



# HOKKAIDO UNIVERSITY

|                  |                                                                                                                           |
|------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Title            | 車載用水素貯蔵材料を目指した軽金属アミド・イミド系複合物質研究の最前線                                                                                       |
| Author(s)        | 磯部, 繁人; 市川, 貴之; 藤井, 博信                                                                                                    |
| Citation         | 日本金属学会誌, 70(11), 865-869<br><a href="https://doi.org/10.2320/jinstmet.70.865">https://doi.org/10.2320/jinstmet.70.865</a> |
| Issue Date       | 2006-11                                                                                                                   |
| Doc URL          | <a href="https://hdl.handle.net/2115/76283">https://hdl.handle.net/2115/76283</a>                                         |
| Type             | journal article                                                                                                           |
| File Information | J. Jpn Inst. Met. Mater. 70(11) 865.pdf                                                                                   |



# 車載用水素貯蔵材料を目指した軽金属アミド・イミド系複合物質研究の最前線

磯部 繁人    市川 貴之    藤井 博信

広島大学先進機能物質研究センター

J. Japan Inst. Metals, Vol. 70, No. 11 (2006), pp. 865-869  
Special Issue on Development on Materials for Automobiles Use  
© 2006 The Japan Institute of Metals  
OVERVIEW

## Light Metal Amide/Imide Systems for On-Board Hydrogen Storage Materials

Shigehito Isobe, Takayuki Ichikawa and Hironobu Fujii

*Institute for Advanced Materials Research, Hiroshima University, Higashi-Hiroshima 739-8530*

We have investigated hydrogen storage materials composed of light elements such as  $\text{MgH}_2$ , Metal-N-H, Metal-C-H and Metal-B-H (Metal=Li, Na, Mg, Ca) for automobile applications. Particularly, our recent research results on H-storage properties of the metal-N-H system are reviewed in this paper. The mixture of LiH and  $\text{LiNH}_2$  catalyzed with titanium compound desorbed  $\sim 6 \text{ mass}\%$  of hydrogen in temperature ranges from 150 to 250°C under a He gas flow. However, the hydrogen desorption (H-desorption) temperature at  $P_{\text{H}_2} = 0.1 \text{ MPa}$  was 250°C which is too high for on-board applications. We investigated the H-desorption mechanism in the reaction from  $\text{LiH} + \text{LiNH}_2$  to  $\text{Li}_2\text{NH} + \text{H}_2$  by Thermal Desorption Mass Spectroscopy (TDMS) and Fourier Transform Infrared (FT-IR) analyses for the products replaced by LiD or  $\text{LiND}_2$  for LiH or  $\text{LiNH}_2$ , respectively. The results indicated that the H-desorption reaction progresses through two-step elementary reactions mediated by ammonia. On the basis of the ammonia mediated model, we successfully designed a new Li-Mg-N-H system composed of 8LiH and  $3\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ . The mechanically milled composite desorbed  $\sim 7 \text{ mass}\%$   $\text{H}_2$  in range from 120 to 200°C and the H-desorption pressure was higher than 5 MPa at 200°C, being suitable for on-board applications. Moreover, for understanding the role of titanium compounds as catalysts, the chemical state of the titanium compounds doped in the mixture was examined by X-ray Absorption Near-Edge Structure (XANES) and Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) measurements.

(Received May 23, 2006; Accepted August 7, 2006)

**Keywords:** hydrogen storage, amide, imide, ball milling, mechanism, catalyst

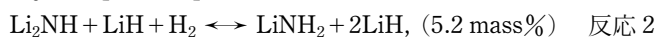
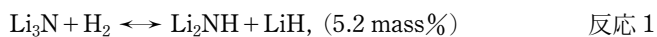
## 1. はじめに

燃料電池車の普及へ向け、多岐に亘る分野で「材料開発」が活発に進められている。本稿は、それらの分野の一つである車載用水素貯蔵材料について論じる。新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の掲げる 2007 年度の水素貯蔵材料に関する目標は、①水素吸蔵量：5.5 質量% (150°C 以下)、②耐久性：90% (対初期容量, 2000 回使用後)である。一方、定置用では、①水素吸蔵量：3 質量% (100°C 以下)、②耐久性：90% (対初期容量, 5000 回使用後)である<sup>1)</sup>。比較すると、車載用ではより高い水素吸蔵量が必要とされている。勿論、車載用をターゲットとした場合、質量あたりの水素密度だけでなく体積密度についても、よりコンパクトな材料が求められる。従来の合金系水素貯蔵材料では、体積密度の点では液体水素以上にコンパクトに貯蔵できることから車載用の条件を満たしているが、重量密度の点では要請を満足していない。すなわち、 $\text{LaNi}_5$  などの典型的水素吸蔵合金では、母体金属合金自身の質量がそもそも大きすぎるということが、その原因として考えられる。このような背

