

博士論文

Mg 基水素貯蔵材料の水素吸蔵・放出挙動

2012 年 1 月

龍谷大学大学院 理工学研究科

博士後期課程 物質化学専攻

T09D002 山崎 夏輝

博士論文 要旨

水素エネルギーは、次世代のクリーンなエネルギーとして注目されている。しかしながら、爆発性の高い気体であるため貯蔵が困難であるという欠点を有する。そのため、水素を固体状態で貯蔵することができる水素貯蔵材料が研究されている。その中でも、Mg は低コスト、低密度そして高い理論水素吸蔵量 (7.6wt%) を有することから水素貯蔵材料として非常に有望である。しかし、MgH₂ は熱力学的に非常に安定 ($\Delta H = -76$ kJ/mol) であり、水素の解離温度は非常に高い。そのため、繰り返し水素吸蔵・放出を行うために、0.1MPa の水素圧下で 300°C 以上の温度を必要とする。これまでに、Mg に Ni を合金化することで水素吸蔵・放出速度の向上が行われているが、従来用いられているアーク溶解法やボールミル法では、それぞれ単相の Mg₂Ni を得ることが困難、長時間の合成時間が必要といった欠点を有する。一方、MgH₂ においてはボールミルを用いた微細化が試みられているが、水素吸蔵・放出速度の向上には長時間の機械的粉砕 (Mechanical Grinding: MG) 処理が必要である。また、金属酸化物の添加による速度の向上も検討されているが、酸化物の添加が水素放出速度に与える効果はよく理解されていない。本研究では、誘導場活性化合成 (Induction Field Activated Synthesis: IFAS) 法を用いた単相の Mg₂Ni の作製と、MgH₂ の高エネルギーボールミルを用いた MG 処理による水素吸蔵・放出速度の向上および金属酸化物や Ni の添加効果について調べた。

IFAS 法を用いた単相の Mg₂Ni 合金の作製と、その水素吸蔵・放出挙動について調べた。IFAS 法により、到達温度 800°C で作製した試料において、ほぼ単相の Mg₂Ni を得ることが出来た。また、このときに要した熱処理時間はわずか 1 分間であった。この試料の最大水素吸蔵量を測定した結果、最大水素吸蔵量は 3.5wt% であり、Mg₂Ni の理論水素吸蔵量 (3.6wt%) とほぼ同等の値を示した。また、示差走査熱分析装置 (Differential Scanning Calorimetry: DSC) を用いて水素吸蔵・放出のサイクルを 20 回行ったが、水素吸蔵・放出量は低下しなかった。

MgH₂ に Al₂O₃ を添加し、ギア駆動式遊星型ボールミルを用いて MG 処理することで水素吸蔵・放出速度の向上を試みるとともに、Al₂O₃ が水素放出挙動に与える影響について調べた。粉末 X 線回折測定の結果から、Holder-Wagner 式を用

いて結晶子サイズを算出した結果、 MgH_2 と Al_2O_3 を別々に MG 処理して混合した試料 ($\text{MG-MgH}_2+\text{MG-Al}_2\text{O}_3$) より、 Al_2O_3 と一緒に MG 処理した試料 ($\text{MG-MgH}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) の結晶子サイズの方が小さいことが分かった。この結果から、 Al_2O_3 は粉砕助剤として働いていることが示唆された。次に、各試料の 250°C における水素放出速度の測定を行った。その結果、 $\text{MG-MgH}_2+\text{MG-Al}_2\text{O}_3$ は水素を放出しなかったのに対し、 $\text{MG-MgH}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ は測定時間 120 分で 3.0wt% 以上の水素を放出した。また、DSC を用いて水素放出開始温度を測定した結果、 $\text{MG-MgH}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ は $\text{MG-MgH}_2+\text{MG-Al}_2\text{O}_3$ よりも 140°C 低い 220°C で水素の放出が観測された。これらの結果から、 Al_2O_3 と一緒に MG 処理することで MgH_2 の水素放出速度が向上することが分かった。以上の結果から、 Al_2O_3 が粉砕助剤として作用することによる表面積の増加が、 MgH_2 の水素放出速度の促進に寄与していると考えられる。そこで、各試料の水素ガス吸着量を測定し、Langmuir 式から飽和水素吸着量を算出した。その結果、 $\text{MG-MgH}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ は $\text{MG-MgH}_2+\text{MG-Al}_2\text{O}_3$ よりも飽和水素吸着量が多かった。この結果から、 MgH_2 と Al_2O_3 を一緒に MG 処理することで、水素の吸着および再結合サイトをより多く形成することが分かった。

Al_2O_3 の添加効果を調べるために、Mg 粒子表面における Mg-H 結合の解離、そしてその後に起こる水素原子の再結合を律速段階と仮定した表面反応モデルを用いて算出した反応速度定数から、Arrhenius 式を用いて水素放出反応の活性化エネルギーを算出した。その結果、 $\text{MG-MgH}_2+\text{MG-Al}_2\text{O}_3$ の水素放出反応の活性化エネルギーが 130 kJ/mol であったのに対し、 $\text{MG-MgH}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ の水素放出反応の活性化エネルギーは 80 kJ/mol であり、 $\text{MG-MgH}_2+\text{MG-Al}_2\text{O}_3$ と比較して 38% 低くなった。一方、 MgH_2 は $\text{Mg}^{+1.911} \text{ H}^{0.262}$ と表記できることが知られていることから、より小さな粒子の表面において、 Al^{3+} は MgH_2 の脱水素化に対して触媒として作用すると考えられる。以上の結果から、 MgH_2 と Al_2O_3 を一緒に MG 処理することで、水素の吸着と再結合に対して活性なサイトをより多く形成すること、そしてその結果として水素放出反応の活性化エネルギーを低下させるため、 MgH_2 の水素放出速度が向上することが分かった。

他の金属酸化物(TiO_2 , ZrO_2 , Cr_2O_3)においても、 Al_2O_3 を添加した場合と同様に水素吸蔵・放出速度が向上するかを調べた。各試料の 250°C における水素放出曲

線および DSC 曲線測定結果から、すべての試料において Al_2O_3 を添加した試料より水素放出速度が速いことが分かった。また、水素吸蔵速度も同様に速くなることが分かった。各金属酸化物の触媒効果を調べるために、表面反応モデルを用いて反応速度定数を算出し、Arrhenius 式を用いて脱水素化反応の活性化エネルギーを算出した。その結果、 Al_2O_3 を添加した試料は 80kJ/mol であったのに対し、すべての試料で $66\text{-}70\text{kJ/mol}$ と低いことが分かった。遷移金属酸化物は、粒子表面において多くの酸素欠陥を有することから、金属イオンと水素原子の間により強い相互作用が生じていると考えられる。これによって MgH_2 の水素放出反応の活性化エネルギーが低下し、水素放出速度が向上したと考えられる。

$\text{MgH}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ に Ni を添加することで更なる水素吸蔵・放出速度の向上を試みるとともに、Ni の添加効果について検討した。 $\text{MgH}_2\text{-Ni/Al}_2\text{O}_3$ 複合材は、含浸法を用いて $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ 複合材を作製し、その後 MgH_2 と一緒に MG 処理することで作製した。 250°C における水素放出速度および DSC を用いた水素放出開始温度の測定結果から、 $\text{MgH}_2\text{-Ni/Al}_2\text{O}_3$ は $\text{MgH}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ よりも水素放出速度が速いことが分かった。また、水素吸蔵速度も同様に速くなることが分かった。次に、Ni の添加効果を調べるために水素放出反応の活性化エネルギーを算出した。その結果、Ni の添加の有無によらず活性化エネルギーは 80kJ/mol であった。しかし、頻度因子を算出した結果、 $\text{MgH}_2\text{-Ni/Al}_2\text{O}_3$ の方が大きいことが分かった。また、各試料の水素ガスの吸着量を測定し、Langmuir 式を用いて飽和水素吸着量を算出した結果、 $\text{MgH}_2\text{-Ni/Al}_2\text{O}_3$ の方が大きい値であった。これらの結果から、Ni は表面での水素原子の再結合の頻度を増加させる活性点として作用していると考えられる。これにより水素放出速度が向上したと考えられる。

Abstract of thesis

Hydrogen is very promising energy source as a new clean energy. However, the safe storage of hydrogen gas is very difficult because of its explosive nature. Therefore, solid storage of hydrogen using hydrogen storage materials has been investigated. Among the many metal hydrides, magnesium hydride, MgH_2 , is of great interest for hydrogen because of its high storage capacity (7.6 wt%), low density, and low cost. Thermodynamically, MgH_2 is very stable with a formation enthalpy $\Delta H = -76 \text{ kJ/mol}$, a fact that renders its dissociation temperature to be high, in excess of 300°C for reversible hydrogen storage at ambient pressures. In previous work, the acceleration of the hydrogen absorption/desorption kinetics by alloying of Mg and Ni was investigated. However, in the synthesis of Mg_2Ni alloy, it is difficult to obtain pure Mg_2Ni alloy by conventional melting method. In case of ball milling method, the synthesis of Mg_2Ni alloy required a significantly long time. On the other hand, grain size refinement of MgH_2 by mechanical grinding (MG) using high-energy ball milling has been shown to be an effective technique for improvement of the hydrogen absorption/desorption kinetics. However, while this process enhanced the hydrogen absorption/desorption kinetics, it required a significantly long time. Moreover, in order to improve the hydrogen absorption/desorption kinetics, MgH_2 doped some metal oxides prepared by ball milling have been studied. However, the relationship between the addition of metal oxide and the acceleration of hydrogen desorption kinetics of MgH_2 was not well understood. In this study, the synthesis of pure Mg_2Ni from elemental Mg and Ni using induction field activated synthesis (IFAS) method, the acceleration of the hydrogen absorption/desorption kinetics of MgH_2 by the MG process using ultra-high-energy ball milling, and the effect of metal oxide and Ni addition on the hydrogen desorption kinetics were investigated.

The synthesis of pure Mg_2Ni using IFAS method and its hydrogen absorption/desorption behavior were studied. Pure Mg_2Ni was successfully synthesized from elemental Mg and Ni powder by IFAS at 800°C . Moreover, heat treatment time of this method was only 1 min. From the result of Pressure-Composition-Temperature

(PCT) curve, the maximum hydrogen storage capacity of this specimen was 3.5 wt%, which is almost same as the theoretical value for Mg_2Ni (3.6 wt%). From the Differential Scanning Calorimetry (DSC) measurement results, the cycling stability was quite good, and the reversible storage capacity was still high after 20 cycles.

The accelerated hydrogen absorption/desorption from MgH_2 by MG process using a gear-driven planetary ball mill and the effect of Al_2O_3 addition on the hydrogen desorption kinetics were investigated. From the XRD results, the crystallite size for MgH_2 milled separately ($\text{MG-MgH}_2+\text{MG-Al}_2\text{O}_3$) and with Al_2O_3 ($\text{MG-MgH}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) was determined from the X-ray line-broadening using the Halder-Wagner method. The crystallite size of $\text{MG-MgH}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ was smaller than that of $\text{MG-MgH}_2+\text{MG-Al}_2\text{O}_3$. This suggests a role for the Al_2O_3 in further reducing the grain size of the hydride. $\text{MG-MgH}_2+\text{MG-Al}_2\text{O}_3$ did not exhibit any discernable weight change after 120 min at 250°C . In contrast, $\text{MG-MgH}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ released approximately 3.0 wt% over the same time period. From the results of DSC measurement, the onset of dehydriding reaction of $\text{MG-MgH}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ is 220°C , a value that is 140°C lower than that for the $\text{MG-MgH}_2+\text{MG-Al}_2\text{O}_3$ sample. For specimen in which MgH_2 and Al_2O_3 powders were milled together, the accelerated hydrogen desorption was obtained. These results suggest that an increase in surface area caused by a role for the Al_2O_3 in further reducing the grain size of the MgH_2 contribute to the acceleration of hydrogen desorption. Therefore, we measured the adsorbed quantity of hydrogen gas in both samples, and then calculated the saturated adsorbed amount from the Langmuir equation. The saturated adsorbed amount in $\text{MG-MgH}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ was higher than that of $\text{MG-MgH}_2+\text{MG-Al}_2\text{O}_3$. This result shows the MG process of MgH_2 and Al_2O_3 together forms more hydrogen adsorbed and recombination sites.

To investigate the effect of added Al_2O_3 , the activation energy for the dehydriding reaction, based on the surface-controlled model assuming a reaction mechanism in which the dissociation of Mg-H bond and the subsequent recombination of hydrogen atom on the Mg particle surface is the rate-limiting step, was calculated by Arrhenius equation from the reaction rate constant. The activation energy for the dehydriding reaction of $\text{MG-MgH}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ was calculated to be 80kJ/mol, which is 38% lower than

130kJ/mol of MG-MgH₂+MG-Al₂O₃. On the other hand, in the well-mixed MG-MgH₂/Al₂O₃, the Al³⁺ ion on the surface of the smaller particle would work as a catalyst for the dehydrogenation of MgH₂ because of MgH₂ could be expressed as Mg^{+1.911} H^{-0.262}. The MG process of MgH₂ and Al₂O₃ together contributed to the accelerated hydrogen desorption rate through possibly an increase in hydrogen adsorbed and recombination sites, and consequently a decrease in the activation energy relative to the case in separately milled oxide and hydride.

Also, the effect of transition metal oxides (TMO: TiO₂, ZrO₂, and Cr₂O₃) addition on the hydrogen desorption kinetics was investigated. From the results of the hydrogen desorption curves at 250°C and DSC curves, the hydrogen desorption kinetics of all samples added TiO₂, ZrO₂, and Cr₂O₃ was faster than that of added Al₂O₃. Moreover, the hydrogen absorption kinetics of all samples added TiO₂, ZrO₂, and Cr₂O₃ was also faster than that of added Al₂O₃. To investigate the catalytic effect of added transition metal oxides, the activation energy for the dehydriding reaction based on the surface-controlled model was calculated by Arrhenius equation from the reaction rate constant. As indicated above, the activation energy for the dehydriding reaction of MG-MgH₂/Al₂O₃ was calculated to be 80 kJ/mol. In contrast, the activation energy for the dehydriding reaction of MgH₂-TMO composites was calculated to be 66-70 kJ/mol, which is lower than that of MG-MgH₂/Al₂O₃. On the TMO particle surface, the stronger interaction between TM ion (Ti⁴⁺, Zr⁴⁺, and Cr³⁺) and H atom would provide because of there are many oxygen defects. Therefore, the activation energy for dehydriding reaction was decreased compared with the addition of Al₂O₃, and consequently the hydrogen desorption kinetics was accelerated.

Further increase in the hydrogen desorption kinetics of MgH₂-supported Ni in the MgH₂/Al₂O₃ system and the catalytic effect of Ni were investigated. Ni/Al₂O₃ composite was prepared by impregnation process, and then the MgH₂ and Ni/Al₂O₃ were milled together. From the results of the hydrogen desorption curves at 250°C and DSC curves, the hydrogen desorption kinetics of MgH₂-Ni/Al₂O₃ was faster than that of MG-MgH₂/Al₂O₃. Moreover, the hydrogen absorption kinetics of MgH₂-Ni/Al₂O₃ was also faster than that of MG-MgH₂/Al₂O₃. To investigate the catalytic effect of Ni, the

activation energy for the dehydriding reaction based on the surface-controlled model was calculated by Arrhenius equation from the reaction rate constant. The activation energy for the dehydriding reaction of $\text{MgH}_2\text{-Ni/Al}_2\text{O}_3$ and $\text{MG-MgH}_2\text{/Al}_2\text{O}_3$ was almost same, 80 kJ/mol. However, the frequency factor of $\text{MgH}_2\text{-Ni/Al}_2\text{O}_3$ was larger than that of $\text{MgH}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Moreover, the saturated adsorbed amount of $\text{MgH}_2\text{-Ni/Al}_2\text{O}_3$ calculated by Langmuir equation was also larger than that of $\text{MgH}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. These results show that the frequency of the recombination of the hydrogen atom increased by the addition of Ni, which results in an increase in the hydrogen desorption rate.

目次

第1章 序論	-1-
1.1 水素エネルギーについて	-2-
1.1.1 はじめに	-2-
1.1.2 水素エネルギーの必要性和利点	-2-
1.1.3 水素の製造方法	-3-
1.1.4 水素エネルギーの問題点	-5-
1.2 水素吸蔵合金について	-6-
1.2.1 水素吸蔵合金とは	-6-
1.2.2 水素吸蔵・放出の仕組み	-8-
1.2.3 水素吸蔵合金の用途	-9-
1.3 Mg 基水素吸蔵合金について	-12-
1.3.1 はじめに	-12-
1.3.2 Mg について	-12-
1.3.3 Mg ₂ Ni 合金について	-13-
1.4 その他の水素吸蔵合金	-14-
1.4.1 希土類系水素吸蔵合金	-14-
1.4.2 Ti 系水素吸蔵合金	-15-
1.4.3 錯体水素化物	-16-
1.4.3.1 Al-H(アラネート)系	-16-
1.4.3.2 B-H(ボロハイドライド)系	-17-
1.4.3.3 N-H(アミド・イミド)系	-17-
1.4.4 高比表面積水素吸着材料	-18-
1.5 誘導場活性化合成(Induction Field Activated Synthesis: IFAS)法	-19-
1.5.1 IFAS 法の原理	-19-
1.6 メカニカルグライディング(Mechanical Grinding: MG)法	-21-
1.6.1 MG 法とは	-21-
1.6.2 遊星型ボールミル	-22-
1.7 水素吸蔵・放出特性評価(Sieverts 型装置)	-23-

1.7.1	水素吸蔵合金の圧力－組成等温線(PCT 線)について	-23-
1.7.2	水素吸蔵合金の圧力－組成等温線(PCT 線)の測定	-25-
1.7.2.1	圧力－組成等温線(PCT 線)の測定装置	-25-
1.7.2.2	圧力－組成等温線(PCT 線)の測定準備	-27-
1.7.2.3	圧力－組成等温線(PCT 線)の測定	-28-
1.7.3	水素化・脱水素速度の測定	-29-
1.7.3.1	速度特性	-29-
1.7.3.2	水素吸蔵速度の測定	-31-
1.7.3.3	水素吸蔵速度の測定	-31-
1.8	参考文献	-32-
第2章	誘導場活性化合成法を用いた Mg_2Ni の作製と その水素吸蔵・放出挙動	-35-
2.1	緒言	-36-
2.2	実験操作	-36-
2.3	結果および考察	-37-
2.3.1	Mg_2Ni 合金の作製	-37-
2.3.2	Mg_2Ni 合金の水素吸蔵・放出特性	-43-
2.4	結論	-47-
2.5	参考文献	-47-
第3章	高エネルギーボールミルで作製した $\text{MgH}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ の 水素吸蔵・放出挙動	-49-
3.1	緒言	-50-
3.2	実験操作	-50-
3.3	結果および考察	-51-
3.3.1	$\text{MgH}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ の作製と評価	-51-
3.3.2	$\text{MgH}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ の水素吸蔵・放出速度	-60-
3.3.3	$\text{MgH}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ の水素放出反応の速度解析	-63-
3.4	結論	-68-

3.5 参考文献	-69-
第4章 高エネルギーボールミルで作製した MgH_2 -遷移金属酸化物の 水素吸蔵・放出挙動	-71-
4.1 緒言	-72-
4.2 実験操作	-72-
4.3 結果および考察	-73-
4.3.1 $\text{MgH}_2\text{-ZrO}_2$ 、 $\text{MgH}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ および $\text{MgH}_2\text{-TiO}_2$ の 作製と評価	-73-
4.3.2 $\text{MgH}_2\text{-ZrO}_2$ 、 $\text{MgH}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ および $\text{MgH}_2\text{-TiO}_2$ の 水素吸蔵・放出速度	-76-
4.3.3 $\text{MgH}_2\text{-ZrO}_2$ 、 $\text{MgH}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ および $\text{MgH}_2\text{-TiO}_2$ の 水素放出反応の速度解析	-79-
4.4 結論	-84-
4.5 参考文献	-85-
第5章 高エネルギーボールミルで作製した $\text{MgH}_2\text{-Ni/Al}_2\text{O}_3$ の 水素吸蔵・放出挙動	-87-
5.1 緒言	-88-
5.2 実験操作	-88-
5.3 結果および考察	-89-
5.3.1 $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ 複合材の作製と評価	-89-
5.3.2 $\text{MgH}_2\text{-Ni/Al}_2\text{O}_3$ の水素吸蔵・放出速度	-93-
5.3.3 Ni 触媒が MgH_2 の水素放出速度に与える影響	-96-
5.4 結論	-102-
5.5 参考文献	-103-
第6章 総括	-105-
6.1 総括	-105-

謝辭 -109-

研究業績 -110-

第 1 章

序 論

1.1 水素エネルギーについて

1.1.1 はじめに

水素をエネルギー媒体として広範囲に活用する「水素エネルギーシステム」や「水素経済」の概念は 1970 年代に提唱され^{1, 2)}、化石燃料の有限性と原子力の有効利用、環境問題の緩和の観点から、水素の製造、貯蔵、輸送、利用、安全にわたる研究開発が進められてきた。その導入時期は化石燃料が逼迫する遠い将来であるとの見方にあったが、地球環境問題が顕在化してきた現在、地球温暖化の防止と経済社会の持続的成長の問題を解決するうえでの水素の役割と効果に期待が高まっている³⁻⁶⁾。

1.1.2 水素エネルギーの必要性和利点

現在のエネルギーシステムは石油、石炭、天然ガスなどの化石燃料と電力を 2 本の柱とした複合システムであり、時代によって比率は変化するにしても、いずれか一方のみでは社会のさまざまなエネルギー形態に対応できない。

将来、エネルギー消費における化石燃料の割合が減少し、その代替として太陽、地熱、風力、海洋などの再生可能な自然エネルギーや原子炉、高速増殖炉などからの核エネルギーの占める割合が増大してくるようになる。これらのエネルギー資源からは、一般にエネルギーは熱の形で供給され、電気エネルギーに変化されたのち利用される。エネルギーの有効利用の観点から、熱や貯蔵しにくい電気エネルギーの余剰分を貯蔵・輸送が可能で利用に便利なガソリンや都市ガスに相当する二次エネルギーとしての燃料に変換し、利用するプロセスの開発が望まれている。その有力な候補として注目されているのが水素エネルギーである。われわれの社会が有限資源である石油に依存し、有限空間である地球上に営まれている限り、石油代替エネルギーの開発が必要であり、かつ重要なことである。水素エネルギーもそのひとつであり、新しいエネルギー利用空間の創造を行うための要素技術である。

水素が二次エネルギーとして注目されている理由は、次のような特徴を有しているためである。

- (1) 原料が水であり、種々の一次エネルギーを使い造りだせるため、資源的制約がない。
- (2) 燃焼生成物が水だけであるため、環境破壊の心配がなくクリーンである。
- (3) 長い年月をかけて製造される化石燃料と異なり、水から水素を生成し、生成した水素を燃焼もとの水に戻る。このサイクルは早いため、地球上の物質循環を乱さない。
- (4) 電力は貯蔵が困難であるのに対し、水素エネルギーは貯蔵が容易である。
- (5) 水素エネルギーは石油に代わる流体エネルギーとして自動車用燃料、航空用燃料などとして使用できる。
- (6) 水素エネルギーは燃料電池により直接発電にも使用できる。
- (7) 水素と金属あるいは、合金との可逆反応がエネルギー変換機能を有しているため、ケミカル・ヒートポンプや電池等の用途がある。
- (8) 化学工業用などの原料として広く利用されている。

このような優れた特徴を持つ水素が大量かつ安価な製造および安全でコンパクトな貯蔵方法が確立されるようになれば、現在の化石燃料を主体としたエネルギーシステムに大きな革命を与えるものと考えられ、21 世紀中には現在の電力経済に代わる水素エネルギー経済の時代が到来するものと期待されている。

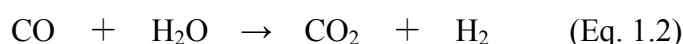
1.1.3 水素の製造方法

水素の製造方法は、18 世紀以前の鉄の酸溶解から光分解まで、様々な水素発生法が存在するが、代表的には表 1.1 のような水素製造法が挙げられる。それらは、水素ガスへの改質反応と CO の転化反応を組み合わせる炭化水素や石炭などの燃料種を水素に転換する方法と電気や光を用いて水を分解する方法とに大別される。水素製造の実用技術は、原料供給、エネルギー供給、技術革新、経済性、社会的要請などの状況に応じて変遷してきており、現在、ほとんどの水素が水蒸気改質法で製造されている。また、製鉄や食塩電気分解などでは、水素が大量に発生する。この副生水素も化学原料や工場内熱源に利用されている。以下に、代表的な製造法である水蒸気改質法について述べる。

Table.1.1 Manufacturing methods of hydrogen.

