

Introduction

可逆的に高密度の水素貯蔵が可能であることから、近年、錯体水素化物による水素貯蔵が注目されている。しかし、その脱水素化温度は実用温度に達していないのが現状である。本研究グループでは次式で表される $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ の水素化・脱水素化反応を明らかにした。



今回は、この脱水素化温度を低下させることを目的として、Li、Mgの混合窒化物にミリング処理を行い、その効果について検討した。

Results

水素化・脱水素化反応プロセス

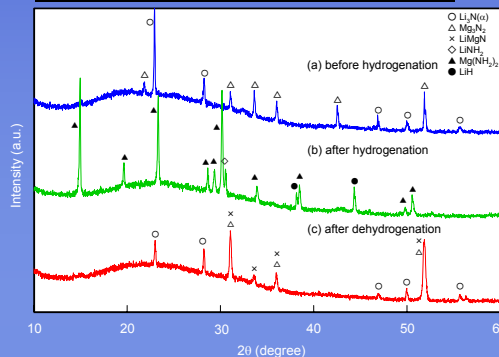


Fig. 1. Powder X-ray diffraction profiles of Li_3N -20at.% Mg_3N_2 (a) before hydrogenation, (b) after hydrogenation, (c) after dehydrogenation.

ミリング処理 (Ar 0.1 MPa, 400 rpm)

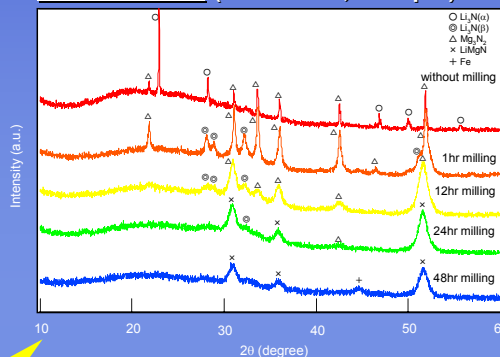


Fig. 2. Powder X-ray diffraction profiles of Li_3N -20at.% Mg_3N_2 ball-milled for various times in 0.1 MPa argon.

水素化 (H_2 35 MPa, 523 K, 4 hr)

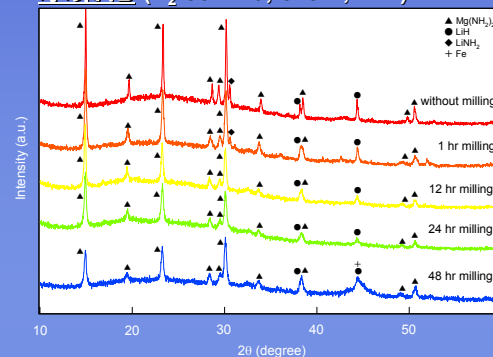


Fig. 4. Powder X-ray diffraction profiles of hydrogenated Li_3N -20at.% Mg_3N_2 ball-milled for various times in 0.1 MPa argon.

脱水素化 (Ar 0.1 MPa, 10 K/min)

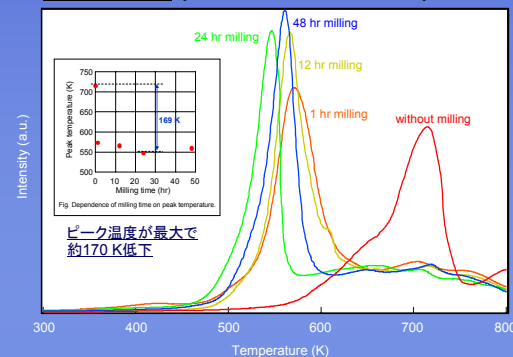


Fig. 6. Dehydrogenating reactions of hydrogenated Li_3N -20at.% Mg_3N_2 after ball milling and without ball milling.

触媒添加 (Ar 0.1 MPa, 10 K/min)

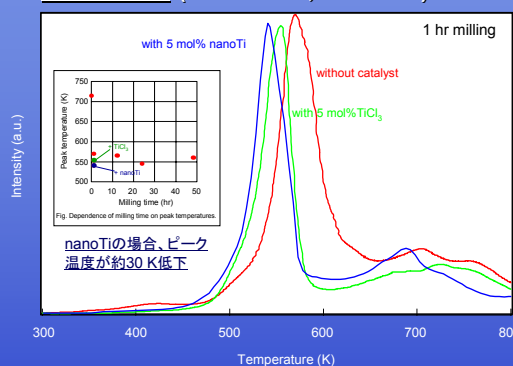


Fig. 7. Dehydrogenating reactions of hydrogenated Li_3N -20at.% Mg_3N_2 after ball milling for 1 hr together with 5 mol.% nanoTi or TiCl_3 as a catalyst.