景から、最近の水素貯蔵材料開発の世界的なトレンドは、軽元素で構成される材料に向けられている。特に、ナトリウムアラネート  $\text{NaAlH}_4$ 、リチウムを含むアミド・イミド系やリチウムボロハイドライド  $\text{LiBH}_4$  等の無機錯体系水素貯蔵材料が、開発対象として取り上げられ、国際的に熾烈な開発競争が繰り広げられている<sup>2)</sup>。本稿では、その無機錯体系材料の中でも、実用化に向けて最有力候補の一つであるアミド・イミド系について、我々のこれまでの研究経過を報告する。

## 2. アミド・イミド系水素貯蔵材料

アミド・イミド系水素貯蔵材料の開発は、シンガポール大学の Chen らによる 2002 年の報告に端を発する<sup>3)</sup>。それは、 $\text{Li}_3\text{N}$  (窒化リチウム) の可逆的な水素吸蔵放出特性に関する報告であった。 $\text{Li}_3\text{N}$  は以下に記した二段階の水素化・脱水素化反応によって 10.4 mass% という大量の水素を可逆的に吸蔵・放出しうる。



この反応はすでに、1911 年、Ruff および Goerges によって

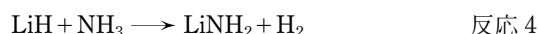
発見されていたが<sup>4)</sup>, Chen らの報告は, この系を改めて水素貯蔵材料として認識し, 貯蔵特性を詳細に研究したという点で非常に大きな役割を担い, 実際, 世界中の研究者から注目される系となった. この系の特徴は, イオン結晶である LiH (水素化リチウム) と  $\text{LiNH}_2$  (リチウムアミド) あるいは  $\text{Li}_2\text{NH}$  (リチウムイミド) との固相と固相の相互作用に伴う水素放出反応であり, 元素としてリチウム (Li), 窒素 (N) および水素 (H) を含むため, 現在 Li-N-H 系と称されている. この水素放出の反応熱は, 反応 1, 2 において, 各構成化合物の生成エンタルピーの文献値から, それぞれ  $\Delta H = 148, 44.5 \text{ kJ/mol H}_2$  であると評価されてきた. 水素貯蔵材料は, 優れた水素吸蔵放出特性を得るために, ある熱力学的な要請を満足しなくてはならない. すなわち, 水素放出圧力と温度の関係として  $150^\circ\text{C}$  以下の温度で数気圧以上の水素放出圧を得るためには, 反応熱が  $\Delta H = 25 \sim 45 \text{ kJ/mol H}_2$  程度であることを必要とする. 但し, この要請は, 反応時のエントロピー変化が  $\Delta S = 100 \sim 130 \text{ J/K} \cdot \text{mol H}_2$  程度であると仮定していることを付記しておく<sup>5)</sup>. ともかく, 反応 1 を水素貯蔵材料として用いることは原理的に不適切であると判断される. そこで, 筆者らは, ほぼ車載用水素貯蔵材料として要請を満たすと期待し, 反応 2 に注目し研究を進めた. 白色粉末の  $\text{LiNH}_2$  と LiH を出発物質として, 様々な触媒をボールミリング法によって少量添加し水素貯蔵特性を評価した. その結果,  $\text{TiCl}_3$  を触媒として少量添加することによって, 水素放出反応が著しく改善され, 不活性ガス流中で  $150 \sim 250^\circ\text{C}$  の温度において, 約 6 質量% の水素が放出可能なことを報告している<sup>6)</sup>. しかし, 1 気圧程度の水素放出圧を得るためには,  $250^\circ\text{C}$  程度の高温を必要とすることも明らかとなり, 実用化に向けては熱力学的な不安定化が必要であった.

### 3. 反応メカニズムの把握

上述した様に, この系の特徴の一つとして, 水素吸蔵状態が二種類の固相からなるということが挙げられる. すなわち, 二種類のイオン結晶が融解無しに反応して水素を放出するのであろうか. 筆者らは, 多様な実験手法を用いて水素放出反応メカニズムの把握に努めた. 後述するが, この系の反応

メカニズムの理解がその後の材料設計指針へ繋がり進展が遂げられているのである.