反応形態と 利用エネルギー	方法
化学反応 (反応熱、熱)	水蒸気改質法 部分酸化法 ガス化法 スチーム・アイアン法
電気分解 (電気、一部熱)	水電解 水蒸気電解
熱分解と熱化学反応 (熱)	直接熱分解 熱化学法
光化学反応 (光)	光電極反応 光触媒
微生物の光合成や発酵 (光と反応熱)	光合成反応 非光合成反応

水蒸気改質法は、天然ガスや軽質炭化水素を原料に使用する水素の製造方法であり、脱硫、水素ガスへの改質、CO の転化、水素の分離精製のプロセスから主に構成される^{7,8)}。改質工程では、Ni 触媒により



の反応が進行し、70～80 %の水素を含む水素ガスが生成する。化学平衡に基づく反応(1.1)の進行度や CH₄ 生成の抑制、炭素析出の防止などのため、これらの改質反応は 2:6 の水蒸気:炭素モル比、700 °Cから 900 °C、1.5 MPa から 3 MPa の条件で操作される。また、反応(1.1)が大きな吸熱で進むために、反応管は燃料を用いて加熱される。この水素ガスは反応(1.2)のシフト反応器に導入され、CO が 300 °Cから 400 °Cの温度で H₂ に転換される。水素の分離方法として、従来は化学吸収法とメタネーションの組み合わせが用いられていたが、最近では PSA(pressure swing adsorption)⁷⁾が多く使用されて、99.9 %以上の純度の製品水素

も得られるようになっている。

水蒸気改質法のエネルギー効率は、製造水素に対する原料と燃料のエンタルピー比で65 %から75 %であり、回収スチームを含めると更に高くなる。そして、そのプラント規模は最大級で500 万 Nm³/d の水素製造量に達している。技術改良についても、エネルギー効率と操作性の向上に加え燃料電池やガスタービンなどへの適応に向けて、触媒や反応器の改良など、高効率化、コンパクト化、低コスト化を目指す研究開発が進んでいる^{9,10)}。なお、メタノールを原料とする場合は、300 °C程度で改質が行え、また、転化反応工程も省略できる。そのために、メタノールの水蒸気改質とPSA 分離を組み合わせた高純度水素製造装置も商用化されている¹¹⁾。

1.1.4 水素エネルギーの問題点

前節で述べたとおり、水素エネルギーは、我々の将来において重大な位置に置かれている。しかし、水素は常温常圧で気体、更に可燃性が高いという性質を持つ(表 1.2 に示す)。それゆえに、貯蔵・輸送には耐圧式の容器が用いられるが、150 気圧、で50 l(7 m³)の水素を蓄えるための容器重量は約55 kg となり、他の燃料に比べ体積及び質量あたりのエネルギー密度が共に小さくなり、結果的に貯蔵・輸送コストが高くなる。

また、水素は-253 °Cにまで冷却することで液体になり、常温常圧での水素ガスと体積を比較すると、約1/800 になる。液体水素は、通常の高圧水素よりも4 ~5 倍のエネルギー密度を持っている。しかし、液体水素を得るためには高純度の水素が必要であり、水素1 kg 当りの液化工程には10 から14 kWh の電力を必要とする。しかも、液体水素は蒸発しやすいために、断熱性の高い容器を必要とする。そのため、液体水素は結果的に高コストとなり、宇宙ロケットの燃料などの一部の特殊用途にのみ用いられている。

ある種の金属や合金は水素と反応して金属水素化物を形成する。これは、液体水素と同等或いはそれ以上の密度で水素を貯蔵できる。このことは、輸送可能な新しい水素の貯蔵法として注目されている。水素は、高圧ボンベに貯蔵すると体積を1/150 に縮小できるが、液化すると約1/800 に縮小できる。一方、水素化物として金属に貯蔵すると、水素の体積を約1/1000 に縮小して貯蔵するこ

とが可能である。このため、水素エネルギーを安全にかつ有効に実用化させる手法として、水素吸蔵合金が現在注目されている。

Table.1.2 Various characteristics of hydrogen.

分子量	2.016	
沸点	20.28	K
融点	13.81	K
比重(空気を1とする)	0.0695	
密度(20℃, 1気圧)	0.083764	kg/m ³
臨界圧力	1.293	MPa
臨界温度	32.97	K
熱伝導度(20℃, 1気圧)	1.897	W/(m・K)
蒸発潜熱 (沸点)	445	J/g
発火温度	空気中 : 572	℃
	酸素中 : 450	
可燃限界	空気中 : 4.0～75.0	vol%
	酸素中 : 4.5～94.0	
爆ごう限界	空気中 : 18.3～59	vol%
	酸素中 : 15.0～90	
爆発時のエネルギー	9.3	MJ/m ³
拡散定数(空気中)	0.634	cm ² /s

1.2 水素吸蔵合金について

1.2.1 水素吸蔵合金とは

水素は最も簡単な電子構造(1 s 軌道に 1 個の電子)を持っており、ほとんどの元素と反応し、種々の水素化物をつくる。特に金属が水素ガスと反応して金属水素化物(メタル・ハイドライド/MH)を生成することは古くより知られていた。なかでもパラジウム(Pd)、チタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)、希土類金属などは容易に水素と反応し、金属結晶の格子間に多量の水素を吸蔵する。しかし、いったん吸蔵した水素は放出しにくい性質を持っている。一方、鉄(Fe)、ニッケル(Ni)などは水素と反応しにくい金属であり、これを反応させるには高温、高圧を必

要とする。ところが、先の水素吸蔵反応能力の高い金属をベースに、後の反応能力の低い金属を混合して合金にすると、水素吸蔵・放出能力を伴った合金となる。

ある特定の合金は常温、常圧付近で水素と反応して金属水素化物の形で水素を貯蔵する。貯蔵された水素は過熱または減圧によって放出され、冷却または加圧によって再度吸蔵される。金属水素化物の中で、水素の吸蔵・放出の速度が速く、その可逆性の優れた合金を特に「水素吸蔵合金」と呼んでいる。水素吸蔵合金の条件として次のような事柄が挙げられる。

- (1) 気体水素や液体水素よりも高い水素密度で水素を貯蔵できること。
- (2) 常温・大気圧付近の水素と速やかに反応して水素を貯蔵できること。
- (3) 適温の加熱あるいは減圧によって、容易に水素を放出すること。
- (4) エネルギー貯蔵・変換能力を持つこと。

このような条件に叶う水素吸蔵合金は様々な機能材料になることが期待されている。図 1.1 に、代表的な水素吸蔵合金の水素吸蔵量と放出温度を示す。

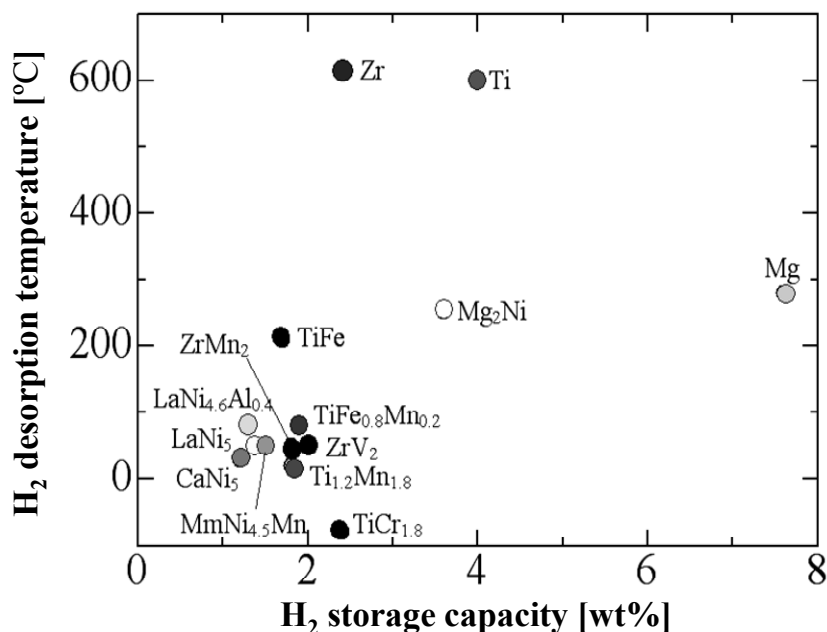
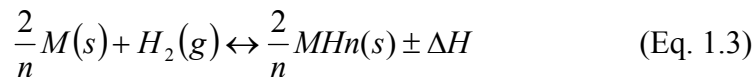


Fig.1.1 Hydrogen storage capacity vs. hydrogen desorption temperature of hydrogen storage alloys.

1.2.2 水素吸蔵・放出の仕組み¹²⁾

最小の原子半径を持つ水素原子は、通常水素分子(H₂)として存在する。しかし、水素分子は、金属や合金表面に接触させると、金属表面に吸着され、水素の H-H 結合は解離し、原子状の水素(H)となる。このとき化学吸着熱を発生する。原子状となった水素は金属や合金表面から内部に拡散し、水素原子よりはるかに大きい半径を持つ金属原子と金属原子の間隙(結晶格子間位置)に侵入して固溶体を形成する。金属中に固溶した水素はさらに内部へと拡散する。この拡散には化学吸着から溶解への転換の活性化エネルギーが必要である。固溶体が水素で飽和されると、過剰水素原子は固溶体と反応して金属水素化物を生成する。その際、溶解熱を発生する。このようにして金属や合金は水素を吸蔵して金属水素化物となる。実際的には金属や合金は表面積を大きくするため粉末状として用いられている。水素の放出は、この逆の反応過程を経て達成され、水素原子は金属表面で再びもとの分子状の水素となり放出されるのである。実用的な水素吸蔵合金は、各々の反応過程がいずれも可逆的で素早く熱力学的に平衡状態に達するものが要望される。金属や合金(M)が水素ガスと直接反応して、金属水素化物(MH_n)を生成する反応式は次式によって表される。



金属には温度上昇に伴い水素溶解度が増加する吸熱型金属(Fe, Co, Ni, Cr, Pt, Cu, Ag 等)と、温度上昇に伴い水素溶解度が減少する発熱型金属(Ti, Zr, Pd, V, Ta 等)とがある。前者は、水素との直接反応で固溶体を生成し、後者は金属結合性水素化物を生成する。吸熱反応を伴う吸熱型金属の水素溶解度[H]_M は、温度一定下では水素圧力の平方根に比例する。これをジーベルツ(Sieverts)の法則¹³⁾と呼ぶ。

$$\sqrt{P_{H_2}} \propto k[H]_M \quad (\text{Eq. 1.4})$$

k は、温度に依存する定数である。水素圧力一定下では、 $[H]_M$ は温度上昇と共に増加し、その増加率は溶解熱に比例する。

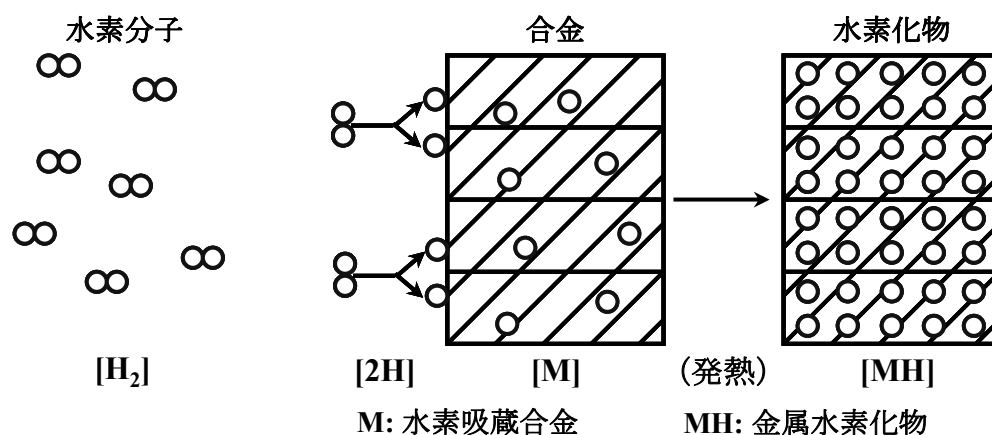


Fig.1.2 Illustration of hydrogenation process.

1.2.3 水素吸蔵合金の用途

図 1.3 は水素吸蔵合金によるエネルギー変換機能とその応用¹⁴⁾を示したものである。ある種の合金を適当な温度で平行解離圧より高い水素圧力下で反応させると、水素を吸蔵し水素化物を形成し、同時に発熱を伴う。これが水素を用いた化学エネルギーの熱エネルギーへの変換であり、水素を貯蔵する方法である。この方法は、合金が水素と反応して水素化物の形で水素を貯え、加熱あるいは減圧することで水素を放出するという性質を利用したものである。主な応用例として、水素の貯蔵、輸送容器、水素自動車用燃料タンク、水素分離・精製装置などである。

逆に、貯蔵しにくい熱エネルギーを、水素の形の化学エネルギーに変換して貯蔵することもできる。水素化物に熱を加えて分解反応を行わせると、水素を平行解離圧に相当する圧力で放出する。これが、熱エネルギーの水素という化学物質への変換であり、化学蓄熱と呼ばれるものである。化学蓄熱で最も重要な性質は可逆的吸熱反応であるが、その天、金属水素化物の分解反応は優れており、供給された熱は水素化物の分解反応に用いられる。一方、その熱とほぼ同量の熱が、合金と水素との反応熱として得られ利用される。水素吸蔵合金を

用いたヒートポンプは、上記の応用例であり、平衡水素圧の異なる 2 種類以上の水素吸蔵合金を、1 対として組み合わせ、この圧力差によって水素を一方の合金から他方の合金へ移動させ、その際の吸蔵時の発熱と放出時の吸熱を利用するものである。金属水素化物の生成過程と分解過程を 2 種類の水素化物の間に起こさせて、高温熱もしくは冷熱を発生させるもので、2 種類の合金対を 2 組以上組み合わせ、交互に反応熱が得られる。これまでに開発されたヒートポンプの合金出力は、合金 1 Kg、1 時間当たり 50～200 kcal であり、理論値の 5 分の 1 から 10 分の 1 程度である。このヒートポンプは、従来の吸収式や電気式にくらべてややコスト高となるため、現在のところ実用化の例は少ない。しかし、太陽熱、地熱、風力などの自然エネルギーや、廃熱、余剰熱を有効利用した熱貯蔵・輸送システムや空調機、冷凍機などの試作機が多く開発されている。これらは、エネルギー変換機能を利用したよい例である。

金属水素化物の分解で放出される水素ガスは、その温度における平衡解離圧に相当する圧力を生ずるため、機械エネルギーへの変換も可能である。合金水素化物は、一定温度で一定の圧力の水素を大量に放出する性質を持っている。したがって、低い温度で合金に吸蔵させた水素を高い温度にして放出させると、もとの水素より高圧の水素が得られる。合金より放出された高圧水素はピストンやタービンを動かして機械的エネルギーとなる。これが、夏エネルギーの機械エネルギーへの変換である、コンプレッサー、ケミカルエンジン、アックチュエータ、センサなどがその応用例である。得られた高圧水素はタービンを動かすことにより発電することも可能である。また、水素圧を合金の平衡圧よりも高くすると、水素化物が生成し、熱が発生するので、機械エネルギーの熱エネルギーへの変換も可能である。

合金の水素吸蔵・放出反応を電気化学的に進行させると、二次電池の水素極における充放電となるので、化学エネルギーと電気エネルギーの相互変換が可能である。これが、合金と水素の可逆反応の機能を生かしたニッケルー水素化物二次電池、燃料電池の例である。円筒密閉型ニッケルー水素化物電池は、ポリアミド不織布のようなセパレーターを介してニッケル正極板($\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$)と水素吸蔵合金(金属水素化物)負極を渦巻き状に巻き付けた構造の電池である。電解液は 5～8M の水酸化カリウム水溶液が用いられる。正極では、放電時に

NiOOH が $\text{Ni}(\text{OH})_2$ に還元され、負極では金属水素化物(MH)中の水素原子が参加されて水になり、充電時にはその逆反応が起こる。この電池のエネルギー密度は、従来のニッケル-カドミウム電池の 1.5~2 倍の容量を有している。民生用小型のニッケル-水素化物電池は、1990 年に入ってから本格的な市場供給が始まり、その生産量は、1995 年には約 3 億個にまで急成長を続けている。

水素吸蔵合金の吸蔵水素が、有機化学や無機化合物の水素化反応に高活性を示す機能を利用して、触媒材料としての研究が進められている。水素吸蔵合金の触媒反応では、合金そのものが触媒種として働いている場合と、化学修飾、溶出、酸化、ハロゲン化などの操作で高活性な触媒に改質された合金となっている場合があり、高活性な触媒として特異性を発揮している。

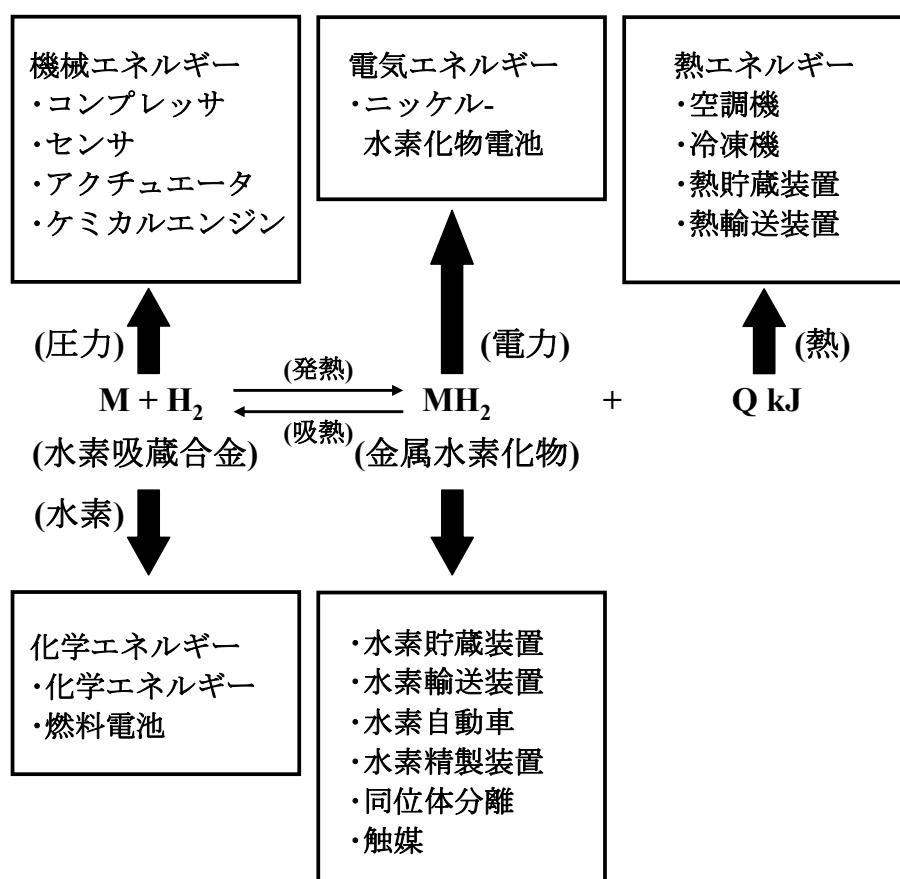


Fig.1.3 Energy conversion function by hydrogen storage alloys, and its application

1.3 Mg 基水素吸蔵合金について

1.3.1 はじめに

Mg は原子番号 12 番、原子量 24.31 の軽量な金属で、地殻中に 2.33%、海水中に 1.29g/dm^3 存在する。Mg は植物のクロロフィルの中心金属イオンとして存在することからも分かるように、生体に必須の金属の一つである。このように、Mg は地殻および海水中に豊富に存在し、環境(生物)との適合性が高いため、様々な分野での研究開発の展開が最も期待される金属である。本節において、水素貯蔵材料としての Mg および Mg_2Ni 合金の特徴について述べる。

1.3.2 Mg について

Mg の注目すべき特徴は、水素との可逆的な反応である。Mg は約 7.6wt %の高い理論水素吸蔵量を有すると共に、地殻や海水中に豊富に存在するため枯渇化の憂慮がなく安価であることから、有望な水素吸蔵材料として注目されている¹⁵⁻¹⁷⁾。一方、Mg(稠密六方晶構造)¹⁸⁾(図 1.4(a)参照)は水素と反応すると MgH_2 水素化合物(ルチル型正方晶構造)¹⁹⁾(図 1.4(b)参照)を生成し、水素は Mg の回りに歪んだ八面体構造を形成している。この際の生成エンタルピーは -74.6 kJ/mol H_2 であり²⁰⁾、水素吸蔵・放出には 0.1 MPa の水素雰囲気中で 300 °C 以上の高温を要し、その速度は遅い。この理由は、遷移金属が有するような、合金表面で水素分子を水素原子に解離させる触媒作用が極めて弱いためである。一方、反応過程で生成する MgH_2 相は、水素の拡散を妨げると共に、合金表面から生成することから合金中への水素の侵入を妨げるため、Mg の水素吸蔵速度の低下をもたらす²¹⁾。更に、Mg 粒子表面における酸化物層または水酸化物層の生成は、粒子表面における水素分子の解離を妨げることで Mg の水素吸蔵速度の低下をもたらす²²⁻²⁴⁾。

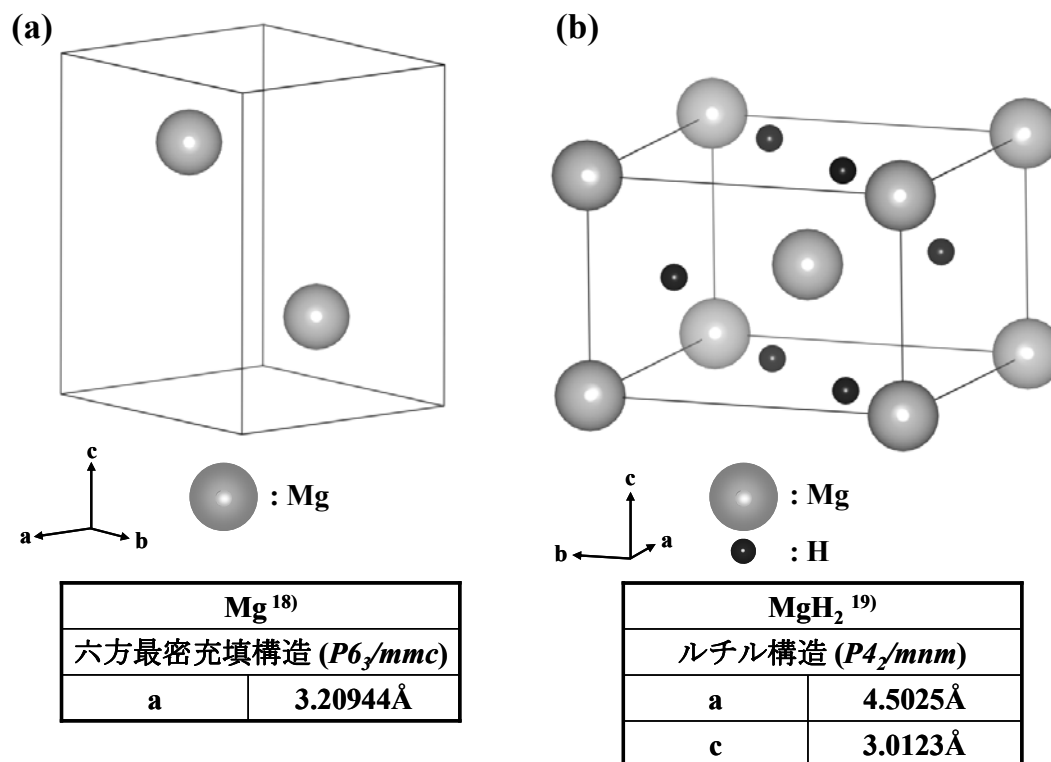


Fig.1.4 Crystal structure of (a) Mg and (b) MgH₂.

