

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4575866号
(P4575866)

(45) 発行日 平成22年11月4日(2010.11.4)

(24) 登録日 平成22年8月27日(2010.8.27)

(51) Int.Cl. F I
CO1B 6/00 (2006.01) CO1B 6/00 A
CO1B 3/00 (2006.01) CO1B 3/00 B
CO1B 6/04 (2006.01) CO1B 6/04
CO1B 21/092 (2006.01) CO1B 21/092

請求項の数 3 (全 9 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2005-280178 (P2005-280178) (22) 出願日 平成17年9月27日(2005.9.27) (65) 公開番号 特開2007-91497 (P2007-91497A) (43) 公開日 平成19年4月12日(2007.4.12) 審査請求日 平成20年8月25日(2008.8.25)</p> <p>(出願人による申告)平成17年度、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構、メカノケミカル法グラファイト系及びリチウム系水素貯蔵材料の委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受ける特許出願</p>	<p>(73) 特許権者 000000240 太平洋セメント株式会社 東京都港区台場二丁目3番5号 (73) 特許権者 504136568 国立大学法人広島大学 広島県東広島市鏡山1丁目3番2号 (74) 代理人 110000235 特許業務法人 天城国際特許事務所 (72) 発明者 藤井 博信 広島県東広島市高屋高美が丘5丁目2番2号 (72) 発明者 市川 貴之 広島県東広島市鏡山1丁目7番1号 広島大学自然科学研究支援開発センター内</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
--	---

(54) 【発明の名称】 水素貯蔵材料の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属マグネシウムとリチウムアミドとを、不活性ガス雰囲気下、もしくは水素ガス雰囲気下、または不活性ガスと水素ガスとの混合ガス雰囲気下において混合する工程と、

前記混合する工程により得られた混合物を、100 ~ 350 で、水素ガスを含む加圧ガス雰囲気下に保持することにより、水素化する工程と、
 を有することを特徴とする水素貯蔵材料の製造方法。

【請求項2】

金属マグネシウムとリチウムアミドとを、不活性ガス雰囲気下、もしくは水素ガス雰囲気下、または不活性ガスと水素ガスとの混合ガス雰囲気下において混合する工程と、

前記混合する工程により得られた混合物を、不活性ガスが外気圧以上に充填された密閉容器に充填し、100 ~ 350 に加熱することにより、前記混合物から発生する水素を用いて当該混合物を水素化する工程と、
 を有することを特徴とする水素貯蔵材料の製造方法。

【請求項3】

前記混合する工程において、粉碎混合により、前記金属マグネシウムと前記リチウムアミドとを、ナノメートルサイズで相互分散させることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の水素貯蔵材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、燃料電池等の燃料として用いられる水素ガスを発生させるための水素貯蔵材料の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

NO_x や SO_x 等の有害物質や CO_2 等の温室効果ガスを出さないクリーンなエネルギー源として燃料電池の開発が盛んに行われており、既に幾つかの分野で実用化されている。この燃料電池技術を支える重要な技術として、燃料電池の燃料となる水素ガスを貯蔵する技術がある。水素ガスの貯蔵形態としては、高圧ボンベによる圧縮貯蔵や液体水素化させる冷却貯蔵、水素貯蔵材料による貯蔵等が知られている。

10

【0003】

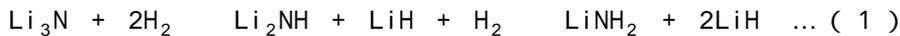
これら水素貯蔵形態の中の1つである水素貯蔵材料による貯蔵方法は、分散貯蔵や輸送の点で有利である。水素貯蔵材料としては、水素貯蔵効率の高い物質、つまり単位重量または単位体積あたりの水素貯蔵量が多い物質、低い温度で水素の吸収/放出が行われる物質、良好な耐久性を有する物質が望まれる。

【0004】

公知の水素貯蔵材料としては、希土類系、チタン系、バナジウム系、マグネシウム系等を中心とする金属材料、金属アラネード(例えば、 NaAlH_4 や LiAlH_4)等の軽量無機化合物、カーボン等が挙げられる。また、例えば、下式(1)で示されるリチウム窒化物を用いた水素貯蔵方法も報告されている(例えば、非特許文献1、2参照)。