まず, 水素吸蔵状態を成す二種類のイオン結晶についてそれぞれの熱反応特性を調査した.  $\text{LiNH}_2$  は昇温に伴いアンモニアを放出する. 一方, LiH は単独では  $500^\circ\text{C}$  まで昇温しても熱分解等は一切見られない. しかし, LiH は典型的なイオン結晶であり, 極性分子との相互作用が強く室温でさえ加水分解される特性を併せ持つ. アンモニアは水よりも極性の強い分子である. そこで, LiH とアンモニアの反応性を調査した. Fig. 1 に実験模式図を示す.  $\text{LiNH}_2$  の上に LiH をのせ, 昇温脱離ガス分析実験を行った. Fig. 2 に結果を示す. 上図は  $\text{LiNH}_2$  の単独分解によるアンモニア放出プロファイルである. 下図は,  $\text{LiNH}_2$  の上に LiH をのせた結果で,  $\text{LiNH}_2$  から放出されたアンモニアが LiH と反応し水素が放出されたと判断され, 確かに LiH はアンモニアと反応していることがわかった. つまり, 次の二つの反応が実在していることが確認された<sup>7)</sup>.



反応 3 と 4 を足し合すると丁度,

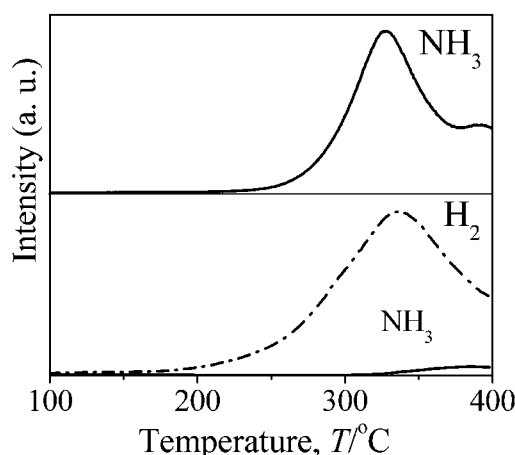


Fig. 2  $\text{H}_2$  (mass no. = 2) and  $\text{NH}_3$  (mass no. = 17) desorption spectra from  $\text{LiNH}_2$  (upper) and LiH on  $\text{LiNH}_2$  (bottom), which were detected by the TDMS equipment at a heating rate of  $5^\circ\text{C/min}$  under a helium flow.

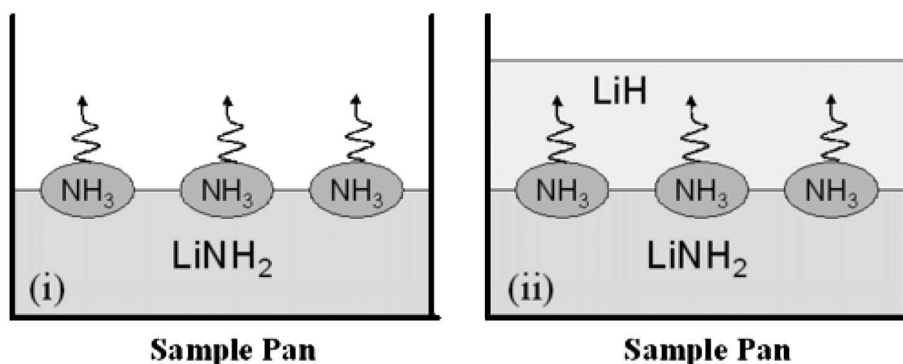
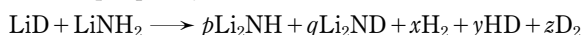


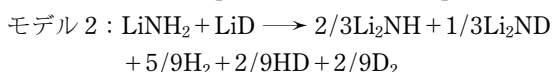
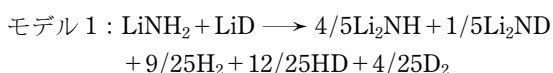
Fig. 1 Schematic diagram for sample arrangements of (i)  $\text{LiNH}_2$  alone, and (ii) a two-layered sample with LiH on  $\text{LiNH}_2$  used for TDMS analysis, both of which were put in the sample pan. Here,  $\text{NH}_3$  is emitted by decomposition of  $\text{LiNH}_2$  to  $\text{Li}_2\text{NH}$ .