1.3.2 Mg₂Ni 合金について

Mg₂Ni 合金は、1968 年に米国のブルックヘブン国立研究所の J. J. Reilly と R. H. Wiswall の両氏によって発見された²⁵⁾。これが歴史的にみて最初の実用的水素吸蔵合金である。

Mg₂Ni は、比較的高い理論水素吸蔵量(3.6wt%)を有することから、水素貯蔵材料として有望な材料である。しかし、Mg₂Ni の水素化物 Mg₂NiH₄ では、共有結合的性質を有する NiH₄ 錯体が Mg とイオンの結合を形成するため、放出には 250 °C 以上の高温を必要とする(水素化反応熱: -64.4 kJ/mol)。Mg₂Ni は、図 1.5(a) に示すように、比較的複雑な Mg₂Ni 構造(Ca 構造)をとる²⁶⁾。そして、Mg₂Ni と水素との反応において、まず固溶体 Mg₂NiH_{0.3} が形成され、固溶体中の水素が過剰になると水素化物が形成される。この Mg₂NiH₄ は、510 K 以下の温度では単斜晶系構造をとる^{27, 28)}。そして 510 K 以上の温度では、図 1.5(b)に示すような立方晶の萤石構造(CaF₂ 構造、C1 構造)をとる²⁹⁾。Mg₂NiH₄ の水素原子位置や温度因子については¹H 核磁気共鳴測定や中性子回折測定によって調査されている³⁰⁾。

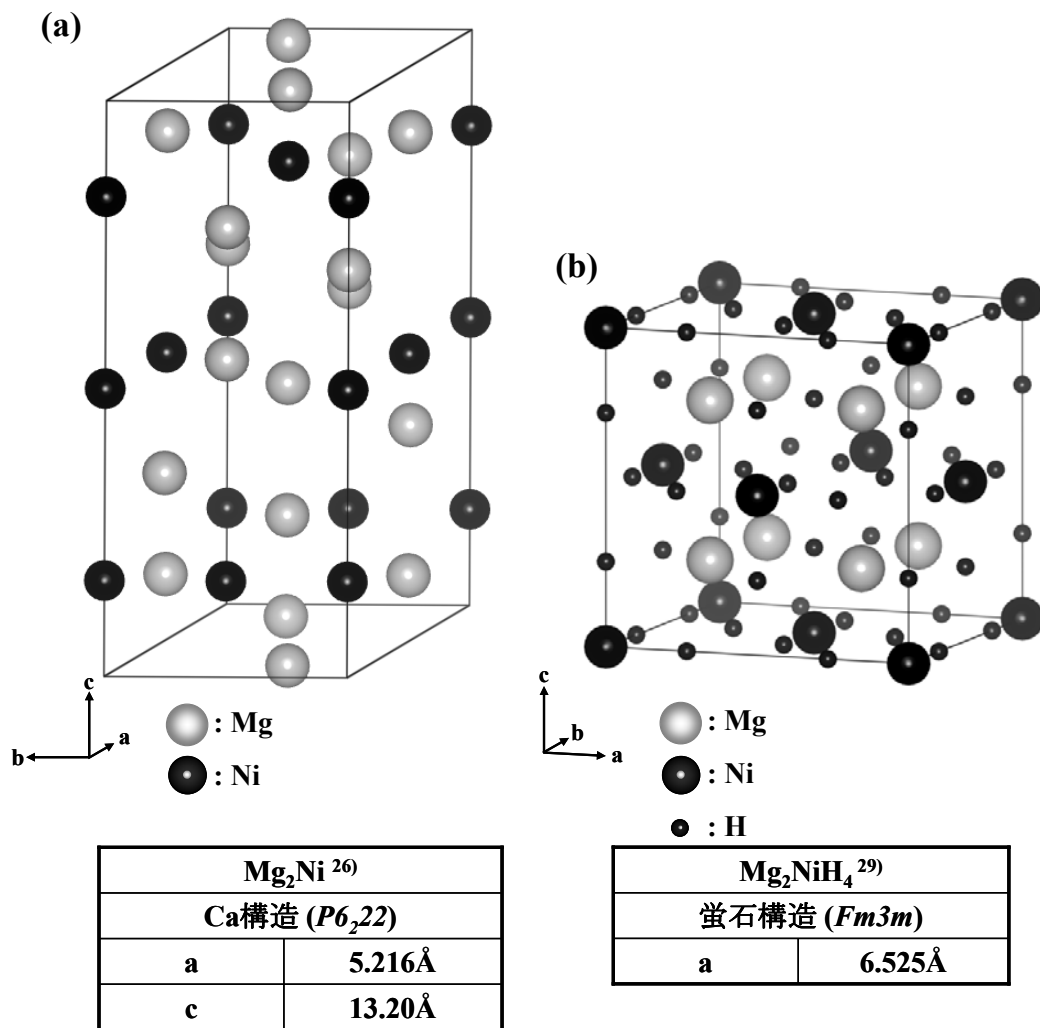


Fig.1.5 Crystal structure of (a) Mg_2Ni and (b) high temperature phase Mg_2NiH_4 .

1.4 その他の水素貯蔵材料について

1.4.1 希土類系水素吸蔵合金(LaNi_5)

SmCo_5 の保磁力の研究から、 LaNi_5 の可逆的水素吸蔵特性が 1960 年代後半に偶然発見された ^{31, 32)}。 LaNi_5 系合金は、様々な応用技術の実証に利用され、水素貯蔵やニッケル - 水素化物電池では実用的に使用されている。

希土類金属は、 LaH_2 の脱水素化が 1000°C 以上で進むように、安定な二水素化物と三水素化物を生成する ³³⁾。その 2 元合金として、 AB 、 AB_2 、 AB_3 、 A_2B_7 、 AB_5 型などの組成比で示される種々の金属間化合物が存在し、それらの多くも水素と反応する。しかし、容易かつ可逆的に水素を吸収・放出する合金種は限られ

ており、ほとんどの合金が水素の吸収・放出の繰り返しにともなってアモルファス化したり、不均化したりする。

LaNi₅ は、CaCu₅ 型の六方晶構造(空間群: P6/mmm)で表され、その格子定数は $a=5.0172\text{Å}$ 、 $c=9.816\text{Å}$ 、 $(c/a=0.794)$ である³¹⁾。水素と反応すると、まず $z=0$ 面の八面体サイト $3f$ ³⁴⁾や、その位置に近い $12n$ サイト³⁵⁾に 1 個の水素原子が侵入し、水素固溶体(α 相)が形成される。LaNi₅H_{0.5} 程度まで水素化されると、 $z=0$ 面の近傍に 3 個と $z=1/2$ 面の近傍に 3 個水素が侵入した LaNi₅H₆ 水素化物相(β 相)が生成し、 β 相の比率を高めていくという形態で水素含有量が増加していく。LaNi₅ の水素化物の生成エンタルピーは -30.1kJ/molH_2 であるため、室温付近での水素吸蔵・放出を可逆的に行うことが出来る。しかしながら、合金コストが高価であることや最大水素吸蔵量が 1.4wt%と低いために、車載用などの大型の水素貯蔵材料としての研究はほとんど行われていないのが現状である。

1.4.2 Ti 系水素吸蔵合金

ブルックヘブン国立研究所の J. J. Reilly と R. H. Wiswall の両氏は、1974 年に TiFe を発見して³⁶⁾。この合金は、水素吸蔵量 1.8wt%、水素化反応熱は -23.0kJ/molH_2 、平衡水素圧が室温で 0.3MPa であり、他の合金に比べて安価で、実用化されやすい合金として研究されてきた。しかし、TiFe は最初の水素化が困難であり、活性化処理を行う必要がある³⁶⁾。その後、初期活性の容易な合金開発が進められ、様々な遷移金属との合金化が行われている。

TiFe_{1-x}M_x (M: Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni)合金では、第三の金属を置換した全ての水素化物の安定度は増大し、その水素吸蔵・放出平衡圧力は TiFe より低下することが報告されている³⁷⁾。これは、Mn、Cr、Niなどを置換することで合金の格子定数が増大され、格子収縮或いは結合の強さを減少させるためである。また、 β 相水素化物は、置換金属が $\text{Cr} > \text{Mn} > \text{Ni} > \text{Co}$ の順に安定化されることや、ヒステリシスが小さくなることが明らかにされている³⁸⁾。

TiCr₂ 系ラーベス相合金においても、同様に第三の金属を置換した Ti_{1+x}Cr_{2-y}Mn_y³⁹⁾や Ti_{1+x}Cr_{2-y}V_y⁴⁰⁾などの BCC 系合金が研究されている。Ti_{1+x}Cr_{2-y}Mn_yは、MgZn₂型の六方晶構造を有しており、初期活性がきわめて容易である。一方、Ti_{1+x}Cr_{2-y}V_yは、3wt%以上の水素を吸蔵することが可能である。

しかし、その水素放出量は 1.7wt%程度であり、水素を放出しない安定な水素化物相が多く残ってしまう。また、繰り返し水素を吸蔵・放出することで粒子が微細化され、最大水素吸蔵量が大きく低下してしまう。更に、V などの高価な金属を用いるために、合金コストが高いことも欠点の一つとして挙げられる。

1.4.3 錯体水素化物

1.4.3.1 Al-H(アラネート)系

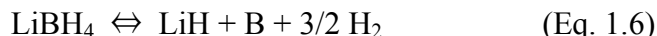
錯体水素化物が水素貯蔵材料として注目され始めたのは、1997 年のドイツ・マックスプランク研究所のグループによる NaAlH_4 の報告に因るところが大きい⁴¹⁾。 $(\text{AlH}_4)^-$ イオンを含む NaAlH_4 そのものは、可逆的な水素放出(の NaAlH_4 相分解)・吸蔵(NaAlH_4 への再結合)反応の進行が極めて遅く、特に再結合においては 100-400 気圧の高圧水素と 200-400℃の高温が必要である。しかし、彼らは触媒として Ti 化合物を液相反応によって添加した場合、比較的温和な条件で可逆的な反応が進行することを見出した⁴¹⁾。以下の反応式のような二段階の水素放出・吸蔵反応によってそれぞれ 3.7wt%および 1.9wt%の水素を貯蔵することが報告されている。



その後、触媒の添加方法や存在状態に関して研究が進められてきた^{42, 43)}。触媒の添加方法として、Ti アルコキシド或いは TiCl_3 を含む溶媒中で NaAlH_4 を再結晶化する方法や、 NaAlH_4 (或いは NaH と Al 金属)を TiCl_3 や Ti ブトオキシサイドなどとともに機械的に混合する方法などが検討されてきた。これらの触媒が NaAlH_4 表面だけに存在するのか、水素化物の内部に固溶するのも含めて、現在でも存在状態や触媒機構の解明に関する研究が行われている。 NaAlH_4 での水素貯蔵量は約 5.6wt%であるが、実質上は式 1.5 の第一反応だけが有効利用できると考えられている。更に、触媒添加量の増加とともに水素貯蔵量は低下する。

1.4.3.2 B-H(ボロハイドライド)系

2003 年、A. Zuttel らは次で示される LiBH_4 の熱分解による水素放出・吸蔵反応に注目した⁴⁴⁾。

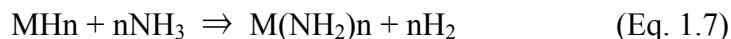


この反応では、 LiH として水素が材料中に残るにも関わらず 13.8wt%もの水素が放出されており、水素貯蔵材料としての潜在能力は高い。しかし、式 1.6 の反応は通常 275-380°C で進行するのみで、その低温化がひとつの課題であり、 SiO_2 の添加による水素放出温度の低下なども試みられている。

一方、より本質的に B-H 系そのものの熱力学的な不安定化を目指した統計的な研究も進んでいる。電子構造の実験的・理論的解析により、 LiBH_4 を不安定化して低温で水素を放出させるには、Li の代わりに Mg などの電気陰性度のより大きな元素を選定して、陽イオンと $(\text{BH}_4)^-$ イオンとのイオン結合性を弱めることが効果的であることが見出された^{45, 46)}。また、350 気圧・600°C の条件下において LiBH_4 への再吸蔵反応も確認されており⁴⁷⁾、更に緩和な条件での反応促進を目指して中間化合物や複合化の研究も行われている⁴⁸⁾。

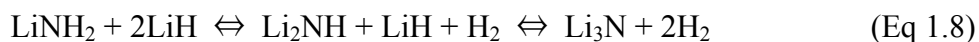
1.4.3.3 N-H(アミド・イミド)系

NH_2 (アミド)系や NH (イミド)系の試料は、金属 M 或いはその窒化物や水酸化物とアンモニアを反応させることにより合成される⁴⁹⁾。



一般的に試薬として販売されているのは LiNH_2 や NaNH_2 のみである。

LiNH_2 (リチウムアミド)からの水素放出反応の報告は 1910 年代にさかのぼるが、2002 年にシンガポール大学のグループが水素貯蔵材料としての特性に関する報告を行って以降、N-H 系の研究が活発になった⁵⁰⁾。 LiNH_2 は、 LiH と混合することにより二段階の水素放出・吸蔵反応によってそれぞれ約 5wt%の水素を貯蔵する。



この場合、比較的緩和な条件下(例えば 3 気圧、225℃)でも水素吸蔵反応が進行するが、放出反応は LiNH_2 、 Li_2NH でそれぞれ約 280℃、約 600℃(アルゴン中)であり、 LiBH_4 と同様に熱力学的な不安定化とそれにとまなう水素放出反応の低温化が研究されてきた。B-H 系と同様に、N-H 系においても陽イオンと $(\text{NH}_2)^-$ イオンとのイオン結合性を弱めることが非常に効果的であり⁵¹⁾、電気陰性度のより大きな Mg を陽イオンとする $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ が有望視されている⁵²⁾。しかしながら、 LiNH_2 (或いは $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$) だけを昇温すると、燃料電池反応の被毒要因となるアンモニアが放出されるため、これを抑制することが重要である。

1.4.4 高比表面積水素吸着材料

1997 年に A. C. Dillon らによってカーボンナノチューブの水素貯蔵特性(室温で 5-10wt%の水素を吸蔵・放出する)が報告されて以来⁵³⁾、炭素材料の作る多彩なナノ構造を利用した水素の物理吸着による貯蔵機能が注目されてきた。この系は、分子状水素が微細構造グラフェンシート表面に吸着していると捉えられ、活性炭、カーボンナノチューブ、ナノポーラスグラファイトなどの特殊なナノ構造化炭素系材料がこうした水素吸着能を担うとして注目されてきた。しかしながら、少なくともこれまでの先駆的な研究の多くは、他研究機関によるその後の追試実験や詳細な調査により否定されている。現在では、ナノ構造を有する炭素材料の表面吸着エネルギーは、約 5-10kJ/molH₂ であることが分かっており、室温で利用するには小さすぎることが分かっている。つまり、室温で物理吸着現象を利用した場合、10MPa 程度の水素圧を導入し、3000m²/g 級の比表面積を有する活性炭を用いた場合でも 1wt%程度しか水素を貯蔵しない。しかし、低温の液体窒素温度では、5wt%程度の水素吸着が観測されており、低温での使用には十分耐えうる水素貯蔵材料であるといえる⁵⁴⁾。

最近では、ナノ組織化した有機金属系フレーム構造(Metal Organic Frameworks: MOFs)への水素吸着が注目されているが、現時点では室温での水素吸着量はカーボン材料と同等の 1wt%程度である(液体窒素温度では、5-6wt%程度の水素吸着が観測されている)⁵⁵⁾。

1.5 誘導場活性化合成(Induction Field Activated Synthesis: IFAS)法

1.5.1 IFAS 法の原理

燃焼合成法は、十分に発熱量の大きい系(例: $\text{Al} + \text{N} \rightarrow \text{AlN} + 320 \text{ kJ/mol}$)において、試料先端に着火後は、外部からの熱供給なしで試料の生成熱のみで反応が進行し、均一な化合物が得られている。しかしながら、 $2\text{Mg} + \text{Ni} \rightarrow \text{Mg}_2\text{Ni} + 40 \text{ kJ/mol}$ のような発熱量の小さい系では生成熱のみで反応は進行せず、燃焼合成法では合成が困難である。そこで開発されたのが、誘導場活性化合成(Induction Field Activated Synthesis: IFAS)装置である。この装置を用いた IFAS 法の特徴は、(1)急速な昇温が可能である、(2)還元雰囲気での合成が可能であるため試料の酸化を防ぐことができる、(3)生成熱が小さい試料の作製が可能である、といった点である。IFAS 法は、窒化珪素製絶縁容器にカーボンシートで覆った圧粉体試料(カーボンカプセル)を置き、カーボンカプセルの周りを鋳物砂で取り囲み、コイルの中心に設置する。図 1.6 に示すように、カーボンシートと試料との間に MgO や BN 等を挟むことにより、カーボンとの反応を防止できる。また、被覆したカーボンシートが酸素を還元するため、試料の酸化を防止することが可能である。次に、コイルに高周波電流を印加すると磁束が発生し、カーボンカプセルに誘導電流が流れる。カーบอนは導電性であるが非常に高い抵抗を有するため、誘導電流が流れるとジュール熱が発生してカーボンシートが発熱し、温度が上昇する。

以上が IFAS 装置における誘導加熱の原理であるが、電流の周波数が高い高周波の場合には、カーボンシート内部の電流分布が、近似的に指数関数により、次のように表される。

$$I_x = I_0 e^{-\frac{x}{S}} \quad (\text{Eq. 1.8})$$

ここで、 I_x は表面の電流密度、 I_x は表面より深さ x の位置の電流密度である。また S は高周波電流の浸透深さといわれる値であって、円柱半径が S に比べて大きな場合には、材料の電磁氣的性質と電流の周波数によって、次式のような関係で与えられる。

$$S = \frac{5.030}{\sqrt{\mu \sigma f}} \quad (\text{Eq. 1.9})$$

この式中の σ は伝導率 μ は比導磁率、 f は周波数(Hz)である。同じ材料であれば浸透深さ S は周波数が高いほど小になる。誘導によってカーボンシートに流れる全電流を I_t とすれば、 I_t は次式で与えられる。

$$I_t = \int_0^a I_x dx = I_0 \int_0^a e^{-\frac{x}{S}} \cong I_0 \cdot S \quad (\text{Eq. 1.10})$$

すなわち、単位長に流れる全電流 I_x は、表面の電流密度 I_0 に浸透深さ S を乗じた値に等しい。実際には S の深さにおいて、電流密度は e^{-1} すなわち約 37 %に低下し、ジュールの法則による電流密度は 13.6 %に減少する。

このように、IFAS は誘導電流を用いて試料を周りから加熱し、反応開始から終了まで外部から試料に熱を供給することが可能である。したがって、生成熱が小さく作製が困難であった反応系においても、合成が可能となった。さらに、圧力媒体に鋳物砂を用いて擬等法的な圧力をかけることにより、緻密な試料の作製が可能である。

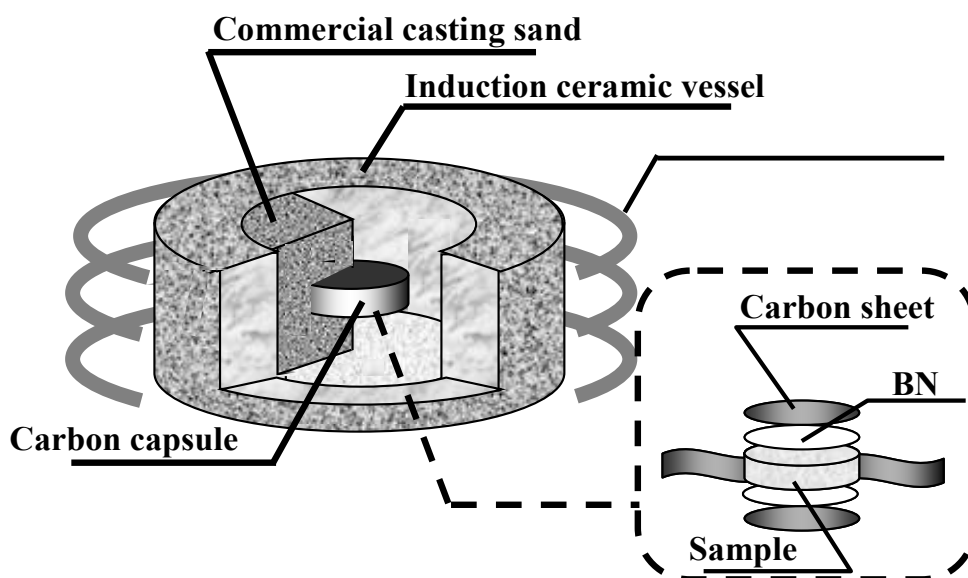


Fig.1.6 scheme of Induction Field Activated synthesis (IFAS) method.