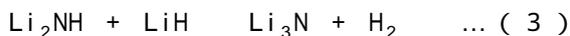
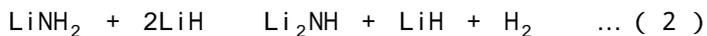
20

【0005】



ここで、 Li_3N による水素の吸収は100程度から開始し、255、30分で9.3質量%の水素吸収が確認されている。また、吸収された水素の放出特性としては、ゆっくり加熱することによって200弱で6.3質量%、320以上で3.0質量%と、二段階のステップを経ることが報告されている。すなわち、上記(1)式の右辺部分に相当する下式(2)の反応は200弱で進行し始め、上記(1)式の左辺部分に相当する下式(3)の反応は約320で進行し始めることが示されている。

【0006】



しかしながら、上記(1)式に示されるリチウム窒化物は、水素放出開始温度および水素放出ピーク温度が高いという問題がある。

30

【非特許文献1】Ruff, O., and Goerges, H., Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft zu Berlin, Vol.44, 502-6(1911)

【非特許文献2】Ping Chen et al., Interaction of hydrogen with metalnitrides and imides, NATURE Vol.420, 21 NOVEMBER 2002, p302~304

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

このような問題を解決するために、発明者らは、先に特願2005-132573において、リチウムとマグネシウムを含む水素貯蔵材料の製造方法について開示した。しかしながら、当該出願において開示した水素貯蔵材料の製造方法では、高い水素貯蔵率を得ようとすると、混合、加熱、水素化という工程を経た製造工程が好ましく、製造工程が長くなってしまふ。

40

【0008】

本発明はかかる事情に鑑みてなされたものであり、水素貯蔵率の高い水素貯蔵材料を短工程で製造することができる、水素貯蔵材料の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

50

本発明の第1の観点では、金属マグネシウムとリチウムアミドとを、不活性ガス雰囲気下、もしくは水素ガス雰囲気下、または不活性ガスと水素ガスとの混合ガス雰囲気下において混合する工程と、

前記混合する工程により得られた混合物を、100 ~ 350 で、水素ガスを含む加圧ガス雰囲気下に保持することにより、水素化する工程と、
を有することを特徴とする水素貯蔵材料の製造方法を提供する。

【0010】

本発明の第2の観点では、金属マグネシウムとリチウムアミドとを、不活性ガス雰囲気下、もしくは水素ガス雰囲気下、または不活性ガスと水素ガスとの混合ガス雰囲気下において混合する工程と、

前記混合する工程により得られた混合物を、不活性ガスが外気圧以上に充填された密閉容器に充填し、100 ~ 350 に加熱することにより、前記混合物から発生する水素を用いて当該混合物を水素化する工程と、
を有することを特徴とする水素貯蔵材料の製造方法を提供する。

【0011】

このような水素貯蔵材料の製造方法では、混合する工程において、粉碎混合により、前記金属マグネシウムと前記リチウムアミドとを、ナノメートルサイズで相互分散させることが好ましい。これにより水素貯蔵率を高めることができる。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、水素貯蔵率の高い水素貯蔵材料を短い工程で製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下、本発明の実施形態について説明する。本発明に係る水素貯蔵材料の第1の製造方法は、[A1]金属マグネシウム(Mg)粉末とリチウムアミド(LiNH₂)粉末とを、不活性ガス雰囲気下、もしくは水素ガス雰囲気下、または不活性ガスと水素ガスとの混合ガス雰囲気下において混合する工程、[A2]前A1工程の混合処理により得られた試料を、所定温度、水素ガスを含む加圧ガス雰囲気下に保持し、水素化する工程、の2工程を有している。

【0014】

金属マグネシウム粉末とリチウムアミド粉末は、ともに入手が容易で安価であり、量産に好適である。

【0015】

A1工程には、公知の各種粉碎方法を用いることができる。例えば、少量生産の場合には、遊星型ボールミルを用いることができ、大量生産の場合には、発明者らが先に特開2004-306016号公報で開示しているように、ローラーミル、内外筒回転型ミル、アトライター、インナーピース型ミル、気流粉碎型ミル等を用いることができる。