となる．すなわち，この二つの固相(LiH, LiNH<sub>2</sub>)が反応して水素を放出する反応 5 のメカニズムは，反応 3, 4 の存在によって進行すると示唆された．鍵を担っているのはアンモニアである．筆者らは，アンモニアが仲介役として反応 3 と 4 を繋ぎ，反応 5 が進行していると考え，次に重水素を用いた実証実験を行った．

具体的には，以下に示す LiD と LiNH<sub>2</sub> の水素同位体ガス放出反応の結果，生成される気相および固相の組成比の検証，つまり  $p:q, x:y:z$  の比を求める実験である．



反応プロセス機構として幾つかのモデルが提案できる．筆者らが考える「アンモニア仲介反応メカニズム」を前提にする三つのモデルが可能性として挙げられる．以下に，それらモデルに従った場合の反応後の生成物を，反応式として列記しておく．

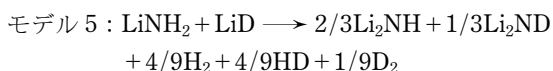


モデル 1 と 2, 3 の違いは反応 4 における水素の選択性の有無である．つまり，水素放出反応前に，水素原子がどの分子に所属していたかにより水素同位体放出ガス H<sub>2</sub>, HD, D<sub>2</sub> の分布に差異を示す場合(選択性がある)を意味している．反応 4 の LiH を LiD に置き換えたとき，反応後に D は選択性なく等確率にアミドと放出ガスへ分配されるというケースがモデル 1 であり，モデル 2 はアミドへ，モデル 3 は放出ガスへと選択的に D が分配される反応が起きる場合に相当する．

一方，シンガポール大学の Chen らは，この系の水素放出メカニズムとして，二つの固相同士が直接反応して水素を放出するというモデルを提唱している．つまり，「負に分極した LiH の H<sup>-δ</sup> と，正に分極した LiNH<sub>2</sub> の H<sup>+δ</sup> が相互作用し H<sub>2</sub> として放出される」と考えられている．このメカニズムによると LiD と LiNH<sub>2</sub> の水素放出反応では HD が選択的に放出されると予想される．これがモデル 4 に相当する．



さらに，「完全均一系として，固相同士が両界面で衝突して，仮想的 LiNH<sub>2</sub>/LiD 分子を形成した後，選択性なくランダムに水素同位体ガスが放出される」というメカニズムをモデル 5 とする．この場合は，



と記述できる．

ここまでは，あくまで理想的な混合状態を想定している．しかし，実際には，(1)ミリング時において，それぞれの固相に所属していた水素同位体 H, D が機械的混合処理によって混ざり合ってしまうことや，(2) TiCl<sub>3</sub> の触媒作用によって水素同位体ガス放出時に，H と D 原子がスクランブルしてしまうことが考えられる．これらの内，(1)については，実際に 2 時間 LiD と LiNH<sub>2</sub> をボールミルした後，赤外吸収実験によって，LiNH<sub>2</sub> の N-H 結合モードに対応する吸収スペクトル以外に LiND<sub>2</sub> の結合モードは観測されなかったことか

ら，水素同位体混成は起こっていないことを確認した．(2)については，水素放出反応後の生成物である Li<sub>2</sub>NH と Li<sub>2</sub>ND が，スクランブル効果にほとんど影響されないと考えられるため，検証が可能である．

次に，実験結果に話題を移す．水素同位体ガス放出後の生成物である Li<sub>2</sub>NH と Li<sub>2</sub>ND の比はフーリエ変換赤外吸収分光分析(Fig. 3)，放出ガス H<sub>2</sub>, HD, D<sub>2</sub> の比は昇温に伴う脱離ガス質量数分析(Fig. 4)によって決定した．フーリエ変換赤外吸収分光分析結果は，Li<sub>2</sub>NH と Li<sub>2</sub>ND の比は，ほぼ 3.8 : 1 の値を得た．また，LiH+LiND<sub>2</sub> の複合化試料に対しては，Li<sub>2</sub>NH と Li<sub>2</sub>ND の比は，ほぼ 1 : 3.9 の値を得た．これらの比は，モデル 1 から予想される比に近い．一方，Fig. 4 より，水素同位体ガス放出曲線の面積より評価した H<sub>2</sub>, HD, D<sub>2</sub> ガスの存在比は，9 : 13.1 : 2.9 であった．これらの比は，モデル 1 から予測される比 9 : 12 : 4 に近い．実験結果は，HD の比率がモデル予想値より若干高い．これは，おそらく若干のスクランブル効果が存在していることを示唆している．以上，いずれの実験結果もモデル 1 を支持していた．これらの結果より，LiH+LiNH<sub>2</sub> の水素放出メカニズム

