても TiCl₃ が著しい触媒効果を示したからである (詳細は次節に示す)。図 1 (次頁) に、室温、450 kPa のアンモニアガス雰囲気下で反応させて得た水素生成反応率の時間依存性を、市販の LiH 及びそれをミリング処理した LiH* の結果とともに示す。

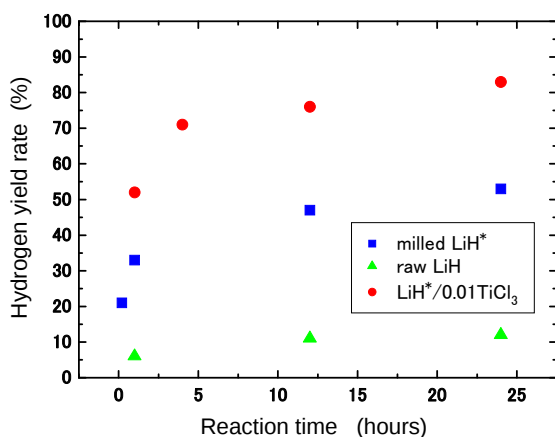


図1 種々の処理を施したLiHとNH₃(450 kPa)との室温での水素生成率の反応時間依存
(縦軸は水素生成率、横軸は反応時間)

- ▲ : 市販のLiH
- : ミリング処理したLiH*
- : TiCl₃を1モル余分に添加してミリング処理したLiH* (LiH*/0.01TiCl₃)

ここで、LiHは市販の試料で粒径は数 μm の粉末状試料である。この試料の水素生成反応率は24時間反応させた後においても12%にしか達していない。これは、LiHの粒径が大きいことと表面被毒により反応性が低下していることによると考えられる。そこで、市販のLiHをミリング処理によって粒径を小さくし新生面を生成させたLiH*の水素生成反応率は1時間のアンモニアとの反応で、33%まで上昇し、24時間では52%に達している。更に、LiHにTiCl₃を1モル%添加してミリング処理したd-LiH*/0.01TiCl₃の水素生成反応率は、室温、1時間のアンモニアとの反応によって53%まで上昇、24時間では83%に到達し、著しい触媒効果を示していることが判る。尚、本研究では閉鎖系での反応実験であるため、最終反応段階では、系内のガスはほとんどが水素となりアンモニアガスの欠乏によって水素生成反応が100%には到達しなかった。しかし、実用段階ではアンモニアをフローさせる開放系で水素を利用するから、アンモニアが存在する限り、室温においても水素放出反応(1)は、TiCl₃の触媒作用によって進行し続けると考えてさしつかえない。

3.3 LiNH₂とH₂とのアンモニア生成反応に及ぼす添加物効果

つぎに、水素生成反応(1)の逆反応であるアンモニア生成反応(2)に及ぼす添加物効果について報告する。

表2に、LiNH₂に各種添加物を1モル%余分に添加しミリング処理した試料d-LiNH₂*を、300℃で1時間、500 kPa(5気圧)の水素ガスフロー中で反応させた後のアンモニア生成反応率を測定した結果を示している(開放系)。ここには、市販のLiNH₂及びそれをミリング処理したLiNH₂*の結果も合わせて挙げてある。

表2 LiNH₂とH₂とのアンモニア生成反応に及ぼす添加物効果

添加物	反応条件 (flow)	反応率 (%)
ScCl ₃	H ₂ p=500 kPa 1h at 300°C	~74 %
TiCl ₃	同上	~87 %
TiO ₂	同上	~70 %
VCl ₃	同上	~90 %
CrCl ₃	同上	~70 %
FeCl ₃	同上	~71 %
NiCl ₂	同上	~81 %
ZrCl ₄	同上	~81 %
NaCl	同上	~76 %
h-BN	同上	~68 %
LiNH ₂	H ₂ p=485 kPa 1h at 300°C	~33 %
LiNH ₂ *	同上	~66 %

市販のLiNH₂のアンモニア生成反応率は、300℃、500 kPaの水素フロー中で1時間の反応に対して、33%にしか達していないが、ミリング後のLiNH₂*の反応率は、66%に達し、かなりの改善が見られている。更に、TiCl₃やVCl₃を1モル%添加しミリング処理した試料d-LiNH₂*/0.01TiCl₃*のアンモニア生成反応率は、1時間で~90%に達しており、著しい触媒効果を示していることが判る。つまり、TiCl₃やVCl₃を添加すると、300℃、水素ガス圧力500 kPaのフロー中で1時間LiNH₂とH₂を反応させると、反応はほぼ完了することを示している。他方、その他の遷移金属塩化物は、アンモニア生成反応にそれほど顕著な触媒効果を示さなかった。更に、化学的に安定なNaCl及びh-BNを添加したLiNH₂の水素H₂とのアンモニア生成反応率は、無添加のLiNH₂*とほとんど同じで、触媒効果はほとんど認めら