【0016】

このA1工程では、金属マグネシウムとリチウムアミドとをナノ構造化・組織化・複合化することが好ましく、これにより水素貯蔵率を高めることができる。なお、「ナノ構造化・組織化・複合化」とは、金属マグネシウムとリチウムアミドとがナノメートルサイズで微細に相互分散しつつ、安定な組織が形成されている状態をいう。

【0017】

またA1工程は、不活性ガス(例えば、アルゴンガス、窒素ガス、ヘリウムガス)雰囲気、もしくは水素ガス雰囲気、または不活性ガスと水素ガスとの混合ガス雰囲気において行う。これは空気中の酸素ガスや水蒸気による被粉碎混合物の特性劣化を防止し、また処理時の安全性を高めるためである。処理雰囲気は、外部雰囲気ガス(通常は空気)が処理雰囲気に流入することを防止するために、外部雰囲気ガスに対して陽圧とすることが好ましい。

【0018】

10

20

30

40

50

A 2 工程は、A 1 工程により得られた混合物を水素化する工程であり、「水素化」とは水素を放出することができる材料へと変化させることをいう。したがって A 2 工程は、換言すれば、A 1 工程により得られた混合物を水素の吸放出を可逆的に行うことができる材料系に変化させる工程である。

【 0 0 1 9 】

この A 2 工程は、例えば、処理温度を 1 0 0 ~ 3 5 0 とし、水素ガス圧力（水素ガス以外のガスを含む場合には、「水素ガス分圧」を指す）を数十 k P a 以上、好ましくは 0 . 1 M P a 以上として行うことが好ましい。処理温度が低いと A 1 工程により得られた混合物における化学反応を促進させることができず、一方、処理温度を高くすると、設備負荷が大きくなるという問題が生じる。水素ガス圧力は外部雰囲気圧力に対して陽圧であればよいが、水素ガス圧力が低いと水素化反応が十分に進まず、水素貯蔵率が小さくなるという問題がある。水素ガス圧力が 5 M P a 以上であれば、水素貯蔵率に大きな違いは現れない。このことを考慮して、A 2 工程を行うための処理容器を設計・選択すれば、処理容器に対するコスト負担を抑えながら、高い水素貯蔵率を有する水素貯蔵材料を得ることができる。

10

【 0 0 2 0 】

上述した A 1 ・ A 2 工程では、以下に説明する化学反応が進行していると考えられる。すなわち、金属マグネシウムとリチウムアミドの反応は下記（ 4 ）式で与えられる。そして、この下記（ 4 ）式で生成したリチウムイミド（ Li_2NH ）、窒化マグネシウム（ Mg_3N_2 ）は、下記（ 5 ）式に示されるように、水素化リチウム（ LiH ）、マグネシウムアミド（ $Mg(NH_2)_2$ ）との間で、水素の吸放出を通じて、可逆的に変化する。

20

【 0 0 2 1 】



ここで、上記 A 1 工程は金属マグネシウムとリチウムアミドを粉碎混合する工程であって、化学反応を生じさせることを意図するものではない。しかし、粉碎混合方法によっては、その処理過程で処理温度が上がることもあり、その温度上昇によって処理雰囲気圧力が上がる場合がある。例えば、遊星型ボールミルやインナーピース型ミルを用いた場合であり、その場合には、上記（ 4 ）式の反応が試料の一部において進行すると考えられる。こうして上記（ 4 ）式の反応が進行すると、A 1 工程を水素含有ガス雰囲気下で行っていた場合には、上記（ 5 ）の反応が、試料の一部において進行すると考えられる。また、A 1 工程のガス雰囲気を当初は不活性ガス雰囲気としていた場合でも、上記（ 4 ）式の反応により水素ガスが発生するので、この水素を利用して、上記（ 5 ）式の反応が一部において進行するものと考えられる。A 1 工程が終了した時点で、水素およびアンモニアガスが発生していた場合には、これらは A 2 工程に移行する間に反応系から除去される。