1.6 メカニカルグラインディング(Mechanical Grinding: MG)法^{56, 57)}

1.6.1 MG 法とは

粉砕の方法は多種多様なものがある。その目的は、粒子の微細化だけでなく、結晶子の微細化、ひずみエネルギーの蓄積さらには特定の原子間結合の破壊によりアモルファス相などの非平衡相を得るなどさまざまである。粉砕の力の加え方は主として圧縮、衝撃、せん断、曲げなどで、粉砕機内ではこれらの機構が単独ではなく同時に複合して行われるのが普通である。

粉砕によく用いられる方法としてボールミルがある。ボールミルとは、容器中に対象となる物質と硬質のボールを装填し、回転や振動を与えて、ボール間あるいはボールと物質との間で起こる衝突・衝撃を利用して、物質の粉砕・混合を行う方法である。ここで、ボールミルを用いる場合、熱力学的な観点から論議すると、機械的合金(Mechanical Alloying : MA)法と機械的粉砕(Mechanical Grinding : MG)法を使い分けることが大切である。2 種類以上の元素粉末の物理的な混合物を出発原料としてボールミルを行い、固相拡散により合金化を実現して非平衡相を得る方法が MA 法、単一の元素、あるいは単一の化合物、単一の合金粉末を出発原料としてボールミルを行い、非平衡相を得る方法が MG 法である。前者は、界面における元素間の相互拡散と合金化が重要な役割を果たす。しかし、後者はもともと単一の元素、あるいは化合物やすでに合金化されている単一の物質を出発原料としているため、元素間の相互拡散は問題とならず、純粹に結晶の崩壊過程のみが主要な変化となる。したがって、ボールミルによる物質のアモルファス化のメカニズムを考察する場合、MG 法は MA 法より単純である。次に、粉砕機のいくつかの例を示す。

(1) スタンプミル

このミルの構造は単純で、古くから金属粉末の微粉砕などに使用されている。最も単純なものは、杵がシャフトを介してカムによって引き上げられた後、自重によって臼に落下し、その中にある原料に衝撃を与え粉砕する。杵や臼にはセラミックスや超硬合金が使用される。

(2) ローラミル

ローラミルは、複数個の回転するロールの間隙に原料を通すことにより、圧

縮・せん断および摩擦力を加えて粉砕する。大量処理用ミルのロールには耐摩耗性に優れるセラミックスや超硬合金が使用され、古くから活用されている。

(3)振動ミル

振動ミルは、スプリング支持のベースに固定した容器に複雑な動きの振動を加えることにより、粉砕媒体(ボールなど)の衝突を起こし粉砕を行うものである。粉砕効率がよく、雰囲気コントロールが容易であるのが特徴である。湿式微粉砕・分散に広く活用されている。

(4)ジェットミル

ジェットミルはいわゆる気流粉砕方式の粉砕機であり、ジェット気流に粒子を巻き込み、相互衝突させることによって粉砕するものである。粒子を含んだ気流が強く当たる容器の内壁や、ノズル部分に耐摩耗性に優れるセラミックスや超硬合金を使用する場合がある。

1.6.2 遊星型ボールミル

総体的に遊星型ボールミルはゴム・プラスチック以外のすべての試料を粉砕できると言われている。その中でも金属(メカニカルアロイングを主体に)・セラミックス・岩石・石炭・石灰・セメント・薬品・電子材料・超伝導材料等の粉砕及び混合などに特に優れている。遊星ボールミルは公転テーブル上における粉砕ポットの公転と、自転する粉砕ポットの遊星運動で粉砕ポット内の試料を微粉砕するため、MG 効率は有効公転直径と公転回転数に依存することがいえる。遊星ボールミルによる MG 処理ではナノメートルレベルの混合ができるとされており、原子レベルで混合されアモルファスができるという報告もある。また、MA によって合金化が起こるメカニズムは、主にボール同士にはさまれた粉末が圧縮、圧延され、フレーク状になったものが折りたたまれ、さらに圧縮、圧延される過程の繰り返しである。この過程は、*kneeding* と呼ばれている。この過程は、原子レベルでの微細な混合が起こる過程は多くのすべり面での繰り返しであると考えられる。また、遊星型ボールミルの重力加速度は以下の計算により算出できる^{58,59)}。

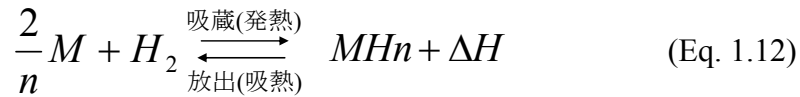
$$g^*=(\omega_1^2/2)\{G+D(1+R)^2\} \quad (\text{Eq. 1.11})$$

ここで、 ω_1 は公転角速度、 G は公転直径(0.285m)、 D はミルポッド内径(0.07m)、そして R は自転/公転比(1.092)である。

1.7 水素吸蔵・放出特性評価(Sieverts 型装置)

1.7.1 水素吸蔵合金の圧力 - 組成等温線(PCT 曲線)について

水素吸蔵合金の反応式は、次の式で表される。



この反応の平衡状態を表すものとして、気体水素の圧力 P 、固相の組成 C 、そして温度 T を軸にとって 3 次元的に表現する。しかし、立体状態図は紙上では表現しにくいので、合金 - 水素系の圧力 - 組成等温線で表現する方法がとられている。この場合、 LaNi_5 、 TiFe 、 Mg_2Ni などの合金は通常一成分とみなされる。

図 1.7 に金属 - 水素系の典型的な圧力 - 組成等温線を示す。3 本の等温線は、それぞれの温度軸の T_1 、 T_2 、 T_3 の断面における圧力と固相の組成との関係を示したものである。縦軸は気体水素の各温度における平衡水素圧(P)を示し、横軸は固相中の水素原子 H と金属原子 M の比、 H/M (水素原子数/金属原子数)を示し、水素化物相の化学量論組成に対応し、水素組成といわれる。一定温度 T_1 に保ったまま、水素圧を上げていくと、金属中に水素が溶解し、 H/M は曲線 AB にそって増大する。水素圧が高いほど水素組成は増すが、 B 点はその限界域である。 AB 間では金属内に水素原子が溶解し固溶体を生成する。水素の固溶した相を α 相と呼んでいる。固溶した水素濃度は、平衡状態にある水素圧力の平方根に比例するという Sieverts の法則が成立する。水素組成が B 点に達すると、 α 相が水素ガスと反応して水素化物相、 β 相が生成されはじめ、金属は水素を吸蔵し、水素組成が増大する。 C 点に達すると α 相は全て β 相に変わる。 C 点を過ぎると β 相にはわずかな過剰の水素が入るが、そのためには高い水素圧力が必要であり、 D 点の水素吸蔵量の限界となる。

α 相と β 相の二つが共存する組成範囲があり、その範囲内では低温条件で平衡

水素圧が一定となる。このような等温線の水平な部分(BC 間)をプラトーと呼んでいる。水素吸蔵合金の反応水素吸蔵/放出の反応式における n はプラトー右端における組成と対応している。水素の吸蔵、放出過程で平衡水素圧は異なり、この減少をヒステリシスと呼んでいる。温度を $T_1 \rightarrow T_2 \rightarrow T_3$ と上げると平衡水素圧は高くなる。圧力の単位は SI 単位のメガパスカル(MPa)が用いられるが、気圧(atm)も慣習的に用いられている。プラトー間の存在はギブスの相律から理解される。

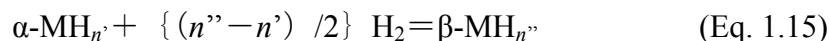
ギブスの相律によれば、平衡状態における系の自由度 f は、成分の数を c 、相の数を p とすると、次式で示される。

$$f = c - p + 2 \quad (\text{Eq. 1.13})$$

この時、金属あるいは合金の水素化反応の平衡状態を適用すると、成分数は金属と水素であり、 $c=2$ である。よって、

$$f = 4 - p \quad (\text{Eq. 1.14})$$

水素の固溶領域(A→B)では、存在する相は α 相と水素ガスの気相で $p=2$ である。したがって、 $f=2$ で圧力は温度と水素組成によって変化することになる。 n' は T_1 、 P_1 における水素の溶解度を示している。金属内の水素密度が増加すると、やがて組成によって平衡水素圧が変わらなくなる。プラトー領域(B→C)では、存在する相は組成 n' の α 相と組成 n'' の β 相と水素の気相で $p=3$ となる。したがって、 $f=1$ で平衡水素圧は一定温度で水素組成が変化しても変わらず一定となる。 n'' は β 相の T_1 、 P_1 における非化学量論組成を示している。従って、温度 T_1 における定圧領域での反応は次式で表される。



水素化物の不定化領域(C→D)では、存在する相は β 相と気相で $p=2$ であり、ゆえに $f=2$ となり、再び圧力は水素組成と温度に依存して変化する。プラトー圧は、

式の反応の平衡水素圧であり、水素放出過程での平衡水素圧を解離圧とも表現される。解離圧は温度上昇と共に指数関数的に増大し、限界温度に達するプラトー幅はしだいに減少し、臨界温度に達するまでプラトー幅はしだいに減少し、臨界温度で定圧領域が消滅する。この温度以上では固相は1相となる。

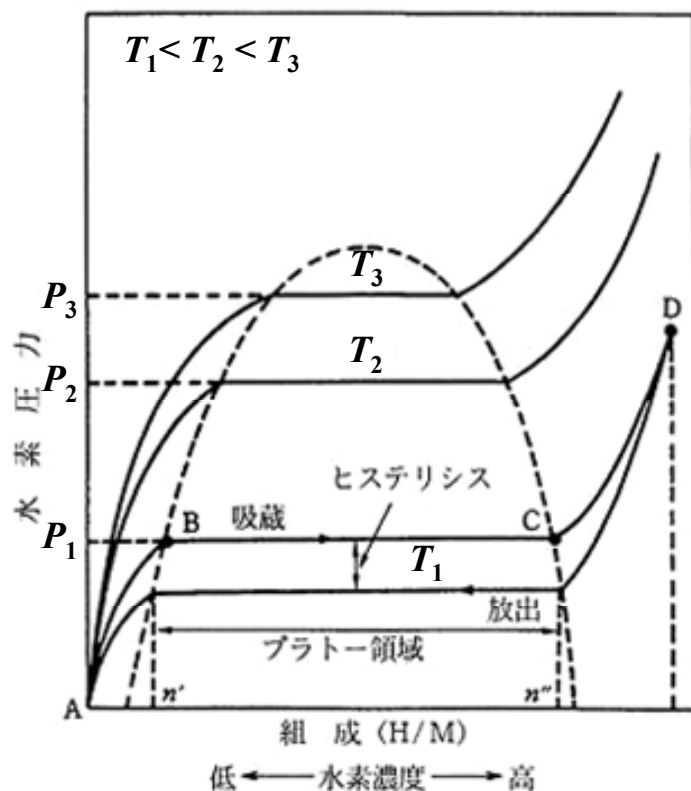


Fig.1.7 PCT curves measured at several temperatures.

1.7.2 水素吸蔵合金の圧力 - 組成等温線(PCT 曲線)の測定

1.7.2.1 圧力 - 組成等温線(PCT 曲線)の測定装置

測定装置の基本的な構造を示す(図 1.8)。また、測定装置および測定方法の注意事項として、以下に示すようなことが挙げられる。

- (1) 試料容器 G、蓄圧容器 E、圧力計 C、バルブ $I_1 \sim I_4$ 、配管の高圧の水素と直接接触する部分はステンレス、銅、真鍮などの材質のものを使用する。
- (2) 新しく組み立てた測定装置は、試料容器に試料を入れないで圧力 - 組成等温線測定と同様の空試験を最初に行なう。測定系の容積及び試料容器の容積の測定が正確に行なわれていれば、毎回 $\Delta(H/M)=0.00(\Delta W=0.00)$ が成立する。
- (3) 試料容器は、水平に近い角度に保持する。
- (4) 試料容器に体積充填率 40 % 以上の試料を充填すると、正確な PCT 特性が得られない。
- (5) 試料を一定温度に保持するためには、水浴、油浴などの液体媒体を用いる。電気炉は、空気が熱媒体であるため熱伝導率が低く、安全性の面からも好ましくない。
- (6) 蓄圧容器を含む系全体の温度が大きく変化しないように配慮する。
- (7) 温度計測は、 ± 0.1 °C の精度で測定できる温度計を使用して行なうことが好ましい。

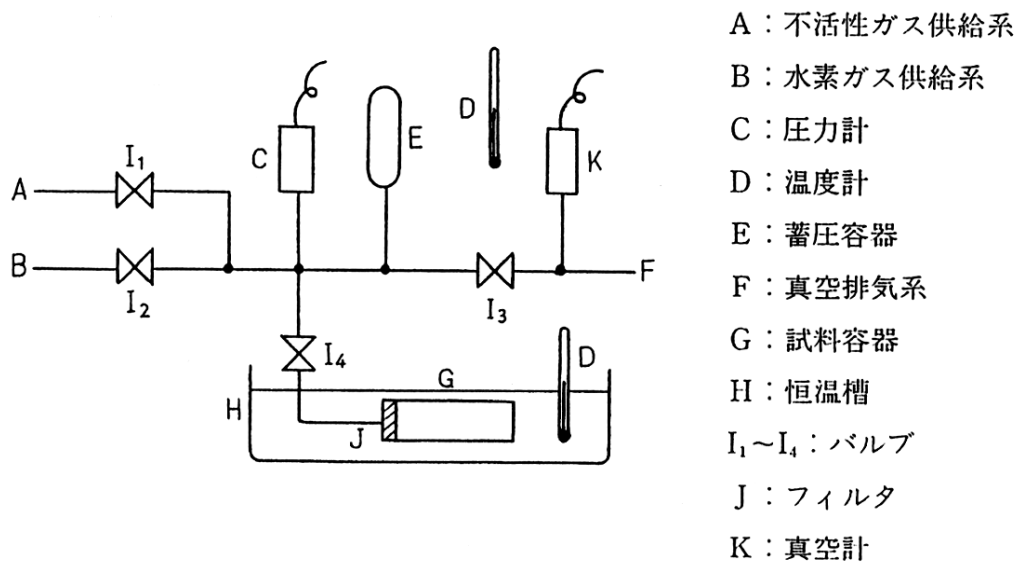


Fig.1.8 Basic configuration of PCT measurement apparatus.

1.7.2.2 圧力 - 組成等温線(PCT 曲線)の測定準備

圧力 - 組成等温線を測定するために必要な準備を記載する。なお、(5)～(7)は前処理に分類する。

(1) 試料の粉砕

粉砕可能な試料は、処理開始直前に目開き 1mm の網ふるいを全通するまでボール盤、ミリングマシンによって粉砕する。

(2) 試料の量

試料は、体積充填率が試料容器の 5～20 %になるよう 0.1～100g の範囲で秤量する。秤量精度は、 $\pm 0.1\%$ とする。

(3) 漏洩試験

試料を納めた容器を測定装置に接続し、測定する最大圧力まで不活性ガスを導入して、漏洩の無いことを確認する。

(4) 測定系と試料容器内容積の測定

標準容器(容積 v)を、バルブ(I_4)を挟んで測定系(容積 v_d : 配管、圧力計蓄圧容器の和)に接続する。圧力 p_1 の標準容器内の不活性ガスを、あらかじめ真空排気してある測定系と共存させた後の圧力を p_2 とする。 v_d は、次の式から算出する。

$$p_1 v = p_2 (v + v_d) \quad (\text{Eq. 1.16})$$

次に、試料容器を測定系に接続し、圧力 p_3 の試料容器内の不活性ガスを、あらかじめ真空排気してある測定系と共存させた後の圧力を p_4 とする。試料容器内容積(v_r)は、次の式から算出する。

$$p_3 v_r = p_4 (v_r + v_d) \quad (\text{Eq. 1.17})$$

これらの測定は、いずれも室温で行なう。最初の圧力 p_1 及び p_3 は、1MPa 前後とし、5 回計測を行なって v_d 及び v_r を計算する。最大値及び最小値を除き、残る 3 個の平均値を有効数字 3 桁まで求める。

(5) 試料容器内の水素ガス置換

室温で1分間真空脱気を行ない、0.1～0.2 MPaの水素ガスを導入して1分間保持する。これを3回繰り返す。

(6) 活性化処理

室温で真空脱気処理(試料容器の圧力を1kPa以下に数分間保持して金属水素化物相を分解し、金属相(水素固溶相)にもどすこと)を行う。次に、室温で測定系が利用できる最高の圧力近くまで水素ガスを試料容器内に導入し、バルブ(I₂)を閉じて圧力の低下が認められなくなるまで放置する。必要ならば水素ガスを追加する。この方法で活性化が進まない場合は、再度試料容器を真空脱気してから、適度な温度に加熱し、再び水素ガスを導入して室温に戻す。

(7) 安定化処理

圧力-組成等温線測定で温度で繰り返し水素吸蔵・放出を行なって、反応速度を速やかにすると共に、吸蔵・放出特性を安定化させる。

1.7.2.3 圧力-組成等温線(PCT 曲線)の測定

測定方法は、以下に示す真空原点法を用いる。

- (1) 蓄圧容器と測定系の温度 $T_d(K)$ 、試料の温度 $T_r(K)$ およびバルブ I₄ を開いた状態での平衡圧 p_r を測定する。
- (2) バルブ(I₄)を閉じる。吸収線図測定の場合はバルブ(I₂)を開いて、 v_d の圧力を増加の方向に、放出線図測定の場合はバルブ(I₃)を開いて圧力を減少の方向に適当量だけ変化させてからバルブを閉じ、 p_d を測定する。
- (3) バルブ(I₄)を開き、系全体の圧力が平衡値を示すに至るまで放置する。平衡状態に達した時、試料容器内の温度 T_d' および平衡圧力 p_r' を測定する。この T_d' と p_r' の数値を次の測定時に T_d 、 p_r として使用する。再び(2)から同様な操作を繰り返す。

測定の点数は、吸蔵・放出線図各々10～20点とする。このとき予備実験測定を行なって、PCT 線の直線部分は少なめに、曲線部分は多めに測定点をとる。

データを次の式のいずれかに代入して、一回の測定ごとの対合金重量百分率

(wt%)の変化量 ΔW または水素と合金の原子数比の変化量 $\Delta(H/M)$ を計算する。
 計算値は、小数点以下3桁目まで求めて JIS Z 8401 に従って丸め、小数点以下2桁目まで表示する。

$$\Delta W = \frac{201.6}{RX} \left[\left(\frac{p_d v_d}{T_d} + \frac{p_r v_r}{T_r} \right) - p_r' \left(\frac{v_r}{T_r} + \frac{v_d}{T_d'} \right) \right] \quad (\text{Eq. 1.18})$$

$$\Delta \frac{H}{M} = \frac{2}{RM} \left[\left(\frac{p_d v_d}{T_d} + \frac{p_r v_d}{T_r} \right) - p_r' \left(\frac{v_r}{T_r} + \frac{v_d}{T_d'} \right) \right] \quad (\text{Eq. 1.19})$$

ΔW または $\Delta(H/M)$ を積算して x 軸に、平衡圧力を y 軸に取って圧力 - 組成等温線をプロットする(対数目盛でもよい)。

1.7.3 水素化・脱水素速度の測定

1.7.3.1 速度特性

反応の速度は律速過程に支配される。すなわち、水素化反応をいくつかの素過程のなかで最も遅いものだけで全体の速度が決まり、ほかのより速い過程には影響されない。合金の水素化反応の一連の過程は、合金から熱が外部に伝わって温度が低下すると共に、水素ガスが合金表面へと拡散してきて、水素分子が合金表面に物理吸着し、物理吸着した状態で解離反応活性の高い部分へと移動し、水素原子へと解離して化学吸着する。解離反応活性の高い部分は水素吸蔵性の高いバルク部分まで移動して、バルク部分に溶解する。

この部分が金属相である場合と、金属水素化物相の場合がある。表面近傍が金属相になっている場合は、金属相に固溶した水素が金属相中を拡散し、固溶限濃度になるまで全体に広がって溶けつづける。固溶の限界濃度に達すれば、金属水素化物の結晶核に接した部分から水素化物相に変態する。もしも、金属水素化物相の核がなければ、過冷却的な固溶しすぎた状態が生じる。一方、金属水素化物相が表面の解離反応活性部分に接している場合は、金属水素化物相にさらに過剰の水素が固溶して、金属水素化物相中を拡散して移動する。水素

が金属相との海面に達すると、すでに金属相は固溶限になっているはずなので、界面部分での相変態が起こり金属水素化物相の結晶が成長することになる。水素放出直後は表面近傍が金属相になっていると推測でき、吸蔵が進むと金属相は水素化物層に覆われると考えられる。このため、吸蔵反応の初期と後期で過程が異なる場合がある。

$1/2 \text{H}_2$ (ガス)

↓

$1/2 \text{H}_2$ (物理吸着・粒子表面)

↓

$1/2 \text{H}_2$ (物理吸着・触媒活性種表面)