れなかった。これは、 LiNH_2 に NaCl や h-BN を添加してミリングしても、ミリングによる微細化は、無添加の LiNH_2^* とほとんど同じであることを暗示している。

更に、 LiNH_2 に 1 モル%の TiCl_3 を添加しミリング処理することによって得た粉末試料の XRD プロファイルは、全てのピークが LiNH_2 で指数付け出来、添加物 TiCl_3 に起源した回折ピークは観測されなかった。この結果は、添加した TiCl_3 が XRD 回折図形としては観測できない程度まで微細化し(結晶子がナノメートル・サイズまで微細化)、 LiNH_2 の表面及び内部に一様分布していることを示唆している。前節で紹介した LiH に 1 モル% TiCl_3 を添加しミリング処理した際には、 LiCl が生成した結果とは様変わりしていた。しかし、 TiCl_3 を 1 モル%添加してミリング処理した試料を 300°C 、1 時間、 500kPa の水素ガスフロー中で反応させた後の XRD プロファイルは反応 (2) が進行し、 LiNH_2 のピークは消失し、 LiH の回折線が成長していた。更に、ミリング後には認められなかった LiCl 回折ピークが観測されていた点が特徴的であった。これは、 300°C におけるアンモニア生成反応によって、 LiNH_2 が LiH に変換され、その LiH が微細化した TiCl_3 と反応して LiCl 相を形成したものと考えられる。これは、反応 (2) の進行後の Ti 添加物の化学状態が、その逆反応 (1) において触媒作用を発揮しうる化学状態に変体していることを示唆している。つまり、可逆的な反応 (1) 及び反応 (2) の両反応速度の改善に TiCl_3 は極めて有効であることを裏付けるものであるといえよう。

3.4 LiNH_2 と H_2 とのアンモニア生成反応に及ぼす TiCl_3 の触媒効果

表 2 から判るように、 TiCl_3 と VCl_3 とは、 LiNH_2 と H_2 とのアンモニア生成反応 (2) において、反応率は、 300°C 、 500 kPa の水素フロー中で 1 時間の反応に対して、 $\sim 90\%$ に達しており、極めて顕著な触媒効果を示している。しかし、表 1 にあるように、 VCl_3 は、その逆反応である水素生成反応 (1) に際しては、 TiCl_3 ほどの触媒効果は発揮していない。そこで、両反応に同時に顕著な触媒作用を及ぼす典型的な添加物として TiCl_3 に焦点を当て、 300°C 及び 200°C において、 500 kPa の圧力の水素ガスフロー中で、0.5 時間から 24 時間まで

反応時間を変化させつつ、アンモニア生成反応率の反応時間依存の実験を行った。

図 2 及び図 3 (図 3 は次頁) には、それぞれ、 300°C 及び 200°C でのアンモニア生成反応率の時間依存の結果を図示してある。市販の LiNH_2 は、 300°C 、1 時間のフロー水素ガス (500kPa) との反応によって、アンモニア生成反応 (2) は 31% まで進み、4 時間では、71% まで進んだ。次に、市販の LiNH_2 をミリング処理すると微細化に進行と同時に新生面が出現することによって、アンモニア生成反応は加速され、1 時間で反応率は 61% に達し、2 時間では 96% に到達、ほぼアンモニア生成反応は完了していることが判る。更に、 LiNH_2 に 1 モル%の TiCl_3 を余分に添加しミリング処理すると、アンモニア生成率は 1 時間で 87%、2 時間で 94% に到達し、添加物導入により更にアンモニア生成反応は加速されたことが判る。

一方、 200°C でのアンモニア生成反応は、市販の LiNH_2 では、4 時間のフロー水素ガス (500kPa) との反応によって、4% しか進行しなかった。しかし、市販の LiNH_2 をミリング処理し微細化すると同時に新生面が出現することによって、反応率は、2 時間で 13%、4 時間で 23% に達し、24 時間では 92% まで反応が進行した。更に、 LiNH_2 に 1 モル%の TiCl_3 を添加しミリング処理した試料 $\text{LiNH}_2/0.01\text{TiCl}_3^*$ では、2 時間で 23%、6 時間で 57% に達し、24 時間では $\eta=94\%$ まで反応は進行し、ほぼ反応は完了していることを示している。