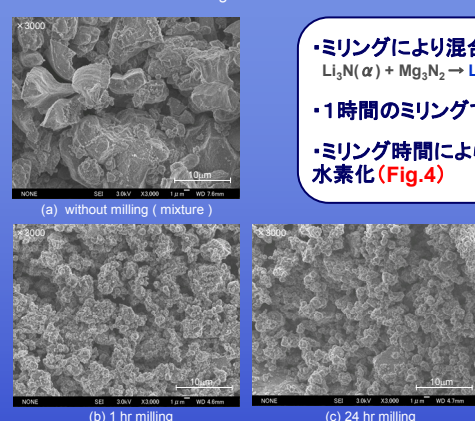
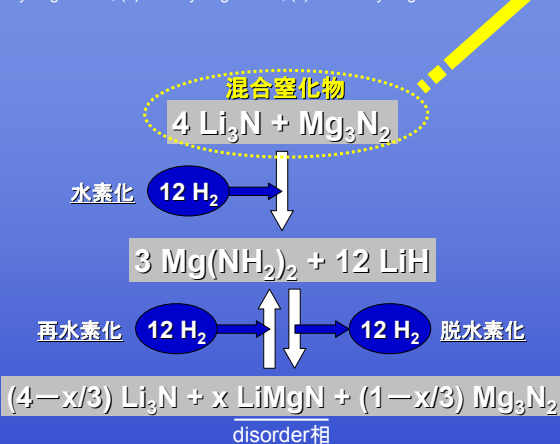


Fig. 3. SEM images of Li_3N -20at.% Mg_3N_2 (a) without milling, (b) with 1 hr milling, (c) with 24 hr milling at 3000-fold magnification.

- ・ミリングにより混合窒化物の相が変化 (Fig. 2)
 $\text{Li}_3\text{N}(\alpha) + \text{Mg}_3\text{N}_2 \rightarrow \text{Li}_3\text{N}(\beta) + \text{Mg}_3\text{N}_2 \rightarrow \text{LiMgN}(\text{disorder})$
- ・1時間のミリングで粒径が大幅に減少 (Fig. 3)
- ・ミリング時間によらず全て $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ と LiH に水素化 (Fig. 4)

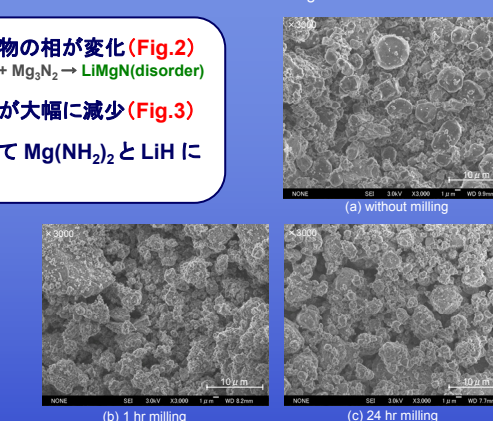


Fig. 5. SEM images of hydrogenated Li_3N -20at.% Mg_3N_2 (a) without milling, (b) with 1 hr milling, (c) with 24 hr milling at 3000-fold magnification.

Conclusion

- ・ミリング処理により混合窒化物の相は変化するが、水素化後は全て $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ と LiH が生成した。
- ・水素化前の混合窒化物にミリング処理、触媒添加を行うことにより、脱水素化温度を最大で約170 K低下させることができた。

References: (1) 北原ら 2004年日本金属学会春期大会, (2) Y.Nakamori et al. Appl. Phys. A (2004)

本研究の一部は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の「水素安全利用等基盤技術開発事業」プロジェクトのもと、豊田中央研究所との共同研究により行われた。

cation	valence	ionic radius	electro-negativity
Li	1+	0.074 nm	1.0
Mg	2+	0.072 nm	1.2

$\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$	LiNH_2
Tetragonal: $\bar{4}2$	
$a = 1.037 \text{ nm}$	$a = 0.5037 \text{ nm}$
$c = 2.015 \text{ nm}$	$c = 1.0278 \text{ nm}$

Fig. Atomic structures of $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ and LiNH_2