↓

H(化学吸着・触媒活性種表面)→H(合金相表面)→H(固溶・合金相)→H(合金相内部)→H 水素化物核生成→水素化物成長

↓

H(水素化物表面)→H(固溶・水素化物)→H(水素化物内部)→H(合金相表面)→水素化物成長

このように複雑で多段階にわたる素過程のどれが律速になるかは分からないし、反応条件や反応の進行によっても律速過程が置き換わる可能性があり、これまで多くの測定と解析が行われてきた結果では、希土類系やラーベス相合金では、伝熱律速かガス拡散律速であり、そうでなければ表面被毒による表面反応律速であった。しかし合金の特性としての反応速度を定量化するのが目的であれば、熱移動や水素ガスの移動が律速する条件で測定するのは無意味である。また、水素中の微量の不純物による表面被毒の影響や放出後のエージングの影響が速度特性値の桁を変化させるほど大きい場合があるため、再現性のある合金固有の物性値として測定するには、特別の反応条件に規定することが必要になる。

1.7.3.2 水素吸蔵速度の測定

水素吸蔵速度の測定は、第 7 節 2.1 項で示した装置を用いて測定することが出来る。また、測定前の準備として、第 7 節 2.2 項に示した(1)～(4)をあらかじめ行っておく必要がある。測定は以下の手順で行う。

- (1) 試料室内に試料を充填し、装置内全体を真空排気する。
- (2) 測定室内に試料の水素吸蔵・放出平衡圧力以上の水素を充填する。この時、試料容器内以外の配管および蓄圧容器内の水素は排気しておく。
- (3) 測定温度に設定された恒温槽または電気炉内に試料容器を入れ、温度が安定するまで待つ。
- (4) 測定開始とともに I_4 バルブを開け、時間に対する系内の圧力変化を記録する。

以上の手順で測定した系内の圧力変化から、次に示す式を用いて試料の水素吸蔵曲線を得ることが出来る。

$$W(t) = \frac{2A_H}{RX} \left(\frac{v_d}{z_d T_d} + \frac{v_V}{z_r T_r} \right) \{ [p_0 - p(t)] - [p_{b0} - p_b(t)] \} \times 100\% \quad (\text{Eq. 1.20})$$

A_H : 水素の原子量 T_d : 測定系の温度 p_{b0} : ブランク測定の初圧
 R : 気体定数 T_r : 試料系の温度 $p_b(t)$: 時間 t におけるブランク測定の圧力
 X : 試料の質量 z_d, z_r : 圧縮率因子
 v_d : 測定系の容積 p_0 : 試料測定の初圧
 v_V : 試料系の容積 $p(t)$: 時間 t における試料測定の圧力

1.7.3.3 水素放出速度の測定

水素吸蔵速度の測定と同様に、第 7 節 2.1 項で示した装置を用いて測定することが出来る。また、測定前の準備として、第 7 節 2.2 項に示した(1)～(4)をあらかじめ行っておく必要がある。測定は以下の手順で行う。

- (1) 試料室内に試料を充填し、装置内全体を真空排気する。
- (2) 測定温度に設定された恒温槽または電気炉内に試料容器を入れ、温度が安定するまで待つ。
- (3) 試料容器内以外の配管および蓄圧容器内に水素を導入する。この時、I₄バルブ以下の測定室内には水素を導入せず、真空状態を保っておく。
- (4) 測定開始とともに I₄バルブを開け、試料室内に水素を導入する。この時の時間に対する系内の圧力変化を記録しておく。

以上の手順で測定した系内の圧力変化から、水素吸蔵速度測定と同様に、式 1.20 を用いることで試料の水素放出曲線を得ることが出来る。

1.8 参考文献

- 1) D. P. Gregory, *Scientific American*, **228** (1973) 13-21.
- 2) C. Marchetti, *Chemical Economy & Engineering Review*, **5** (1973) 7-24.
- 3) C-J. Winter and J. Nitsch Ed.: *Hydrogen as an Energy Carrier, -Technologies, System, Economy-*, Springer-Verlag, (1988)
- 4) Y. Yurum Ed.: *Hydrogen Energy System, -Production and Utilization of Hydrogen and Future Aspects*, NATO ASI Series, E-Vol. 295, Kluwer Academic Publishers, (1995)
- 5) D. L. Block and T. N. Veziroglu Ed.: *Hydrogen Energy Progress X*, International Association for Hydrogen Energy, (1994)
- 6) T. N. Veziroglu et al. Ed.: *Hydrogen Energy Progress XI*, International Association for Hydrogen Energy, (1994)
- 7) W. Balthasar, *Int. J. Hydrogen Energy*, **9** (1984) 649-668.
- 8) M. Steinberg and H. C. Cheng, *Int. J. Hydrogen Energy*, **14** (1989) 797-820.
- 9) 増子芳範, 佐々木孝, *PETROTECH*, **11** (1993) 1042-1043.
- 10) 五十嵐哲, *化学工学*, **58** (1994) 861-866.
- 11) 村岡正三, 浅見幸雄, *化学経済*, **30** (11) (1983) 49-53.
- 12) 黄燕清ら, *日本金属学会会報*, **18** (1797) 694-703
- 13) A. Sieverts and G. Zapf, *Z. Phys. Chem.*, **174** (1935) 359-364.

- 14) 大角泰章, *金属*, **66** (1996) 391-394.
- 15) J.F. Stampfer et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **82** (1960) 3504-3508.
- 16) G. Barkhordarian et al., *J. Phys. Chem. B*, **110** (2006) 11020-11024.
- 17) H. Yuan et al., *Mater. Chem. Phys.*, **83** (2004) 340-344.
- 18) C. B. Walker and M. Marezio, *Acta Met.*, **7** (1959) 769-773.
- 19) F. H. Ellinger et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **77** (1955) 2647-2648.
- 20) M. Yamaguchi, E. Akiba, In: R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer (Eds) *Material science and technology*, **vol. 3B** VCH, New York, (1994) p 333.
- 21) M. Y. Song, *J. Mater. Sci.*, **30** (1995) 1343-1351.
- 22) F. D. Manchester and D. Khatamian, *Mater. Sci. Forum*, **31** (1988) 261-296.
- 23) L. Schlapbach, In: *Surface and dynamic properties, applications*. Springer, Berlin, (1992) p 328.
- 24) J. K. Nørskov, et al., *Phys. Rev. Lett.*, **46** (1981) 257-260.
- 25) J. J. Reilly and R. H. Wiswall Jr., *Inorg. Chem.*, **7** (1968) 2254-2256.
- 26) J. Schefer et al., *J. Less-common Met.*, **74** (1980) 65-73.
- 27) P. Zolliker et al., *J. Less-common Met.*, **115** (1986) 65-78.
- 28) P. Zolliker et al., *Inorg. Chem.*, **25** (1986) 3590-3593.
- 29) J. Genossar and P. S. Rudman, *J. Phys. Chem. Solid.*, **42** (1981) 611-616.
- 30) K. Yvon et al., *Inorg. Chem.*, **20** (1981) 2776-2778.
- 31) J. H. N. van Vucht et al., *Philips Res. Rept.*, **25** (1970) 133-140.
- 32) J. J. G. Willems and G. Thomas, *J. Less-common Met.*, **129** (1987) 13-30.
- 33) W. M. Mueller : in “Metal Hydrides”, W. M. Mueller et al. Eds., Academic Press, New York and London, (1968) p 386.
- 34) R. Hempelmann et al., *J. Less-common Met.*, **104** (1984) 1-12.
- 35) J. L. Soubeyroux et al., *J. Less-common Met.*, **129** (1987) 181-186.
- 36) J. J. Reilly and R. H. Wiswall Jr., *Inorg. Chem.*, **13** (1974) 218-222.
- 37) J. J. Reilly et al., BNL Reports, (1975) 20791 ; (1976) 21322.
- 38) M. H. Mints and S. Vaknin, *J. Appl. Phys.*, **52** (1981) 463-467.
- 39) Y. Osumi et al., *J. Less-common Met.*, **89** (1983) 257-262.
- 40) 大角泰章, *ソーダと塩素*, **34** (1983) 195-230.

- 41) B. Bogdanovic and M. Schwickardi, *J. Alloys Compd.*, **253** (1997) 1-9.
- 42) C. M. Jensen and K. J. Gross, *Appl. Phys. A*, **72** (2001) 213-219.
- 43) D. Sun et al., *J. Alloys Compd.*, **337** (2002) L8-L11.
- 44) A. Zuttel et al., *J. Power Sources*, **118** (2003) 1-7.
- 45) S. Orimo et al., *Mater. Sci. Eng. B*, **108** (2004) 51-53.
- 46) K. Miwa et al., *Phys. Rev. B*, **69** (2004) 245120.
- 47) S. Orimo et al., *J. Alloys Compd.*, **404** (2005) 427-430.
- 48) N. Ohba et al., *Phys. Rev. B*, **74** (2006) 075110.
- 49) V. H. Jacobs and R. Juza, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **370** (1969) 254-261.
- 50) P. Chen et al., *Nature*, **420** (2002) 302-304.
- 51) Y. Nakamori and S. Orimo, *J. Alloys Compd.*, **370** (2004) 271-275.
- 52) S. Orimo et al., *Appl. Phys. A*, **79** (2004) 1765-1767.
- 53) A. C. Dillon et al., *Nature*, **386** (1997) 377-379.
- 54) B. Panella et al., *Carbon*, **43** (2005) 2209-2214.
- 55) A. Daily et al., *J. Phys. Chem. B*, **110** (2006) 1099-1101.
- 56) 水谷宇一郎, *金属*, **65** (1995) 999-1000.
- 57) 那須稔雄, *金属*, **65**, (1995) 1021-1028.
- 58) T. Takeuchi et al., *Kurimoto Technical Report*, **28** (1993) 28-33.
- 59) U. Mizutani et al., *J. Mater. Sci. Lett.*, **12** (1993) 629-632.

第 2 章

誘導場活性化化合物法を用いた Mg_2Ni の作製と

その水素吸蔵・放出挙動

2.1 緒言

近年、化石燃料の枯渇や地球環境問題から、化石燃料に代わるエネルギー源として水素が注目されている。しかしながら、水素は爆発性の高い気体であり、安全でコンパクトな貯蔵が困難である。現状では、高圧水素タンクを用いた貯蔵が一般的であるが、更に安全かつコンパクトに貯蔵する方法として、固体状態で水素を保存する水素貯蔵材料の研究が行われている。水素貯蔵材料に求められる条件として、高い水素貯蔵密度、毒性がないこと、そして高い純度の水素を取り出すことが可能であることが挙げられる¹⁾。また、これらの条件を満たさないと燃料電池車に使用することが出来ないことが示されている²⁾。これまでに、金属水素化物²⁻⁶⁾や有機金属錯体(Metal Organic Frameworks: MOFs)⁷⁾、カーボンナノチューブ⁸⁾、アラネート^{9,10)}、アミド^{11,12)}等を用いた水素貯蔵の研究が行われている。しかしながら、実用的な材料の開発は未だに行われていない。

Mg-Ni 系合金として最もよく知られる Mg_2Ni は、比較的高い 3.6wt% の水素を吸蔵することから、水素貯蔵材料として期待されている¹³⁾。しかし、従来の工業的製法であるアーク溶解法では、単相の Mg_2Ni の作製は困難であることが知られている¹⁴⁾。これは、2000-6000℃という高温域で合成が行われるため、高い蒸気圧をもつ Mg が蒸発し合金組成に狂いが生じることが原因である。また、高エネルギーボールミルを用いて、固相反応によって合金化させるメカニカルアロイング(Mechanical Alloying: MA)法を用いた合金の作製も行われている¹⁵⁻¹⁷⁾。しかし、MA 法では長時間の合成時間が必要であり、合成容器から試料の回収が困難であるという欠点を有する。そこで、本研究では誘導場活性化合成(Induction Field Activated Synthesis: IFAS)法による単相の Mg_2Ni 合金の作製を試み、その水素吸蔵・放出挙動を調べた。

2.2 実験操作

Mg 粉末(純度: 99.9%, 平均粒径: 180 μm , 高純度化学研究所製)、と Ni 粉末(純度: 99.9%, 平均粒径: 63 μm , 高純度化学研究所製)を化学量論比 Mg:Ni = 2:1 に秤量後、 Al_2O_3 製ボールと一緒に Al_2O_3 製容器(500ml)内へ封入(ボール重量:粉末重量 = 10:1)し、ロータリーボールミルにて 48 時間の乾式混合を行った。なお、粉末の秤量および回収は、不活性ガス循環精製装置によって酸素濃度 3ppm 以下、

水分濃度 5ppm 以下に制御された Ar 雰囲気グローブボックス内にて行なった。この混合粉末(粉末重量: 5-10g)をカーボンカプセル(直径: 40mm, 厚さ: 4mm)内に封入し、IFAS 装置にて熱処理(50V, 100A, 70kHz, 合成温度: 700-800°C, 保持時間: 0min)を行った。作製した試料の構造解析は、X 線回折装置(X-Ray Diffraction: XRD, RINT-2500, リガク製)を用い、管電圧 20kV、管電流 200mA で操作された CuK α 線($\lambda = 1.54050 \text{ \AA}$)を用いて行った。水素吸蔵・放出特性の測定は、PCT 特性測定装置(Pressure-Composition-Temperature: PCT, Sieverts 型, 鈴木商館製)による最大水素吸蔵量および水素吸蔵・放出平衡圧力の測定を行った。この時、①真空引き 1 時間、②水素吸蔵・放出サイクル(各 10 分 $\times$ 3 サイクル)、③10MPa 水素加圧 2 時間、④真空引き 1 時間の手順で初期活性化処理を行った後に測定を行った。試料の水素吸蔵・放出サイクル特性の評価として、示差走査熱分析装置(Differential Scanning Calorimetry: DSC, DSC8230HP, リガク製)を用い、1 MPa の H₂ flow 下、5°C/min の昇温・降温速度で 20 サイクルの測定を行った。

2.3 結果および考察

2.3.1 Mg₂Ni 合金の作製

図 2.1 に Mg-Ni 系の相図¹⁸⁾を示す。図 2.1 から、化学量論比 Mg:Ni=2:1、508°C から 758°C の条件において単相の Mg₂Ni が得られることが分かる。また、化学量論比 Mg:Ni = 2:1 からずれることで、不純物として未反応の Mg や Ni が試料中に残存することや、MgNi₂ が生成される可能性がある。同様に、508°C から 758°C の温度範囲外での合成においても不純物の混入が考えられる。これらの不純物は、試料の最大水素吸蔵量の低下や、水素吸蔵および放出を妨害することが考えられる。特に、MgNi₂ は水素を吸蔵しないため、MgNi₂ が生成されることは望ましくない。従って、単相の Mg₂Ni を得るために、IFAS 法による Mg₂Ni の合成条件を検討した。

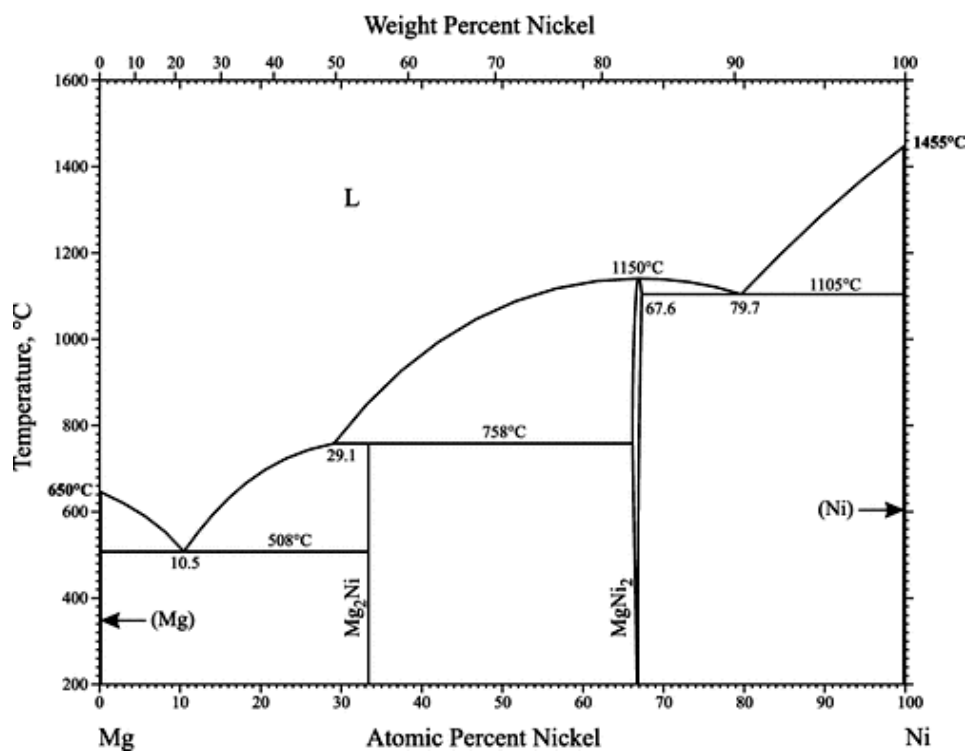


Fig.2.1 Phase diagram of Mg-Ni.

図 2.2 にカーボンカプセルの概略図を示す。本実験において、試料の温度測定は、試料の中心部および試料の外側の 2 点で行なった。これは、IFAS 法がカーボンシートのジュール熱によって試料を合成するために、試料中心部と外側で温度差が生じることが予想されるためである。また、カーボンシートと試料の接触部に窒化ホウ素(Boron Nitride: BN)粉末を塗布した。これは、試料とカーボンシートが反応するのを防ぐためである。

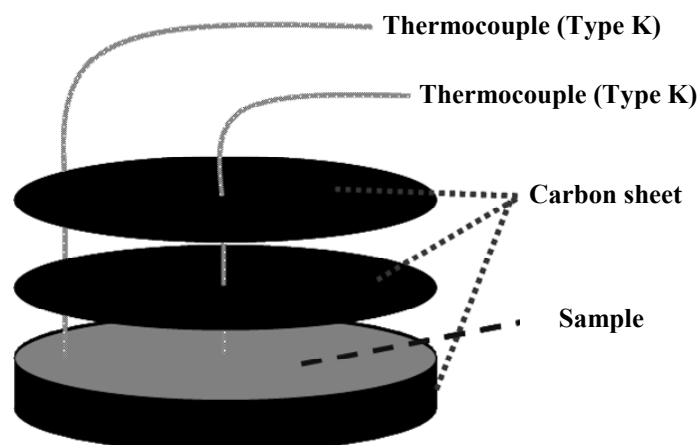


Fig.2.2 Scheme of the carbon capsule.

図 2.3 に IFAS における Mg-Ni 混合粉末の温度測定結果を示す。昇温過程において、500℃付近から急激な温度上昇が確認された。これは、以下の反応が生じていると考えられる。



また、試料中心部が 700℃に到達したとき、試料の外側の温度は 800℃であり、各温度測定部で約 100℃の温度差が生じていることが分かった。そのため、試料中心部と試料の外側で作製した合金の組成が異なることが示唆される。

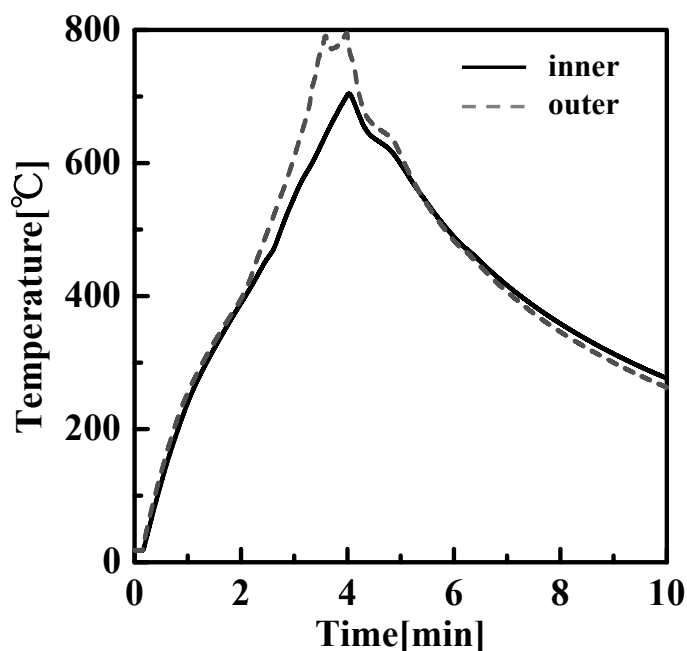


Fig.2.3 Temperature profile of Mg-Ni in IFAS.

図 2.4 に Mg-Ni 混合粉末を到達温度 700℃、保持時間 0min にて熱処理した試料の XRD 測定結果を示す。この時の温度プロファイルは図 2.3 と同様である。この際、試料(10g)は加圧成型(金型: φ40, 成型圧力: 70MPa, 保持時間: 5min)し圧粉体を作製した後、IFAS 法により熱処理した。また、試料の中心部から半径 10mm を試料中心部、それ以外を試料外部とし、それぞれの箇所の試料において XRD 測定を行った。この結果から、どちらの部分においても Mg₂Ni 相の生成が

確認された。しかし、図 2.4(a)および図 2.4(b)に示すように、どちらの試料においても未反応の Mg および Ni が確認され、その回折ピーク強度は試料中心部の方が高かった。以上のことから、試料内に生じる温度差によって均質な組成の試料を得ることが困難であることが分かった。そのため、IFAS における合成条件の再検討を行なった。主な合成条件の変更として、カーボンカプセルの改良および到達温度の検討を行なった。

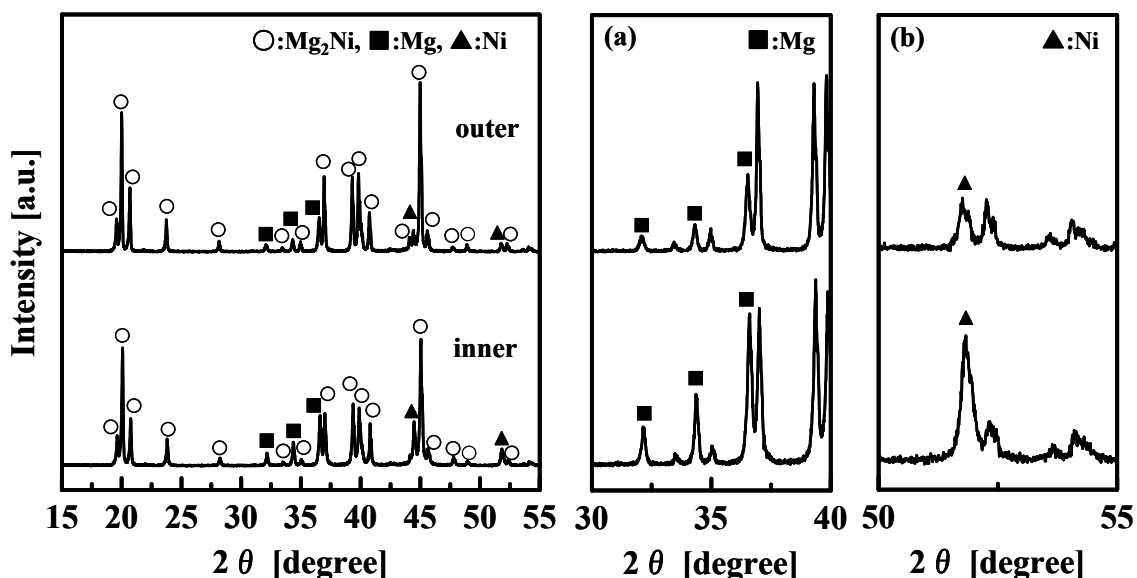


Fig.2.4 XRD patterns of Mg_2Ni prepared by IFAS method at 700°C . (a) and (b) shows the magnification of diffraction for the range of $30\text{--}40^\circ$ and $50\text{--}55^\circ$, respectively.