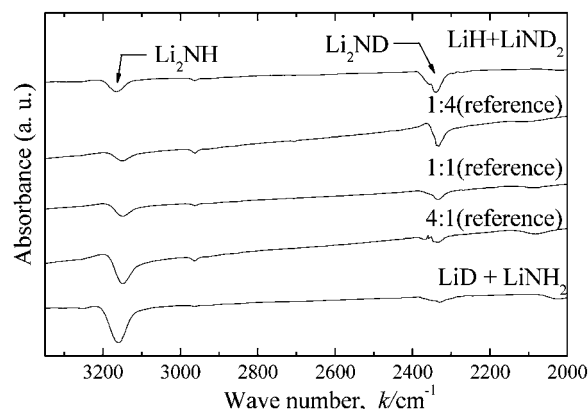


Fig. 3 FT-IR spectra for the ball milled mixtures of LiD+LiNH<sub>2</sub> and LiH+LiND<sub>2</sub> after gas desorption. In this figure, FT-IR spectra for the samples with the Li<sub>2</sub>NH/Li<sub>2</sub>ND ratios of 4 : 1, 1 : 1, and 1 : 4 are also shown as references.

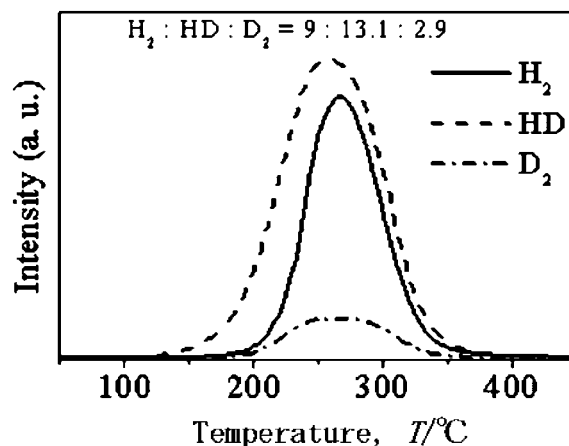
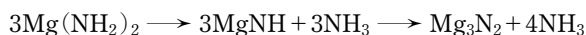


Fig. 4 H<sub>2</sub> (mass no.=2), HD (mass no.=3) and D<sub>2</sub> (mass no.=4) desorption spectra from the ball-milled mixtures of LiD+LiNH<sub>2</sub> measured at a heating rate of 20°C/min under a helium gas flow.

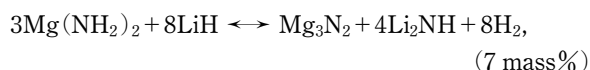
は、アンモニアを仲介とする二つの素反応によって進行することが実証された<sup>8)</sup>。

さて、前章において、Li-N-H 系材料は、水素放出に伴うエンタルピー変化が車載用としては大きすぎ、Li アミド・イミド系の水素放出反応をより不安定化しなくてはならないことを述べてきた。ここでは、その不安定化のための材料設計についてアンモニア仲介モデルをもとに考察する。

前述のように、LiH はアンモニアと極めて容易に反応し水素を放出する。つまり、水素放出反応の安定化には、より低温でアンモニアを放出するアミド系と LiH との複合化が重要であるとの考えにたどり着く。熱力学的に  $\text{LiNH}_2$  より不安定であるアミドとしては、元素の示す電気陰性度の値より、マグネシウム  $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$  が最有力候補として挙げられる。実際、 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$  を作製し、その熱分解反応を調査したところ、確かに  $\text{LiNH}_2$  より低温で分解し、容易に窒化物相まで到達する結果を示した。アンモニアは次のような二段階の反応によって放出される。



前述のとおり、この二段階目の反応まで比較的低温で進行するので、全てのアンモニアを水素放出に利用する立場から、反応式



を設計した。この  $3\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ - $8\text{LiH}$  複合化材料を、水素雰囲気中で 2 時間ボールミリングすることによって創製した。得られた水素放出曲線を Fig. 5 に示す。この材料の水素放出曲線は  $190^\circ\text{C}$  にピークをとり、 $250^\circ\text{C}$  で全ての水素を放出している。なお、約  $250^\circ\text{C}$  に観測される比較的小さいピークは主に  $\text{MgNH} + \text{LiH}$  による水素放出に起因するものと考えられる。また、全放出水素量は、理論的に期待さ