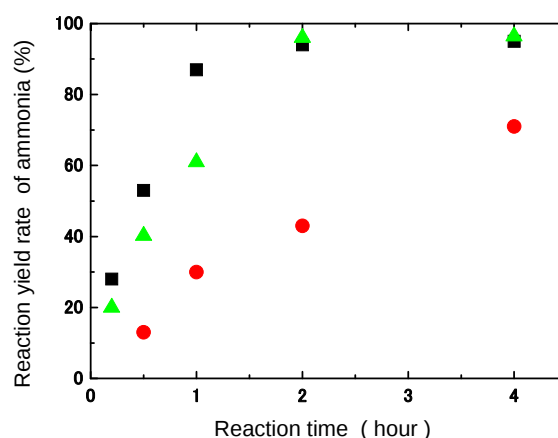


図 2 300°C における、市販の LiNH_2 (●)、ミリング処理した LiNH_2^* (▲) 及び TiCl_3 を 1 モル%添加した $\text{LiNH}_2/0.01\text{TiCl}_3^*$ (■) と水素ガス (500kPa) との反応によるアンモニア生成反応率の反応時間依存

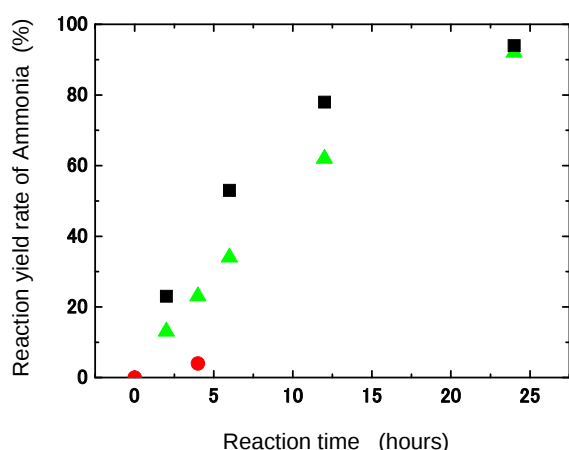


図3 200℃における、市販の LiNH_2 (●)、ミリング処理した LiNH_2^* (▲) 及び TiCl_3 を1モル%添加した $\text{LiNH}_2/0.01\text{TiCl}_3^*$ (■) と水素ガス (500kPa) との反応によるアンモニア生成反応率の反応時間依存

以上の結果より、 LiNH_2 に TiCl_3 を1モル%添加しミリング処理することによって、アンモニア生成反応(2)は、著しく加速され、フロー水素ガス (500kPa) との反応によって、300℃では、ほぼ1時間で完了し、200℃では16時間で完了することが判った。このような触媒効果の出現は、Ti元素のd-電子の空間的な拡張を通して起こる化学的な触媒作用に起源していると考えられる。

4. 結語

本研究において、水素化リチウム LiH とアンモニア NH_3 との水素放出反応(1)及びその逆反応であるリチウムアミド LiNH_2 と水素ガス H_2 とのアンモニア生成反応(2)における添加物効果の実験を行った。様々な遷移金属塩化物の中で、 TiCl_3 を添加した系が、両反応系において最も優れた触媒作用を発揮することが解明された。

つまり、水素化リチウム LiH に TiCl_3 を1モル%添加しミリング処理した $\text{LiH}/0.01\text{TiCl}_3^*$ は、閉鎖系における NH_3 (450kPa) との反応において、室温、4時間で約70%水素生成反応が進行した。これは、ミリング処理した無添加 LiH^* が4時間で約40%しか反応が進行しなかった結果と比べて、著しい触媒効果を示した。

一方、リチウムアミド LiNH_2 に1モル%の TiCl_3 を添加しミリング処理して得た $\text{LiNH}_2/0.01\text{TiCl}_3^*$ は、開放系における300℃でのフロー水素ガス H_2 (500kPa) との反応において、1時間で約90%反応が進行した。これはミリング処理した無添加 LiNH_2^* が1時間で約60%しか反応が進行しなかった結果と比べて、著しい触媒効果を発揮していることを示している。さらに、200℃での反応では、 TiCl_3 を添加することによって、~15時間でアンモニア生成反応はほぼ完了することが明らかとなった。

以上の実験結果より、アンモニアと TiCl_3 を触媒添加した LiH との反応によって水素を取り出し利用するアンモニア水素貯蔵媒体システムが、多量の水素輸送の方法として極めて有用であることが明らかとなった。

謝辞

本研究は、平成20年度広島大学先進機能物質研究センターとの共同研究によって行われた。本研究を遂行するに当たり、広島大学先進機能物質研究センターのスタッフ並びに大学院生に多大なるご協力を頂きました。ここに感謝申し上げます。

参考文献

- (1) Y. H. Hu and E. Ruckenstein, *J. Phys. Chem. A* **107** (2003) 9737.
- (2) H. Y. Leng, T. Ichikawa, S. Hino and H. Fujii, *J. Alloys. Compd.* **463** (2008) 462.