図 2.5 に、ドーナツ型に改良したカーボンカプセルの概略図を示す。図 2.5 に示すように、カーボンカプセルの中心から半径 10mm に試料を充填せず、外部のみに試料を充填することで比較的試料とカーボンシートの距離を均一にした。これにより、試料内に生じる温度差を軽減させることで均質な組成の試料の作製が期待できる。次に、このカーボンカプセルを用いて到達温度を変化させることで、単相の Mg_2Ni 合金の作製を行なった。

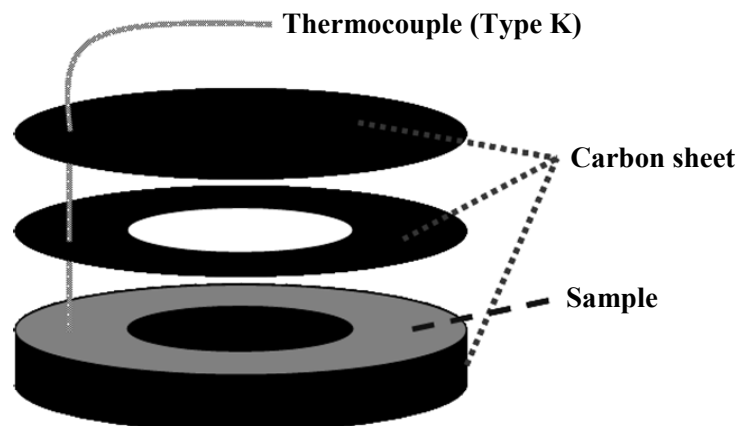


Fig.2.5 Scheme of the doughnut shaped carbon capsule.

図 2.6、図 2.7 に、それぞれ Mg-Ni 混合粉末(5g)を到達温度 700-800℃、保持時間 0min にて熱処理したときの IFAS 温度プロファイルおよび作製した試料の XRD 測定結果を示す。この結果から、すべての試料において Mg_2Ni の生成が確認された。しかし、図 2.7(a)および図 2.7(b)に示すように、IFAS 到達温度 700℃ および 750℃で合成した試料から未反応 Mg および Ni のピークが確認された。一方、IFAS 到達温度 800℃で合成した試料からはこれらのピークは確認されず、ほぼ単相の Mg_2Ni 合金であることが確認された。

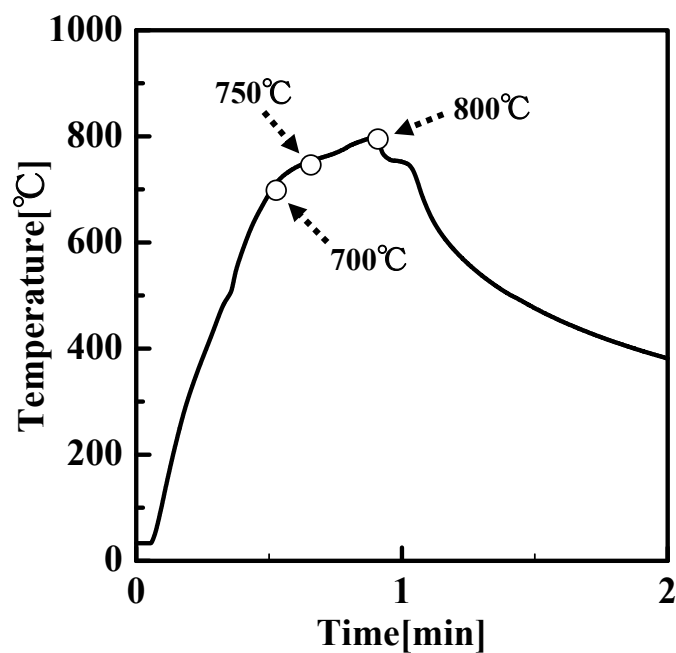


Fig.2.6 Temperature profile of Mg-Ni in IFAS.

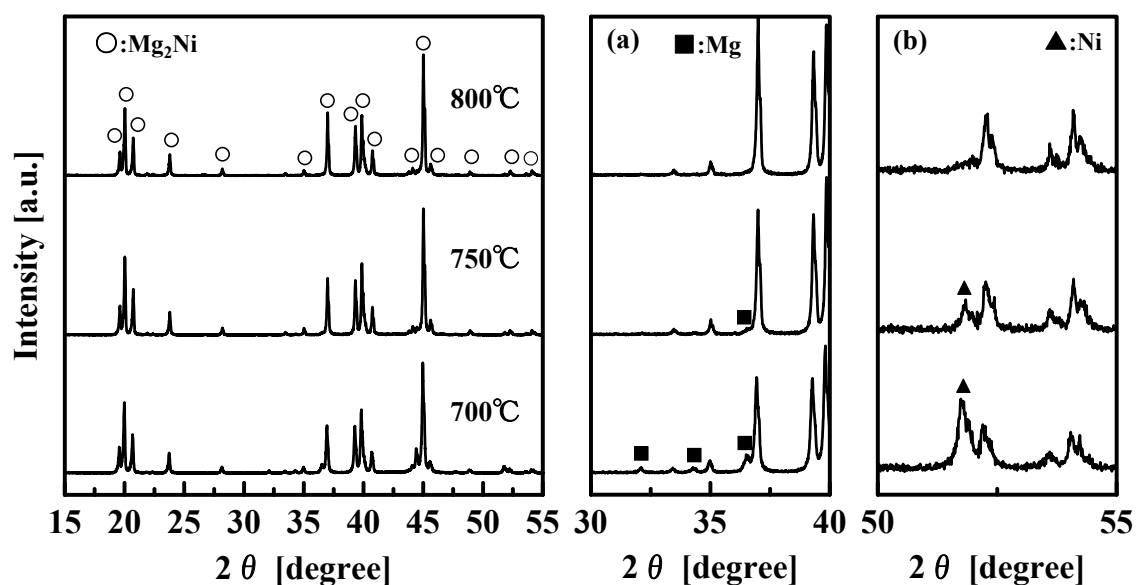


Fig.2.7 XRD patterns of Mg_2Ni prepared by IFAS method at 700-800°C. (a) and (b) shows the magnification of diffraction for the range of 30-40° and 50-55°, respectively.

以上の結果から、IFAS 法による Mg_2Ni の合成において、ドーナツ型カーボンカプセルを用い、IFAS 到達温度 800°Cにて熱処理することでほぼ単相の Mg_2Ni 合金を作製できることが分かった。また、この合成に要した熱処理時間はわずか 1 分間であり、短時間で単相の Mg_2Ni の合成に成功した。この試料は、不純物が少ないことから Mg_2Ni の理論最大水素吸蔵量(3.6wt%)に近い、高い水素吸蔵量が期待できる。

2.3.2 Mg₂Ni 合金の水素吸蔵・放出特性

前節において、ドーナツ型カーボンカプセルを用い、IFAS 到達温度 800℃にて熱処理することでほぼ単相の Mg₂Ni 合金を作製できることが分かった。そこで、本節ではこの試料(以下 Mg₂Ni と表記する)の水素吸蔵・放出特性測定結果について述べる。

図 2.8 に、Mg₂Ni 合金の 250-350℃における PCT 曲線測定結果を示す。この結果から、IFAS 法を用いて作製した Mg₂Ni 合金の最大水素吸蔵量は約 3.5wt%(相対水素吸蔵量 97%)と非常に優れていることが分かった。相対水素吸蔵量が 100%にならなかった原因として、XRD 測定でわずかに確認された不純物(MgNi₂ など)の混入が考えられる。また、この試料の水素吸蔵・放出プラトー圧は 1 段階であり、そのプラトー圧は平坦であることが確認された。試料中に Mg が存在すれば Mg の水素吸蔵・放出にともなうプラトー圧が確認される。しかし、この試料から Mg の水素吸蔵・放出にともなうプラトー圧は確認されなかった。これは、XRD 測定結果からも分かるように、未反応の Mg がほとんど存在しないことを意味している。

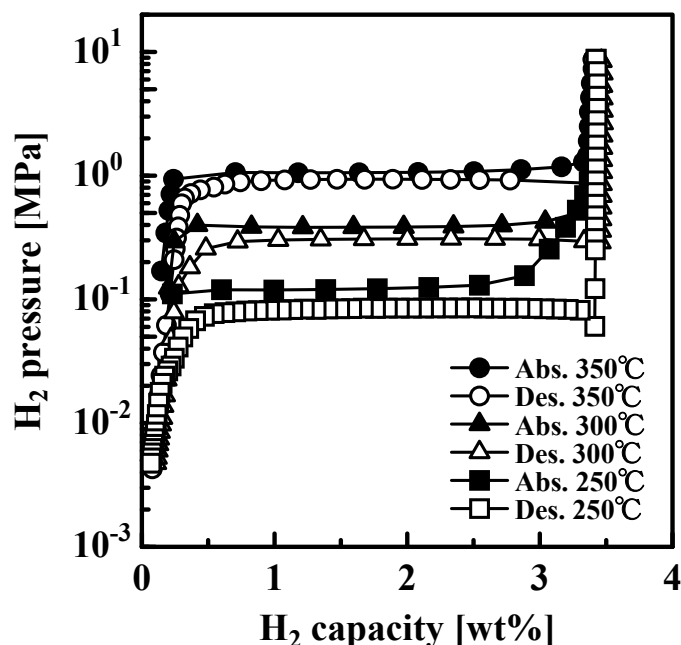


Fig.2.8 PCT curve of Mg₂Ni measured at 250℃, 300℃, and 350℃.

次に、Mg₂Ni 合金の 250-350 °Cにおける水素吸蔵プラトー圧力から、水素化物生成の標準エンタルピー変化および標準エントロピー変化を式 2.2 に示す Van't Hoff 式から算出した。

$$\ln P_{H_2} = \frac{\Delta H^0}{RT} - \frac{\Delta S^0}{R} \quad (\text{Eq. 2.2})$$

ここで、 P_{H_2} は水素吸蔵プラトー圧(MPa)、 ΔH^0 は標準エンタルピー変化(kJ/mol)、 ΔS^0 は標準エントロピー変化(kJ/mol·K)、 R は気体定数(8.314×10^{-3} kJ/mol·K)、そして T は測定温度(K)を示す。この式から、 $1/T$ に対して $\ln P_{H_2}$ をプロットし、最小二乗法により直線の式を求めることで、その勾配から ΔH^0 を、y 切片から ΔS^0 を算出することができる。

図 2.9 に Mg₂Ni 合金の Van't Hoff プロットを示す。比較資料として文献値¹³⁾も同様に図 2.8 に示した。文献値の ΔH^0 が -64.5 kJ/mol、 ΔS^0 が -0.122 kJ/mol·K であるのに対し、本研究で作製した Mg₂Ni 合金は、 ΔH^0 が -65.8 kJ/mol、 ΔS^0 が -0.124 kJ/mol·K であり、ほぼ同等の値を示すことが分かった。最後に、より詳細な水素吸蔵・放出のサイクル特性を調べるために、DSC を用いて 20 サイクルの水素吸蔵・放出を行なった。

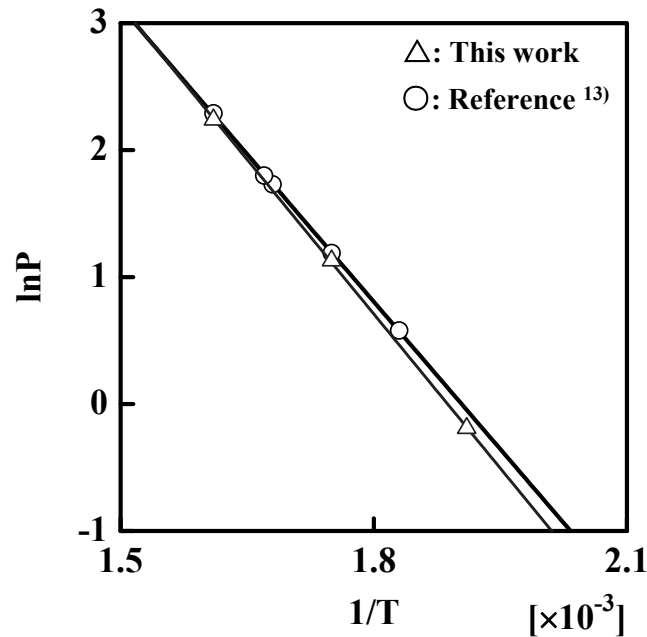


Fig.2.9 Van't Hoff plots of Mg₂Ni.

図 2.10 に、 Mg_2Ni の DSC 測定結果を示す。1 サイクル目の昇温過程において、約 210 °C で水素吸蔵にともなう発熱ピーク、約 370 °C で水素放出にともなう吸熱ピークが確認された。一方、1 サイクル目の降温過程においては、約 330 °C で水素吸蔵にともなう発熱ピークが確認された。また、1 サイクル目から 5 サイクル目にかけて、水素吸蔵・放出ピークがシャープになり、吸蔵にともなう発熱ピークトップは低温側へ、放出にともなう吸熱ピークトップは高温側へシフトした。これは、水素吸蔵・放出を繰り返すことで試料が微細化され、水素吸蔵・放出速度が速くなったためであると考えられる。5 サイクル目以降はほぼ同じ温度で水素吸蔵・放出が確認された。ここで、230 °C から 240 °C 付近に着目すると、昇温過程において吸熱、降温過程において発熱ピークがわずかに見られることが分かる。これは、水素吸蔵・放出にともなうピークではなく、 Mg_2NiH_4 の低温相(monoclinic)から高温相(cubic)および高温相から低温相への結晶構造の変化によるものである^{19, 20)}。

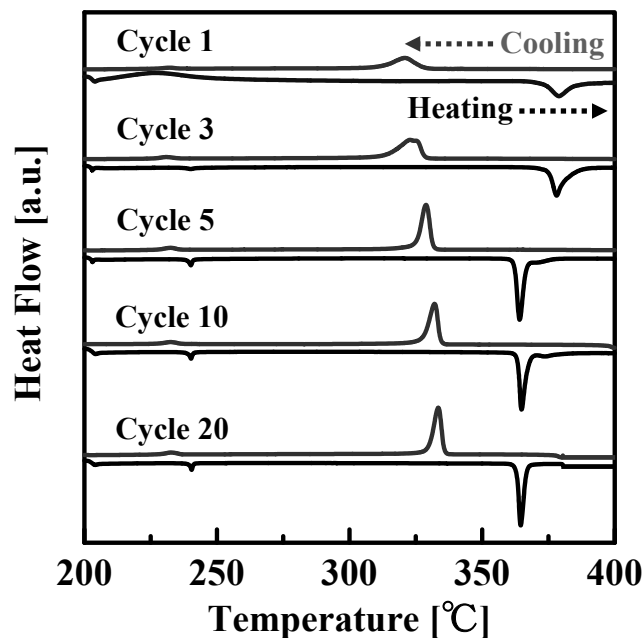


Fig.2.10 Heat flow vs. cycle of the peaks in the DSC curves.

図 2.10 に示す DSC 曲線から、各サイクルにおいて水素吸蔵・放出にともなう反応熱を算出することで、 Mg_2Ni の水素吸蔵・放出サイクル特性を評価した(図 2.11 に示す)。この結果から、20 サイクル水素吸蔵・放出測定を行っても、水素吸蔵量は減少せずサイクル特性も良いことが確認された。

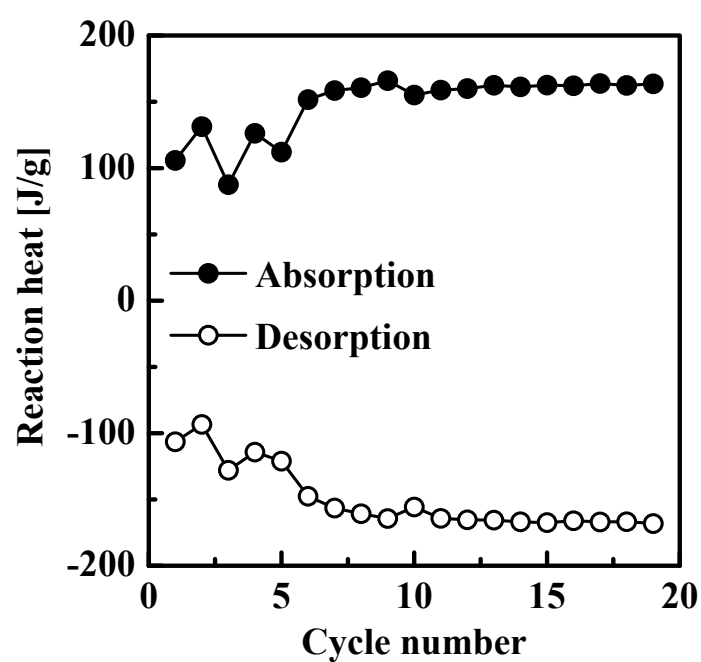


Fig.2.11 Reaction heat vs. cycle of the peaks in the DSC curves.

2.4 結論

Mg-Ni 混合粉末を、ドーナツ型のカーボンカプセルを用い IFAS 到達温度 800°C、保持時間 0min にて熱処理することで、ほぼ単相の Mg_2Ni 合金が作製できることが分かった。また、この合成に要した熱処理時間はわずか 1 分間であり、短時間で単相の Mg_2Ni を合成することが出来た。この試料の最大水素吸蔵量は約 3.5wt%(相対水素吸蔵量 97%)と非常に優れていることが分かった。相対水素吸蔵量が 100%にならなかった原因として、XRD 測定でわずかに確認された不純物 (MgNi_2 など)の混入が考えられる。また、水素吸蔵・放出圧力測定結果から、250 °Cにおいても十分に水素を吸蔵し、放出することが分かった。さらに、DSC によるサイクル特性の評価から、20 サイクルの水素吸蔵・放出を行なっても、吸蔵量は減少せずサイクル特性も良いことが確認された。

2.5 参考文献

- 1) B. Sakintuna et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, **32** (2007) 1121-1140.
- 2) L. Schlapbach and A. Züttel, *Nature*, **414** (2001) 353-358.
- 3) E. Akiba, *Curr. Opin. Solid. St. M.*, **4** (1999) 267-272.
- 4) P. Vajeeston et al., *Appl. Phys. Lett.*, **82** (2003) 2257-2259.
- 5) J. Chen et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **123** (2001) 6193-6194.
- 6) L. Xie et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, **32** (2007) 1949-1953.
- 7) N.L. Rosi et al., *Science*, **300** (2003) 1127-1129.
- 8) X.R. Zhang et al., *J. Phys. Chem. B*, **107** (2003) 4942-4950.
- 9) B. Bogdanovic and M. Schwickardi, *J. Alloys Compd.*, **253-254** (1997) 1-9.
- 10) J.Wang et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **128** (2006) 5949-5954.
- 11) P. Chen et al., *Nature*, **420** (2002) 302-304.
- 12) H.Y. Leng et al., *J. Phys. Chem. B*, **108** (2004) 8763-8765.
- 13) J. J. Reilly and R. H. Wiswall Jr., *Inorg. Chem.*, **7** (1968) 2254-2256.
- 14) A. Percheron-Guegan and J.-M. Welter, *Preparation of intermetallics and hydrides, In Hydrogen in Intermetallic Compounds I*, ed. by L. Schlapbach (Springer, Berlin 1988) p 11
- 15) L. Zaluski et al., *J. Alloys Compd.*, **217** (1995) 245-249.

- 16) J. Huot et al., *J. Alloys Compd.*, **231** (1995) 815-819.
- 17) N. H. Goo et al., *J. Alloys Compd.*, **288** (1999) 286-293.
- 18) H. Okamoto, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, **28** (2007) 303.
- 19) P. Zolliker et al., *J. Less-common Met.*, **115** (1986) 65-78.
- 20) P. Zolliker et al., *Inorg. Chem.*, **25** (1986) 3590-3593.