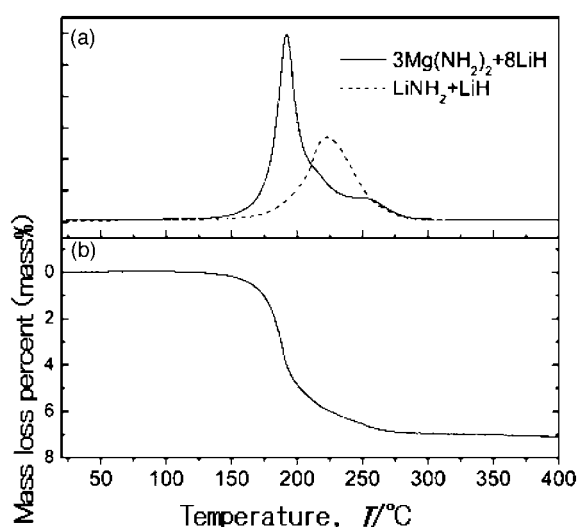


Fig. 5 (a)  $\text{H}_2$  (mass no.=2) desorption spectrum and (b) mass loss percent measured by thermogravimetry (TG) for the mixture of  $3\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$  and  $8\text{LiH}$ . Both measurements were performed at a  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  heating rate in the heating process up to  $400^\circ\text{C}$  under a helium gas flow. Here,  $\text{H}_2$  (mass no.=2) desorption spectrum for the 1 : 1 mixture of  $\text{LiNH}_2$  and  $\text{LiH}$  with a small amount (1 mol%) of  $\text{TiCl}_3$  is also shown with the dotted line.

れる約 7 質量%に達する。更に、この系の水素放出圧力は比較的高く、車載用としての要請をほぼ満足するポテンシャルを有していることが明らかにされた<sup>9)</sup>。現時点では、車載用としてもっとも実用化に近い材料であると注目されている。

#### 4. 触媒機構の正体

この系は、軽元素で構成されている為、重量あたりの水素含有量が多い。反面、反応時に水素以外の原子・分子・イオンの拡散を伴うために、水素吸蔵放出反応速度が遅い。そこで、反応速度改善を目的として触媒処理が施される。実際、Li-N-H 系材料において、Ti 系触媒をメカニカルミリング法により混合処理した試料の水素放出特性は劇的に改善された。Fig. 6 に各種化学状態やサイズの異なる Ti 系触媒を担持した試料の水素放出プロファイルを示す ( $\text{TiO}_2^{\text{micro}}$ ,  $\text{Ti}^{\text{micro}}$ : マイクロ粒子,  $\text{TiO}_2^{\text{ano}}$ ,  $\text{Ti}^{\text{nano}}$ : ナノ粒子)。同じ物質を添加しても粒径によって触媒作用は大きく異なる。水素放出特性が改善された(右列)試料中の Ti の化学状態は、水素放出特性が改善されなかった(左列)試料中のそれとはどのような違いがあるのだろうか。これらの試料への触媒添加物はミリング処理によりナノスケール分散していることや、触媒の性質上添加量が微量であることから、研究室レベルの X 線回折測定から分散状況や化学状態に関する情報を得ることは困難である。しかし、触媒の効果を最大限利用し、より高性能な材料を設計するには、触媒機構を理解することが非常に重要である。そこで、触媒機構解明の第一歩として添加物の化学状態同定を実現するため、SPRING-8<sup>10)</sup> での高輝度放射光により、X 線吸収分光法で Li-N-H 系水素貯蔵材料中の触媒添加物の化学状態分析を行った。

Fig. 7 に  $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{TiO}_2^{\text{ano}}$ ,  $\text{Ti}^{\text{nano}}$ ,  $\text{Ti}^{\text{micro}}$  および  $\text{TiO}_2^{\text{micro}}$  をそれぞれ添加した Li-N-H 系複合化試料、参照として  $\text{TiH}_2$ ,  $\text{TiO}_2^{\text{micro}}$  それぞれ単独の X 線吸収端構造 (X-ray Absorption Near Edge Structure; XANES) プロファイルを示す。触媒作用を示さなかった  $\text{Ti}^{\text{micro}}$  添加、および  $\text{TiO}_2^{\text{micro}}$  添加の試料は、それぞれ参照用試料  $\text{TiH}_2$  および  $\text{TiO}_2^{\text{micro}}$  のプロファイ