30

【 0 0 2 2 】

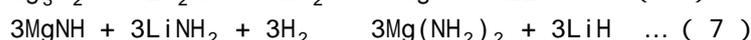
A 2 工程において、上記（ 4 ）式の左辺の物質群（金属マグネシウムとリチウムアミド）は上記（ 4 ）式に従って右辺の物質群（リチウムイミド、窒化マグネシウム）に変化し、さらに、これらが水素ガスと反応して、上記（ 5 ）式の右辺の物質群（水素化リチウム、マグネシウムアミド）に変化する。こうして、結果的に A 2 工程後には、水素放出能力を有する、水素化リチウムとマグネシウムアミドからなる水素貯蔵材料が得られる。

40

【 0 0 2 3 】

なお、上記（ 5 ）式の化学反応は、下記（ 6 ）～（ 8 ）式で表される複数の素反応から成り立っているものと考えられる。そのため、処理条件によっては、水素化リチウム、マグネシウムアミド以外の下記（ 6 ）～（ 8 ）式に示す中間反応生成物、例えば、リチウムアミド（原料ではなく、上記（ 4 ）式により生成したリチウムイミドが下記（ 8 ）式にしたがって水素ガスと反応することにより生成したもの）が含まれる場合がある。

【 0 0 2 4 】



50



次に、本発明に係る水素貯蔵材料の第2の製造方法について説明する。この第2の製造方法は、[B1]金属マグネシウム粉末とリチウムアミド粉末とを、不活性ガス雰囲気下、もしくは水素ガス雰囲気下、または不活性ガスと水素ガスとの混合ガス雰囲気下において混合する工程、[B2]前B1工程の混合処理により得られた試料を、不活性ガスが外気圧以上となるように充填された密閉容器に充填し、所定温度に加熱することにより、試料から発生する水素を用いて試料を水素化する工程、の2工程を有している。

【0025】

このB1工程は先に説明したA1工程と同じである。そのため、ここでの説明は省略する。B2工程は、B1工程で得られた試料を、外気圧以上に保持された不活性ガス雰囲気において加熱するものである。つまり、このB2工程は、上記(4)式の反応を進行させることによって生じる水素ガスを利用して、上記(5)式の左辺から右辺への反応を進行させるものである。

10

【0026】

この第2の製造方法では、上記(4)式により生成するリチウムイミドと窒化マグネシウムの全てを水素化リチウムとマグネシウムアミドに変化させることはできないが、一定の水素貯蔵率が確保された水素貯蔵材料を得ることができる。

【0027】

なお、前述したように、上記(5)式の化学反応は上記(6)～(8)式で表される複数の素反応から成り立っていると考えられるため、この第2の製造方法により得られる水素貯蔵材料では、後述する実施例に示すように、中間生成物であるマグネシウムイミド(MgNH)が生成していることが確認される。

20

【0028】

上述した水素貯蔵材料の第1、第2の製造方法においては、出発原料である金属マグネシウム粉末とリチウムアミド粉末に、水素吸放出能を高める触媒を添加してもよい。好適な触媒としては、B、C、Mn、Fe、Co、Ni、Pt、Pd、Rh、Na、Mg、K、Ir、Nb、Nd、La、Ca、V、Ti、Cr、Cu、Zn、Al、Si、Ru、Mo、Ta、Zr、HfおよびAgから選ばれた1種もしくは2種以上の化合物、または水素貯蔵合金が挙げられ、これらのうち特に好ましいものとしては、Nb、Nd、V、Ti、Crから選ばれた1種もしくは2種以上の塩化物、または酸化物、金属単体である。

30

【0029】

このような触媒の担持量は、金属マグネシウム粉末とリチウムアミド粉末の合計量に対して、0.1質量%以上20質量%以下とすることが好ましい。触媒担持量が0.1質量%未満の場合には、水素発生反応促進の効果が得られず、20質量%を超えると、反応物質どうしの水素の吸放出反応が阻害され、また単位質量あたりの水素放出率が目減りすることとなる。