第 3 章

高エネルギーボールミルで作製した

MgH₂-Al₂O₃ の水素吸蔵・放出挙動

3.1 緒言

Mg は低コスト、低密度そして高い理論水素吸蔵量(7.6wt%)を有することから水素貯蔵材料として非常に有望である^{1, 2)}。しかし、MgH₂ は熱力学的に非常に安定($\Delta H = -76$ kJ/mol)であり、水素の解離温度は非常に高い。そのため、繰り返し水素吸蔵・放出を行うために、0.1MPa の水素圧下で 300°C 以上の温度を必要とする^{3, 4)}。そして、この温度は水素貯蔵材料として用いるには高すぎる。また、水素貯蔵材料として実用化するためには、20-50kJ/mol 程度の生成エンタルピーを持つことおよび大気圧下において 100°C 以下で水素放出が可能でなければならないと報告されている⁵⁻⁷⁾。

Mg の水素吸蔵・放出を阻害する要因として、Mg 粒子表面における酸化物層または水酸化物層の存在がある⁸⁾。これらは、Mg 表面における水素の解離を遅くすることが報告されている^{9, 10)}。酸化物層が Mg 表面に存在する場合、Mg 表面と水素を直接接触させるためには、酸化物相を除去するための高温での熱処理、或いは粒子にクラックを発生させる必要がある^{11, 12)}。

MgH₂ の水素吸蔵・放出速度をさせる方法として、これまでに様々な手法が試みられている。その方法として、金属の合金化¹³⁻¹⁵⁾や粒子の微細化¹⁶⁻¹⁸⁾、触媒の添加^{19, 20)}が報告されている。ここで、高エネルギーボールミルを用いたメカニカルグラインディング(Mechanical Grinding: MG)処理による MgH₂ 粒子の微細化は、効果的な手法であると報告されている^{21, 22)}。しかしながら、この手法を用いた MgH₂ の水素吸蔵・放出速度の増加には、長時間の粉砕時間が必要であった(一般的に 20 時間から 200 時間)²³⁾。近年、水素吸蔵・放出速度の増加させるために、遷移金属酸化物を添加した Mg または MgH₂ がボールミルによって作製されている²⁴⁻³⁰⁾。しかしながら、金属酸化物の添加効果については、粉砕助剤としての物理的な作用と触媒としての化学的な作用の両方が報告されており、その効果については不明瞭である。そこで、本研究において、Al₂O₃ を添加した MgH₂ のギア駆動型遊星ボールミルを用いた短時間の MG 処理による水素吸蔵・放出速度の向上と、MgH₂ の水素放出に与える Al₂O₃ の添加効果について調べた。

3.2 実験操作

MgH₂ 粉末(純度: 98%, 粒径: -100 μ m, Alfa Aesar 製)と α -Al₂O₃ 粉末(純度: 99.9%,

平均粒径: 1 μ m, 高純度化学研究所製)を重量比 50:50 で秤量した。この粉末と ZrO₂ 製ボール(ϕ 4)を ZrO₂ 製容器(170ml)へ封入(ボール重量: 185g, ボール:粉末重量比=40:1)し、ギア駆動型遊星ボールミル(High G BX284EH, 栗本鐵工所製)にて MG 処理(自転:公転比=1.092:1, 公転速度: 673 rpm (重力加速度: 150 G), 粉碎時間: 10min)を行った(以下、MG-MgH₂/Al₂O₃ と表記する)。また、参考試料として MgH₂ 粉末と α -Al₂O₃ 粉末を上記と同条件で別々に MG 処理し、メノウ乳鉢を用いて 30 分間混合した試料を作製した(以下、MG-MgH₂+MG-Al₂O₃ と表記する)。なお、粉末の秤量および回収は、不活性ガス循環精製装置によって酸素濃度 3ppm 以下、水分濃度 5ppm 以下に制御された Ar 雰囲気グローブボックス内にて行なった。作製した試料の構造解析は、X 線回折装置(X-Ray Diffraction: XRD, RINT-2500, リガク製)を用い、管電圧 20kV、管電流 200mA で操作された CuK α 線(λ = 1.54050 Å)を用いて行った。粒子の粒径等の評価は、走査型電子顕微鏡(SEM, JSM-5200 および JSM-7401F, JEOL 製)、透過型電子顕微鏡(Transmitting Electron Microscopy: TEM, JEM-2100 および JEM-2010, JEOL 製)およびエネルギー分散型 X 線分光装置(Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy: EDS, JED-2300F, JEOL 製)を用いて行った。TEM および EDS 観察に用いる試料は、集束イオンビーム(Focused Ion Beam : FIB)を用いて行った。試料の窒素ガス、水素ガス吸着量および比表面積の測定は、比表面積・細孔分布測定装置(トライスター3000, 島津製作所製)を用い、液体窒素温度(-196°C)で行った。水素吸蔵・放出速度および最大水素吸蔵量の測定は、PCT 特性測定装置(Pressure-Composition-Temperature: PCT, Sieverts 型, 鈴木商館製)を用いて行った。水素放出開始温度の測定は、示差走査熱分析装置(Differential Scanning Calorimetry: DSC, DSC8230HP, リガク製)を用い、0.2 MPa の He flow 下、5°C/min の昇温速度で測定を行った。

3.3 結果および考察

3.3.1 MgH₂-Al₂O₃ の作製と評価

図 3.1 に原料粉末の MgH₂、MG 処理した MgH₂(MG-MgH₂) および MG-MgH₂/Al₂O₃ の XRD 測定結果を示す。原料の MgH₂ の XRD 測定結果から、不純物として少量の Mg が含まれていることが分かった。また、MG-MgH₂ の XRD 測定結果から、 β -MgH₂ 相の回折ピークは原料の MgH₂ よりも強度が減少し、ブ

ロードしていることが確認された。更に、MG 処理することで β -MgH₂ が部分的に高压相の γ -MgH₂ に相変態していることが確認された。 β -MgH₂ は、2.5-8GPa の压力下で γ -MgH₂ に相変態することが報告されている^{31, 32)}。よって、原料粉末は MG 処理中に粉砕ボールの衝突によって 2.5GPa、或いはそれ以上の压力下にさらされていると示唆される。一方、350℃以上の温度下で γ -MgH₂ から β -MgH₂ に相変態することが報告されており、MG 処理中にこの温度域まで達していないと考えられる³¹⁾。また、MG 処理による β -MgH₂ から γ -MgH₂ への相変態は、他の研究者らの研究においても同様に報告されている^{23, 26)}。更に、 γ -MgH₂ の存在は、 β -MgH₂ の水素放出温度の低下をもたらすと報告されている³¹⁾。図 3.1(c)に示す MG-MgH₂/Al₂O₃ の XRD 測定結果から、 β -MgH₂ 相の回折ピークは MG-MgH₂ よりも強度が減少し、ブロードしていることが確認された。これは、Al₂O₃ が粉砕助剤として作用することで、MgH₂ の粒子サイズを更に減少させる役割を担っていると考えられる。K. F. Aguey-Zinsou らは、金属酸化物を添加して MG 処理することで、粒径がより減少することを報告している²³⁾。一方、M. Polanski らは、Cr₂O₃ の添加が β -MgH₂ の粒径に影響を与えないことを報告している²⁶⁾。しかし、Cr₂O₃ の添加は水素化物の比表面積粒子に重要な影響を持つ粒子の形状の変化をもたらすことを示唆している。

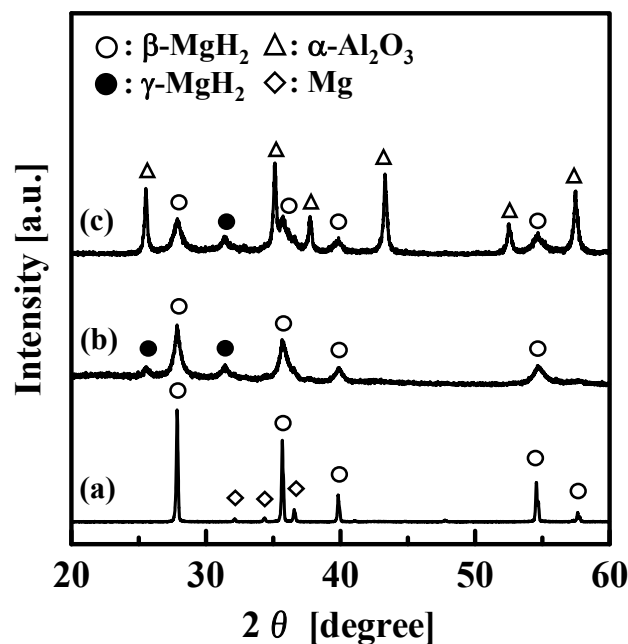


Fig.3.1 XRD patterns of (a) as-received MgH₂, (b) MG-MgH₂, and (c) MG-MgH₂/Al₂O₃.

図 3.1 から、Halder-Wagner 式³³⁾を用いることで、各試料の β -MgH₂ の結晶子サイズを算出した。Halder-Wagner 式を式 3.1 に示す。

$$\left(\frac{\beta^*}{d^*}\right)^2 = \frac{\varepsilon^{-1}\beta^*}{(d^*)^2} + (2\eta)^2 \quad (\text{Eq. 3.1})$$

ここで、 β は積分幅、 θ はピーク角度[°]、 λ は CuK α 線の波長(1.540592×10^{-10} [m])、 $\beta^* = \beta \cos \theta / \lambda$ [m⁻¹]、 $d^* = 1/d = 2 \sin \theta / \lambda$ [m⁻¹]、 ε は結晶子サイズ[m]、そして η は結晶歪 [%]を示す。この式から、 $\beta^*/(d^*)^2$ に対して $(\beta^*/d^*)^2$ をプロットし、最小二乗法により直線の式を求めることで、その勾配から結晶子サイズを、 y 切片から歪を算出することができる。

図 3.2 に、各試料の Halder-Wagner プロットを示す。各プロットの傾きから β -MgH₂ の結晶子サイズを算出した結果、原料粉末の MgH₂ は 53nm、MG-MgH₂ は 17nm、そして MG-MgH₂/Al₂O₃ は 9.7nm であった。MG 処理することで結晶子サイズが減少し、Al₂O₃ と一緒に MG 処理することで更に結晶子サイズが減少した。この結果からも、Al₂O₃ は MgH₂ 粒子の粉砕助剤として作用していると考えられる。

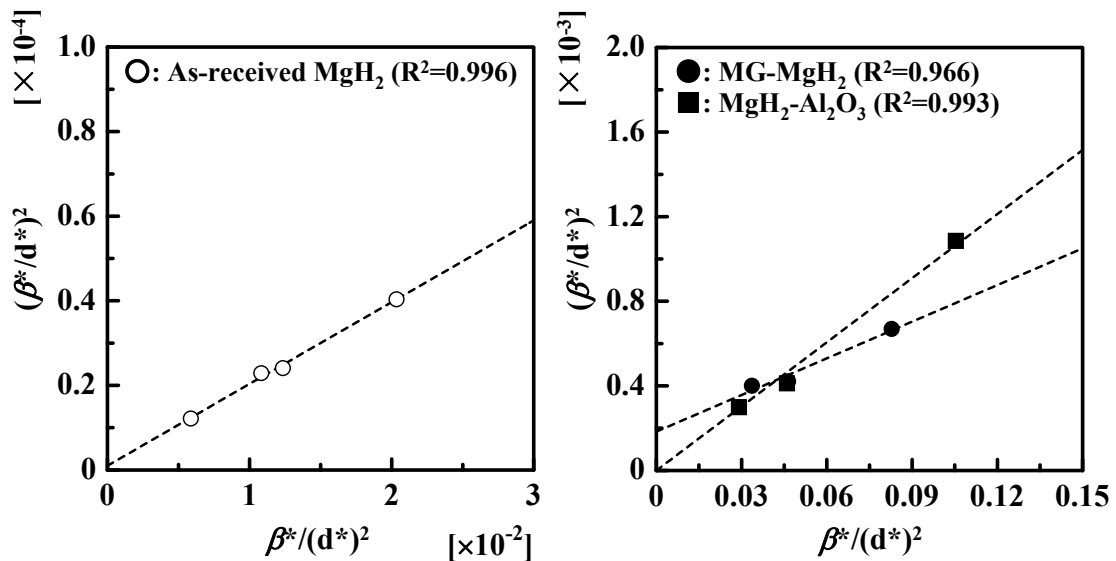


Fig.3.2 Halder-Wagner plots of as-received MgH₂, MG-MgH₂, and MG-MgH₂/Al₂O₃.

図 3.3 に、原料粉末の MgH_2 および MG- MgH_2 の SEM 観察結果を示す。この SEM 観察像から、原料粉末の MgH_2 の粒径は $100\mu\text{m}$ よりも大きいことがわかった。結晶子サイズの算出結果が 53nm であったことから、これらの粒子は MgH_2 の結晶子の凝集体であると考えられる。一方 MG 処理した試料の粒径は数百ナノから数マイクロであり、MG 処理によって粒径が小さくなったことが確認された。また、原料粉末と同様に、これらの粒子は MgH_2 の結晶子の凝集体であると考えられる。

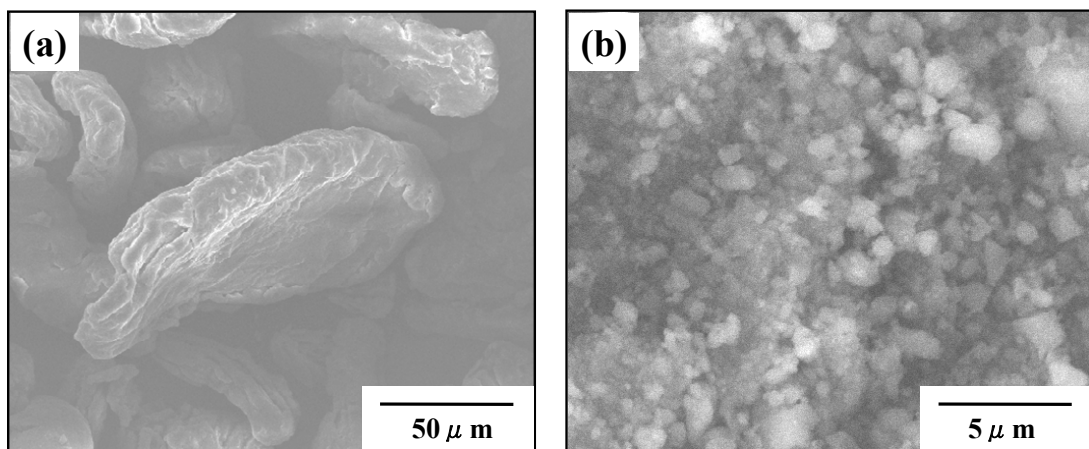


Fig.3.3 SEM images of (a) as-received MgH_2 and (b) MG- MgH_2 .

図 3.4 に、MG- $\text{MgH}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ の SEM 観察結果を示す。この SEM 観察像から、MG- $\text{MgH}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 複合材の粒子は数マイクロメートル以下の小さなものから、 $50\mu\text{m}$ 以上の非常に大きな粒子まで分布があることが分かった。また、ほとんどの粒子はフレーク状であり、これは粉末が粉砕ボールとポットの内壁で圧縮されたために形成されたと考えられる。 $50\mu\text{m}$ 以上の粒子を拡大して見てみると、粒子表面に $1\mu\text{m}$ 以下の小さな粒子が多数存在することが分かる。従って、この大きな粒子は小さな粒子が凝集して形成されたと考えられる。

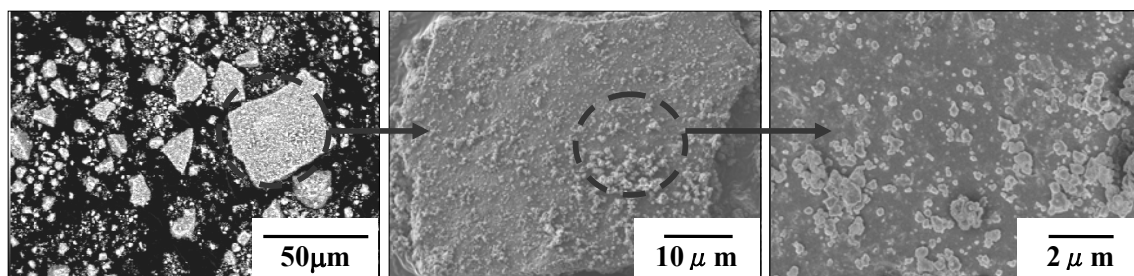


Fig.3.4 SEM images of MG-MgH₂/Al₂O₃.

図 3.5 に MG-MgH₂/Al₂O₃ の TEM 観察および EDS 測定結果を示す。図 3.5(a) に示す TEM 観察結果から、非常に小さな粒子のマトリクス中に 200nm 以上の大きな粒子が分散していることが分かる。また、小さな粒子のマトリクスを拡大してみると、小さな粒子はおおよそ 10nm 程度であることが分かる(図 3.5(b)参照)。図 3.5(c)に示す、大きな粒子の EDS 測定結果から、大きな粒子は Al₂O₃ であることが分かった。一方、小さな粒子の EDS 測定結果から、小さな粒子は Mg 或いは MgH₂ であることが分かった(図 3.5(d)参照)。また、XRD の測定結果から算出した β-MgH₂ の結晶子サイズ(9.7nm)と TEM 観察像の小さな粒子の粒径がほぼ同じであることから、この小さな粒子は主に MgH₂ であると考えられる。しかし、FIB 法による試料加工の際に、MgH₂ が分解して Mg になることが報告されていることから、一部は Mg になっていることが考えられる³⁴⁾。更に、MgH₂ のマトリクス中に Al₂O₃ が存在することが確認された。よって、Al₂O₃ は図 3.5(a)で観察された大きな粒子だけでなく、MgH₂ マトリクス中に小さな粒子としても存在することが分かった。これは、MG 処理中に MgH₂ だけでなく Al₂O₃ 粒子も同様に粉砕されることで生じたと考えられる。

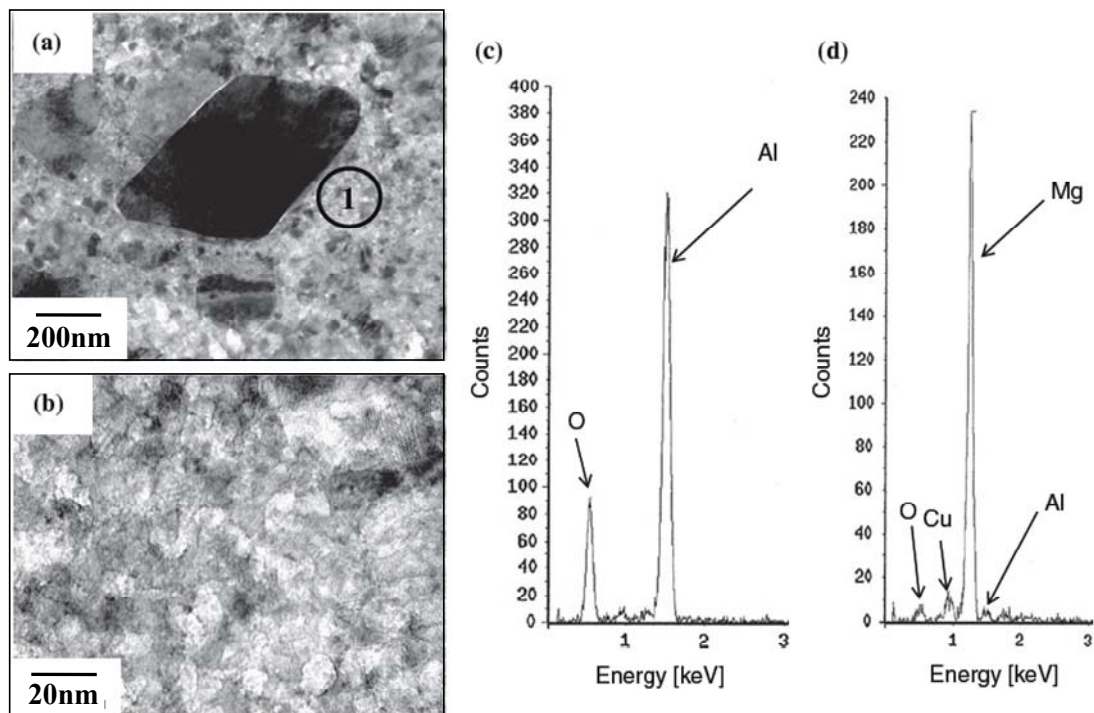


Fig.3.5 (a) TEM images of $\text{MgH}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ composite after milling for 10 min, (b) higher magnification image of area 1 in (a), (c) elemental analysis of the dark large particle in (a) by EDS, (d) elemental analysis of area 1 by EDS.

図 3.6 に $\text{MG-MgH}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ および $\text{MG-MgH}_2+\text{MG-Al}_2\text{O}_3$ の窒素ガス吸着曲線を示す。この吸着曲線から BET 比表面積を算出した結果、 $\text{MG-MgH}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ および $\text{MG-MgH}_2+\text{MG-Al}_2\text{O}_3$ の BET 比表面積は、それぞれ $8.9\text{m}^2/\text{g}$ および $9.1\text{m}^2/\text{g}$ であった。この結果から、各試料の比表面積に大きな違いは見られなかった。そしてそれは、各試料において粒径がほぼ同様であることを示唆している。次に、吸着ガスを窒素から水素に変更し、同様に吸着量を測定した。

図 3.7 に $\text{MG-MgH}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ および $\text{MG-MgH}_2+\text{MG-Al}_2\text{O}_3$ の水素ガス吸着曲線を示す。この結果から、水素ガス吸着量は $\text{MG-MgH}_2+\text{MG-Al}_2\text{O}_3$ よりも $\text{MG-MgH}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ の方が多かった。

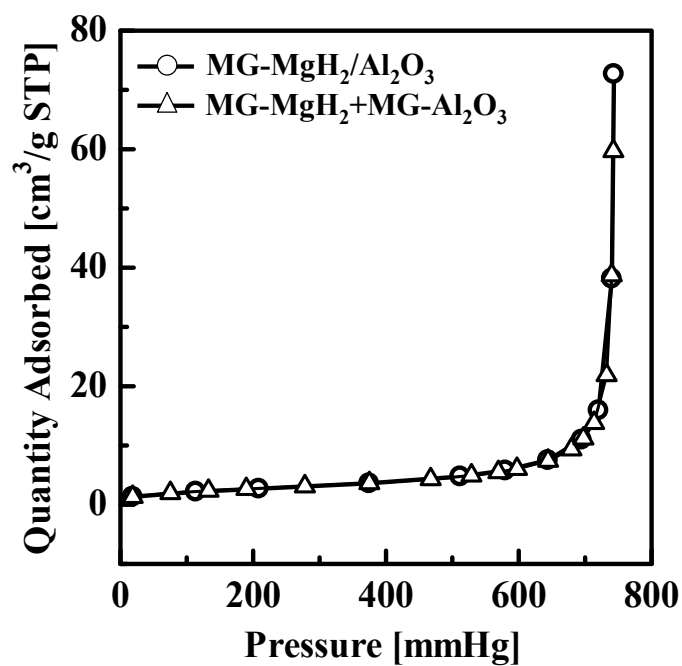


Fig.3.6 Nitrogen adsorption curves of MG-MgH₂+MG-Al₂O₃ and MG-MgH₂/Al₂O₃ at -196 °C.

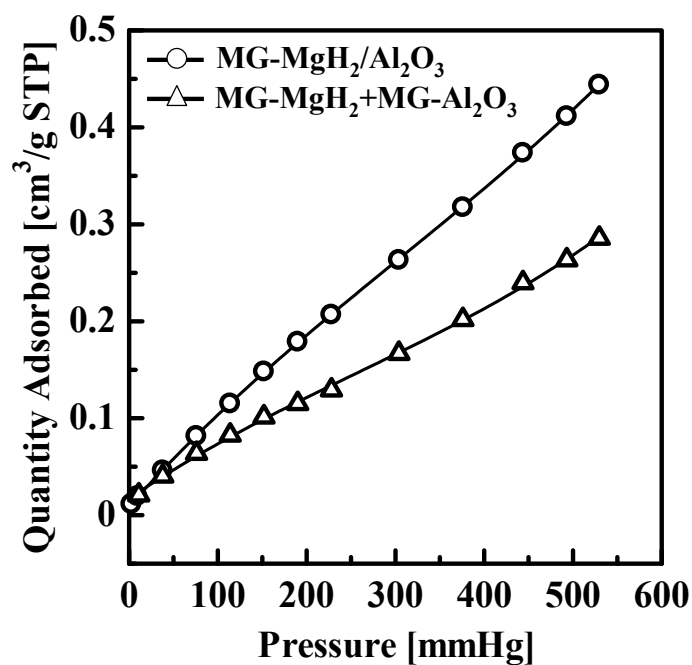


Fig.3.7 Hydrogen adsorption curves of MG-MgH₂+MG-Al₂O₃ and MG-MgH₂/Al₂O₃ at -196 °C.