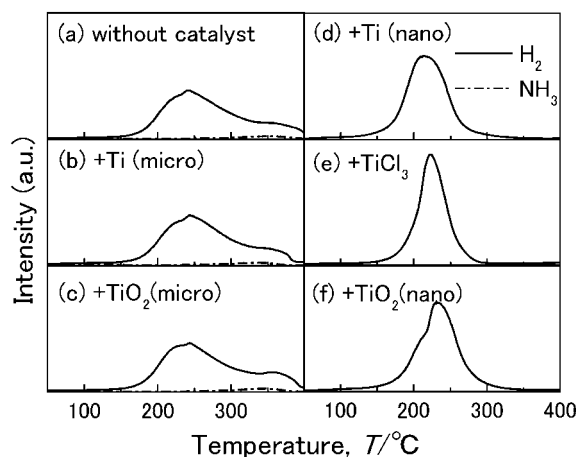


Fig. 6 TDMS profiles for hydrogen and ammonia gas from mixtures of  $\text{LiH}$  and  $\text{LiNH}_2$  with and without additives: (a) without additive, With additive of (b)  $\text{Ti}^{\text{micro}}$ , (c)  $\text{TiO}_2^{\text{micro}}$ , (d)  $\text{Ti}^{\text{nano}}$ , (e)  $\text{TiCl}_3$  and (f)  $\text{TiO}_2^{\text{ano}}$ , heating rate  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ .

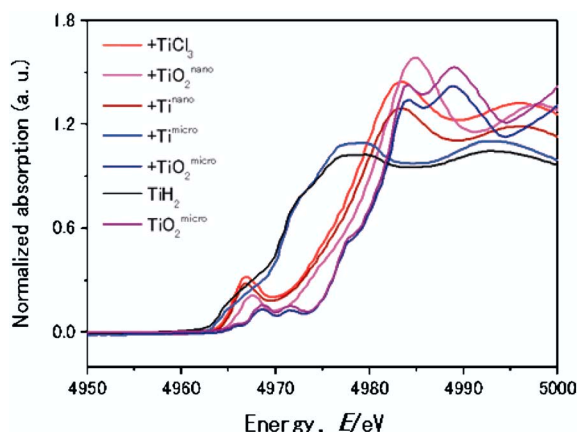


Fig. 7 XANES profiles of the LiH + LiNH<sub>2</sub> catalyzed by several kinds of titanium compounds.

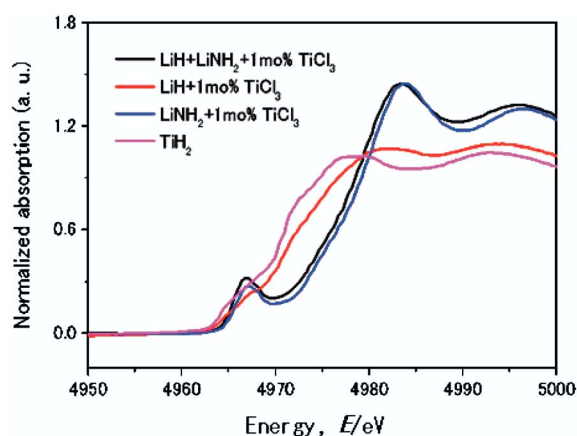


Fig. 8 XANES profiles of ball-milled LiH + LiNH<sub>2</sub>, LiH and LiNH<sub>2</sub> with TiCl<sub>3</sub>. XANES profiles of TiH<sub>2</sub> is also shown as a reference.