【0030】

上記水素貯蔵材料の製造方法において、金属マグネシウム粉末とリチウムアミド粉末の混合比は、上記(4)式に示したモル比に限定されるものではなく、いずれか一方を過剰にしてもよい。具体的には、金属マグネシウムとリチウムアミドの比を1:2～1:4の範囲としてもよい。その場合、単位重量あたりの水素貯蔵率が極端に小さくならないように、また、水素放出温度が高くなりすぎないように、留意することが好ましい。

40

【実施例】

【0031】

(試料調製)

金属マグネシウム粉末(高純度化学社製、粒径:180μm以下、純度:99.9%)とリチウムアミド粉末(シグマ・アルドリッチ社製、純度99.5%)を、モル比がMg:LiNH₂=3:8となるように合計量1.3gを秤量し、これを高クロム鋼製のバルブ付ミル容器に、高クロム鋼製のボールとともに投入した。続いて、このミル容器内を真空排気した後、ミル容器内圧が1MPaとなるように高純度アルゴンガスを導入した。

50

【0032】

これを室温、大気雰囲気 に設置された遊星型ボールミル装置 (F r i t s c h社製, 型番: P - 5) を用いて、250rpmの回転数で2時間、ミリング処理した。このミリング処理終了後に、ミル容器を高純度アルゴングローブボックス中に移し、次いでミル容器内を真空排気し、再びアルゴンガスを充填してミル容器内圧をグローブボックス内圧と同等にしてミル容器を開き、粉碎混合された試料を取り出した。

【0033】

このようにして作製した試料 (以下「粉碎試料」という) のうち1.0gを内容積が30cm³の反応容器に移し、次いで反応容器内を真空排気しながら、200℃に加熱し、16時間保持した。この処理によって得られた試料を「比較例」とする。

10

【0034】

また、同様に作製した粉碎試料のうち1.0gを、内容積が30cm³で、1気圧 (= 0.1013MPa) の高純度アルゴンガスで満たされた反応容器に移し、この反応容器を密閉した。そして、反応容器を200℃に加熱し、16時間保持した。この加熱処理によって得られた試料を「実施例1」とする。

【0035】

また、同様に作製した粉碎試料のうち1.0gを内容積が30cm³の反応容器に移し、次いで反応容器内を真空排気した後、高純度水素ガスを、反応容器内圧が5MPaとなるように充填し、反応容器を密閉した。この反応容器を200℃に加熱し、16時間保持した。この加熱処理によって得られた試料を「実施例2」とする。

20

【0036】

また、同様に作製した粉碎試料のうち1.0gを内容積が30cm³の反応容器に移し、次いで反応容器内を真空排気した後、高純度水素ガスを、反応容器内圧が10MPaとなるように充填し、反応容器を密閉した。この反応容器を200℃に加熱し、16時間保持した。この加熱処理によって得られた試料を「実施例3」とする。

【0037】

(試料評価)

比較例および実施例1~3の各試料を、示差熱天秤装置 (S I I ナノテクノロジー社製、型番TG/DTA6200) を用いて、高純度アルゴンガス雰囲気下で400℃まで昇温し、その際の重量変化および吸発熱を調べた。また、比較例、実施例1, 3の各試料のIRスペクトルを赤外分光計 (日本分光社製、型番FT/IR6300) を用いて測定した。このとき、スペクトル同定用参照試料として、リチウムイミド、マグネシウムイミド、リチウムアミド、マグネシウムアミドについてもIRスペクトルを測定した。

30

【0038】

(試験結果)

比較例および実施例1~3の各試料の熱重量曲線 (TG曲線) を図1に、示差熱分析曲線 (DTA曲線) を図2にそれぞれ示す。また、図3および表1にIRスペクトルの測定結果を示す。

【0039】

比較例は、IRスペクトルから、リチウムイミドを含んでいることがわかる。このことから、比較例は上記(4)式の反応生成物であると判断され、TG曲線に現れている極僅かな重量減少は、リチウムイミドの窒化リチウムへの分解による水素ガスの発生に起因するものと考えられる。比較例は水素化処理がされていないために、水素貯蔵材料として用いるためには、さらに水素化処理を行う必要がある。

40

【0040】

実施例1は、IRスペクトルから、リチウムイミドとリチウムアミド、マグネシウムイミドを含んでいるものと判断される。そのため、実施例1には、上記(4)式の反応生成物と、上記(5)式の反応の素反応である上記(6)~(8)式の各反応生成物とが混在しているものと判断される。実施例1の重量減少は実施例2, 3よりも小さいが、加熱処理時に加圧水素ガス雰囲気 に保持する必要なく、一定の水素を吸蔵させることができる利

50

点がある。

【0041】

実施例3は、IRスペクトルから、リチウムアミドとマグネシウムアミドを含んでいる。そのため、実施例3は、上記(5)式の水素吸蔵反応が進んだ結果として得られた反応生成物と判断される。但し、上記(5)式の素反応である上記(6)~(8)式にしたがう中間生成物の1つであるリチウムアミドが確認されることから、上記(5)式の水素吸蔵反応が完全には終了していないと考えられる。実施例3のDTA曲線には230 近辺を頂点とする大きな吸熱ピークが認められ、このピークに起因する重量減少が170 近傍から始まっていることが確認された。また、400 までの重量減少は約10%あり、そのほとんどは上記(5)式で表される水素放出反応に起因すると考えられる。これらのことから、実施例3では、短い製造プロセスで高い水素貯蔵率を有する材料を作製することができることが確認された。

10

【0042】

なお、実施例2と実施例3のTG-DAT曲線は類似した形態を示しているので、実施例2は実施例3と実質的に同じ試料であると判断された。

【表1】

	Li_2NH	LiNH_2	MgNH	$\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$
比較例	○	×	×	×
実施例1	○	○	△	×
実施例3	×	○	×	○

20

○:明らかにピークが確認される

×:ピークが確認できない

△:ピークがあると判断される

【産業上の利用可能性】

【0043】

本発明は、例えば、水素と酸素を燃料として発電する燃料電池システムにおいて水素ガスを供給するための水素貯蔵材料に好適である。

30

【図面の簡単な説明】

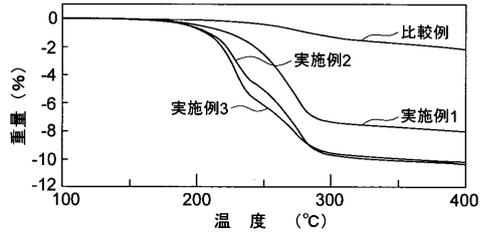
【0044】

【図1】比較例および実施例のTG曲線図。

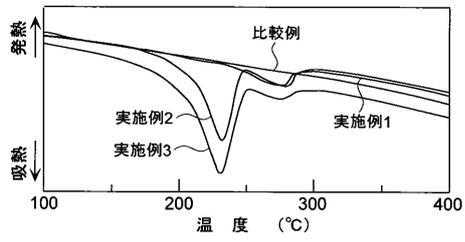
【図2】比較例および実施例のDTA曲線図。

【図3】比較例および実施例のIRスペクトル線図。

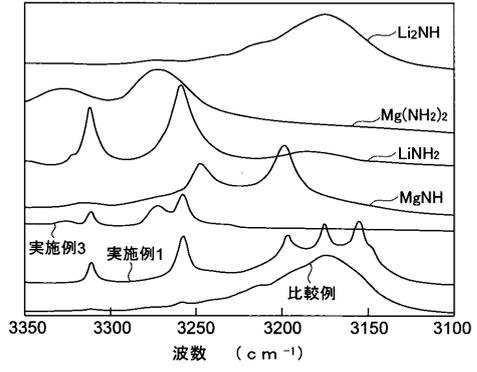
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

- (72)発明者 岡本 恵介
千葉県佐倉市大作二丁目4番2号 太平洋セメント株式会社 中央研究所内
- (72)発明者 窪川 豊之
千葉県佐倉市大作二丁目4番2号 太平洋セメント株式会社 中央研究所内

審査官 廣野 知子

- (56)参考文献 特開2006-305486(JP,A)
特開2005-095869(JP,A)
特開2006-008441(JP,A)
特開2005-279438(JP,A)
特表2002-522209(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|-------------|
| C01B | 3/00 |
| B01J | 20/00-20/04 |