ルと類似している。これは、ミリング時に添加した Ti<sup>micro</sup> が使用したミリング容器内の水素によって水素化され、TiH<sub>2</sub> に変態したことによると考えられる。一方、触媒作用を示した TiCl<sub>3</sub> 添加、TiO<sub>2</sub><sup>nano</sup> 添加および Ti<sup>nano</sup> 添加の試料においては、添加した物質のサイズや化学状態が異なるにも拘らずほぼ同じ XANES プロファイルが観測されている点は極めて興味深い。このことから、ミリング処理後の触媒作用の有無とそのときの Ti の化学状態に何らかの相関があることを示唆している。しかし、現時点ではその同定には至っていない。Fig. 8 に、LiH と LiNH<sub>2</sub> に 1 mol% の TiCl<sub>3</sub> を添加した複合化試料とそれぞれ単独に 1 mol% の TiCl<sub>3</sub> を添加した試料の XANES プロファイルを示す。LiH と LiNH<sub>2</sub> に 1 mol% の TiCl<sub>3</sub> を添加した複合化試料の XANES プロファイルは、LiNH<sub>2</sub> 単独に添加した試料のそれとほぼ同じである。一方、LiH 単独に添加された TiCl<sub>3</sub> は TiH<sub>2</sub> に近い化学状態へ還元されるという結果が得られている。つまり、触媒作用を有する Ti は LiNH<sub>2</sub> とのミリング処理により生成されているということが明らかとなった。

XANES スペクトルでは触媒作用を有する各種 Ti (Ti<sup>nano</sup>, TiCl<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub><sup>nano</sup>) が非常に類似しているという結果が得られたが、一方で、広域 X 線吸収微細構造 (Extended X-ray Ab-

sorption Fine Structure; EXAFS) スペクトルから得られた局所構造に関する情報からは、触媒作用の有無と顕著な相関を確認することはできなかった。つまり、触媒作用とより強い相関が見られたのは、触媒の局所構造より電子状態であった。

Ti-K 吸収端は、占拠された 1s 軌道から空の軌道である 4p 軌道への遷移を観測しており、XANES スペクトルの形状は 4p 軌道の担う状態密度を強く反映している。今回は、その状態密度と触媒作用に相関が見られる結果となった。つまり、フェルミ面直上に 4p 軌道の担う大きな状態密度の存在が触媒作用と相関していることを示唆している。局所構造が異なっているにもかかわらず、類似した 4p の状態密度を形成していれば触媒作用を発揮するという結果は非常に興味深い。実際に触媒作用を担うのは、触媒物質のフェルミ面近傍の電子、おそらくは、大きな電子雲をもつ Ti の外殻電子 (3d) のフェルミ面近傍の励起が重要であると考えられる。このため、今後は 3d の電子状態を直接捉える実験が必須であろう。

## 5. おわりに

自動車搭載用水素貯蔵材料の実用化に向けて、国内のみならず海外においても、非常に活発な研究開発が繰り広げられている。それらの中で、最有力候補と考えられるアミド・イミド系材料の最新研究動向を、開発進展の経緯に重きを置いて述べた。Li-N-H 系材料の反応メカニズムを理解することで、より高性能な Li-Mg-N-H 系材料を設計するに至った。また、触媒機構の本質を Li-N-H 系をモデルとして理解し、今後のアミド・イミド系の進展に結び付けていく。さらに、より高容量な水素貯蔵材料の開発を目指した Metal-B-H 系や Metal-C-H 系材料の開発研究が加速していくであろうことが予測される。開発の着実な発展には、基礎からの理解が非常に重要であることはもはや言うまでもない。加えて、材料開発では研究の舵取りに細心の注意を払い、最善の航路をとる気構えが肝要であろう。

本研究の一部は NEDO「水素安全利用等基盤技術開発」プロジェクトの再委託を受けて行われた。感謝の意を示す。

## 文 献

- 1) <http://www.nedo.go.jp/>
- 2) M. Fichtner: Adv. Eng. Mat. **7** (2005) 443-455.
- 3) P. Chen, Z. Ziong, J. Luo, J. Lin and K. L. Tan: Nature **420** (2002) 302-304.
- 4) O. Ruff and H. Goeres: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44** (1910) 502-506.
- 5) Y. Fukai, K. Tanaka and H. Uchida: *Suisotokinzo*. (Uchida Rokakuho, 2002) pp. 153-175.
- 6) T. Ichikawa, S. Isobe, N. Hanada and H. Fujii: J. Alloys Comp. **365** (2004) 271-276.
- 7) T. Ichikawa, N. Hanada, S. Isobe, H. Leng and H. Fujii: J. Phys. Chem. B **108** (2004) 7887-7892.
- 8) S. Isobe, T. Ichikawa, S. Hino and H. Fujii: J. Phys. Chem. B **109** (2005) 14855-14858.
- 9) T. Ichikawa, K. Tokoyoda, H. Leng and H. Fujii: J. Alloys Comp. **400** (2005) 245-248.
- 10) <http://www.spring8.or.jp/>