次に、定量的な吸着量の評価を行うために、吸着曲線から式 3.2 に示す Langmuir 式を用いて飽和水素吸着量と吸着平衡定数を算出した。

$$\frac{1}{W} = \left(\frac{1}{aW_s} \right) \left(\frac{1}{P} \right) + \frac{1}{W_s} \quad (\text{Eq. 3.2})$$

ここで、 W は単位重量当たりのガス吸着量 [$\text{cm}^3/\text{g STP}$]、 W_s は飽和吸着量 [$\text{cm}^3/\text{g STP}$]、 a は吸着平衡定数 [mmHg^{-1}]、そして P は圧力 [mmHg] を示す。図 3.7 の吸着曲線から得られた W と P から、Langmuir 式を用いて Langmuir プロットを作成した(図 3.8 に示す)。

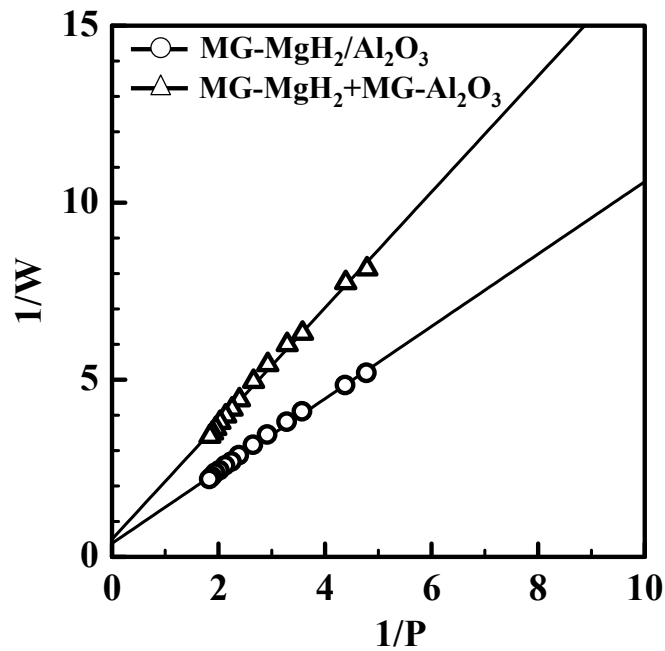


Fig.3.8 Langmuir plots of MG-MgH₂+MG-Al₂O₃ and MG-MgH₂/Al₂O₃ at -196 °C.

このプロットから W_s を算出した結果、MG-MgH₂/Al₂O₃ および MG-MgH₂+MG-Al₂O₃ の飽和水素吸着量は、それぞれ $2.64\text{cm}^3/\text{g STP}$ および $2.02\text{cm}^3/\text{g STP}$ であった。一方、 a を算出した結果、それぞれの試料の吸着平衡定数はほぼ同じで $3.0 \times 10^{-4} \text{mmHg}$ 程度であった。

これらの結果から、 Al_2O_3 は表面積の増加に寄与していることが分かった。これは、 Al_2O_3 と一緒に MG 処理することで、MG 処理中に粉砕助剤として作用すること、或いは粒子の再凝集を抑制するためであると考えられる。更に、 Al_2O_3 と一緒に MG 処理することで、粒子表面に活性な反応サイトをより多く与えることが示唆された。これまでに、 Al_2O_3 の添加による研究では、その効果について対立した結果が報告されている。R. A. Varin らは、 MgH_2 への nano- Al_2O_3 の添加は効果がないことを結論付けている³⁵⁾。しかし、K. S. Jung らは、水素吸蔵に対して Al_2O_3 の添加が有効であることを示した³⁶⁾。

図3.9に MG- MgH_2 および MG- $\text{MgH}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ の 250°C における PCT 曲線を示す。この結果から、MG- MgH_2 および MG- $\text{MgH}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ の最大水素吸蔵量は、それぞれ 7.1wt% および 3.5wt% であった。 MgH_2 の理論水素吸蔵量が 7.6wt% と比較すると水素吸蔵量が少ないことがわかった(Al_2O_3 は水素を吸蔵しないことから、MG- $\text{MgH}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ の最大水素吸蔵量は 3.8wt% である)。これは、MG 処理中に粉砕ポットやボールからの不純物の混入や試料が一部酸化することに起因すると考えられる。また、水素放出のプラトー圧力は他の研究報告と同等であった³⁾。

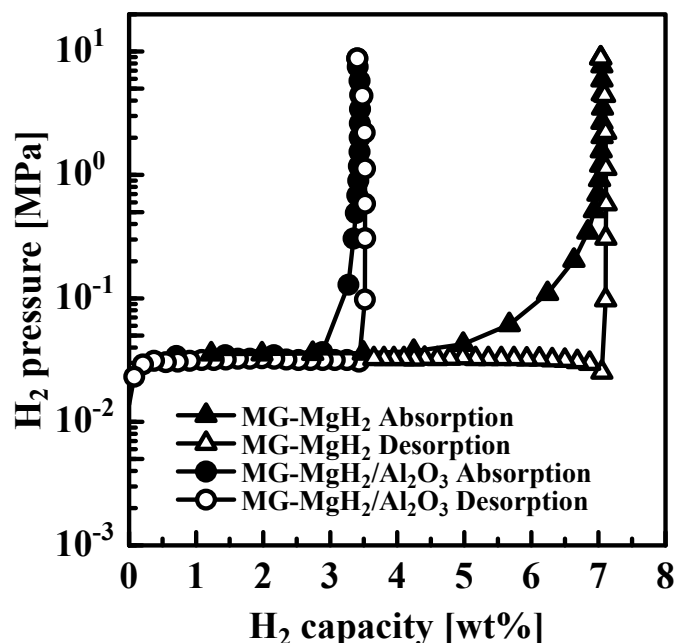


Fig.3.9 PCT curves of MG- MgH_2 and MG- $\text{MgH}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ at 250°C .

3.3.2 $\text{MgH}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ の水素吸蔵・放出速度

図 3.10 に、 $\text{MG-MgH}_2+\text{MG-Al}_2\text{O}_3$ および $\text{MG-MgH}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ の 250°C における水素放出曲線を示す。この結果から、 $\text{MG-MgH}_2+\text{MG-Al}_2\text{O}_3$ は測定時間 120min で全く水素を放出しなかった。一方、 $\text{MG-MgH}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ は測定時間 120min で 3.0wt% 以上の水素を放出した。K. F. Aguey-Zinsou らは、 Nb_2O_5 の添加は MgH_2 の水素放出の促進においてよく似た効果を持つことを報告している²³⁾。しかしながら、彼らの報告では、ほぼ同様の効果が Nb_2O_5 を添加していない MgH_2 の長時間の MG 処理で得られた。

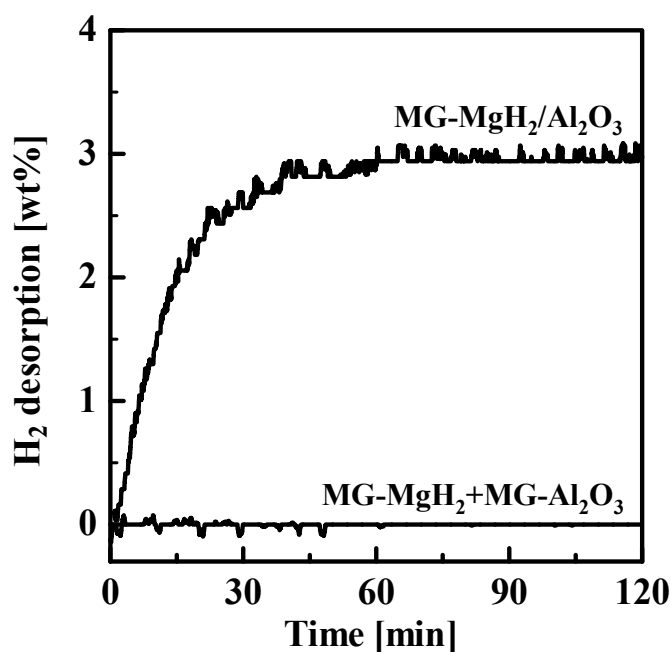


Fig.3.10 Hydrogen desorption curves of $\text{MG-MgH}_2+\text{MG-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{MG-MgH}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ at 250°C .

図 3.11 に $\text{MG-MgH}_2+\text{MG-Al}_2\text{O}_3$ および $\text{MG-MgH}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ の 50°C における水素吸蔵曲線を示す。試料の前処理として、 $\text{MG-MgH}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ および $\text{MG-MgH}_2+\text{MG-Al}_2\text{O}_3$ において、それぞれ 250°C および 300°C で 1 時間真空引きを行なった後、測定を行なった。この結果から、水素放出速度試験の結果と同様に、 $\text{MG-MgH}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ は $\text{MG-MgH}_2+\text{MG-Al}_2\text{O}_3$ よりも水素吸蔵速度が速かった。

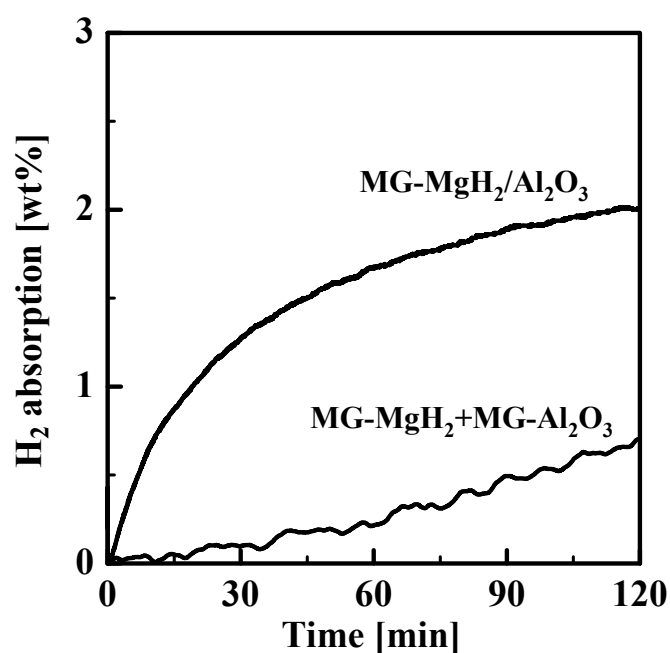


Fig.3.11 Hydrogen absorption curves of MG-MgH₂+MG-Al₂O₃ and MG-MgH₂/Al₂O₃ at 50°C.

図 3.12 に、原料粉末の MgH₂、MG-MgH₂+MG-Al₂O₃ および MG-MgH₂/Al₂O₃ の DSC 曲線を示す。この結果から、原料粉末の MgH₂ の水素放出開始温度は 410°C であった。一方、MG-MgH₂+MG-Al₂O₃ の水素放出開始温度は 360°C であり、MG 処理により水素放出開始温度が低下することが分かった。更に、MG-MgH₂/Al₂O₃ の水素放出開始温度は、MG-MgH₂+MG-Al₂O₃ よりも約 140°C 低い 220°C で観測された。M. Polanski らは、MgH₂ に様々な金属酸化物(Cr₂O₃、TiO₂、Fe₂O₃、In₂O₃ および ZnO)を添加した試料の DSC 曲線を報告している²⁶⁾。そして、それらの金属酸化物を添加することで MgH₂ の水素放出は 328°C から 371°C で観測されることを示した。しかし、彼らの研究において、酸化物の添加量は 2wt% から 10wt% の間であり、我々と比較すると少ない。また、本研究で測定した MG-MgH₂ の水素放出開始温度は彼らの報告(368°C)とほぼ同等であった。

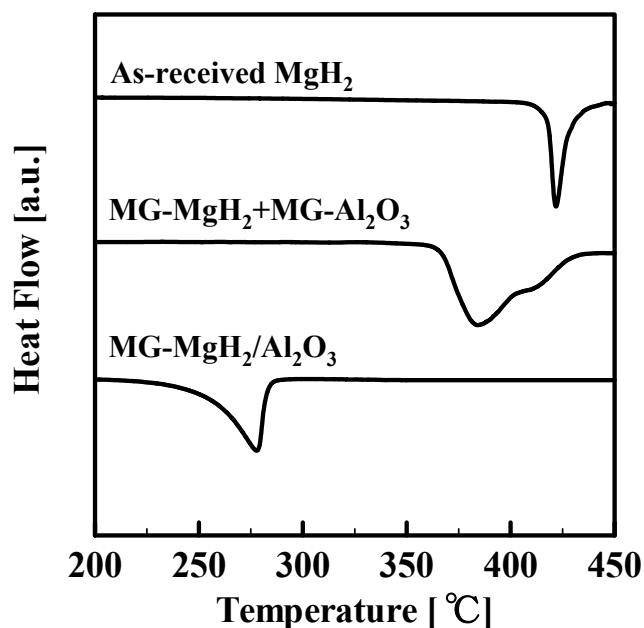


Fig.3.12 DSC curves of as-received MgH_2 , $\text{MG-MgH}_2+\text{MG-Al}_2\text{O}_3$, and $\text{MG-MgH}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ under helium flow with a heating rate of $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

以上の結果から、 Al_2O_3 と一緒にMG処理することで MgH_2 の水素放出速度が増加することが分かった。また、本研究で得られた MgH_2 の水素放出開始温度は、前述の研究報告と比較しても低いことが分かった²⁶⁾。これまでに、 MgH_2 に酸化物を添加してMG処理したときの水素吸蔵・放出速度について幅広く研究が行われている。そして、酸化物は MgH_2 の粒径の減少、或いは触媒として作用することが示唆されている。本研究においても、 Al_2O_3 と一緒にMG処理することで MgH_2 の結晶子サイズが減少することを示した。前述したように、 $\text{MG-MgH}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ の結晶子サイズ(9.7nm)は、 MG-MgH_2 の結晶子サイズ(17nm)より43%減少している。また、水素ガス吸着量は $\text{MG-MgH}_2+\text{MG-Al}_2\text{O}_3$ よりも $\text{MG-MgH}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ の方が多く、水素吸着に対して活性な表面積が増加することも同様に示した。更に、MG処理は核形成サイトとして作用する構造欠陥を与えることが報告されている^{16, 36)}。O. Friendrichsらは、添加する酸化物(Nb_2O_5)の粒径が MgH_2 の水素放出速度に大きく影響を与えることを報告しており、より粒径の小さな酸化物の添加がより速い水素放出速度を与えることを示している³⁷⁾。これらの結果から、酸化物の粒子サイズの微細化は、粒子の再凝集を抑制する物理的な効果と、触媒がより分散することによる化学的な効果を与えることを示

唆している。よって、本研究における MgH_2 の水素吸蔵・放出速度の向上も、これらの効果によるものと考えられる。

3.3.3 $\text{MgH}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ の水素放出反応の速度解析

前節において、 Al_2O_3 と一緒に MG 処理することで MgH_2 の水素吸蔵・放出速度が増加することが分かった。また、 Al_2O_3 の効果として、粒子の再凝集を抑制する物理的な効果と、触媒がより分散することによる化学的な効果を有することが示唆された。しかし、G. Barkhordarian らは Al_2O_3 が MgH_2 の水素放出反応に対して触媒効果を持たないことを報告している¹⁾。そこで、本研究では始めに水素の拡散を律速段階と仮定し、算出した反応速度定数から Arrhenius 式を用いて活性化エネルギーを算出した。反応速度定数の算出は、式 3.3 に示す Ginstling-Brounshtein モデルを用いて算出した³⁸⁾。

$$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = kt \quad (\text{Eq. 3.3})$$

ここで、 α は反応率、 k は反応速度定数 $[\text{s}^{-1}]$ 、そして t は測定時間 $[\text{s}]$ を示す。

図 3.13 に Ginstling-Brounshtein モデルで計算した MG- MgH_2 および MG- $\text{MgH}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ の水素放出曲線を示す。

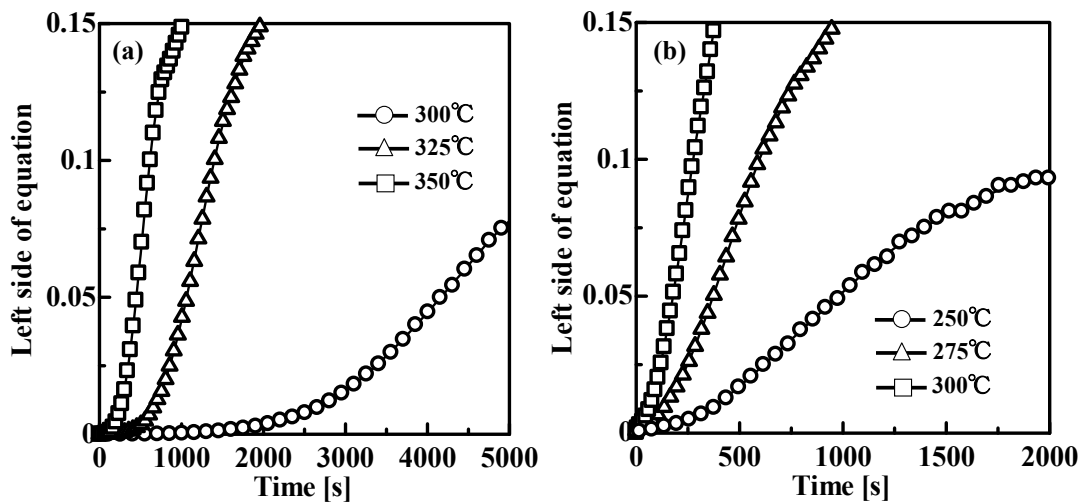


Fig.3.13 Hydrogen desorption curves of (a) MG- MgH_2 and (b) MG- $\text{MgH}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ calculated by the Ginstling-Brounshtein model.

各放出曲線から、反応率が約 0.1 から 0.6 の範囲で傾きを算出し、反応速度定数を求めた。また、反応率を算出する際に用いた最大水素吸蔵量は、PCT 曲線から求めた値を用いた(図 3.9 参照)。ここで算出した反応速度定数から、式 3.4 に示す Arrhenius 式を用いて Arrhenius プロットを求めた。

$$\ln k = \ln A - \left(\frac{Ea}{RT} \right) \quad (\text{Eq. 3.4})$$

ここで、 Ea は活性化エネルギー[kJ/mol]、 k は反応速度定数[s⁻¹]、 A は頻度因子、 R はガス定数[8.314 J/K・mol]、そして T は温度[K]を示す。

図 3.14 に MG-MgH₂ および MG-MgH₂/Al₂O₃ の水素放出反応の Arrhenius プロットを示す。このプロットから、最小二乗法により直線式を求めることで、その傾きから各試料の水素放出反応の活性化エネルギーを算出した。ここで、Al₂O₃ の添加効果が、MgH₂ のナノメートルスケールでの粒子サイズの減少だけであるとするれば、MgH₂ の粒子サイズの減少のみが水素放出の促進に寄与していると考えることができる。そのため、MG-MgH₂ および MG-MgH₂/Al₂O₃ の水素放出反応の活性化エネルギーはほぼ同等の値となるはずである。しかしながら、MG-MgH₂ および MG-MgH₂/Al₂O₃ の水素放出反応の活性化エネルギーは、それぞれ 135kJ/mol および 101kJ/mol であり、Al₂O₃ の添加によって 25%程度活性化エネルギーが低下した。ここで、本研究で測定した MG-MgH₂ の水素放出反応の活性化エネルギーは、これまでに報告されている研究結果と一致している。R. A. Varin らは、25 時間の MG 処理を行うことで MgH₂ の活性化エネルギーが約 217kJ/mol から 140kJ/mol に低下することを報告している³⁹⁾。また、G. Wu らは密度汎関数理論計算による MgH₂ の脱水素化反応を分析している⁴⁰⁾。そして、拡散制御モデルで算出した活性化エネルギーが 154.4kJ/mol から 189.1kJ/mol の範囲であること、また実験で求めた MG-MgH₂ の活性化エネルギーが約 154kJ/mol であることを報告している。従って、拡散を律速段階と仮定し、活性化エネルギーを評価することが出来ないことが分かった。

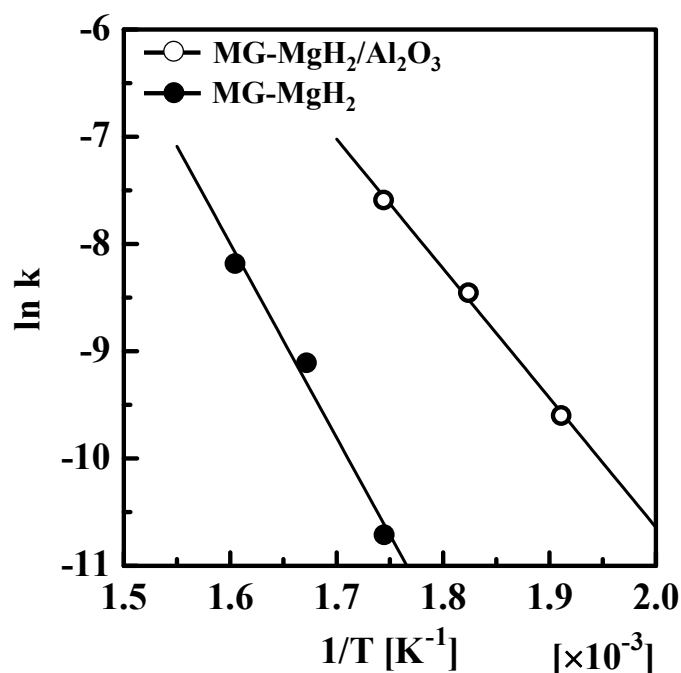


Fig.3.14 Arrhenius plots of the temperature dependence of the rate constant for dehydration of MG-MgH₂ and MG-MgH₂/Al₂O₃.

他の研究者は、水素放出反応の律速段階として Mg 粒子表面での Mg-H 結合の解離、そしてその後水素原子が再結合する反応メカニズムと一致する表面反応モデルを基にした反応速度式を求めている³⁸⁾。また、Kissinger 式によって算出された MgH₂ の水素放出反応の活性化エネルギーは、水素原子の再結合に対して触媒効果を持つ遷移金属触媒の添加によって低下することが報告されている⁴¹⁾。更に、S. Isobe らは、TEM 観察によって MgH₂ と Nb₂O₅ の界面で選択的に脱水素化反応が生じていることを報告した⁴²⁾。そして、触媒が存在する MgH₂ 粒子表面における脱水素化反応速度の促進は、MgH₂ 粒子表面における律速段階の活性化エネルギーを低下させたためであると示唆された。一方、水素吸蔵プロセスにおいて、水素化反応の律速段階は同様に MgH₂ 粒子表面における反応であると報告されている⁴³⁾。従って、MgH₂ の脱水素化反応の律速段階は、Mg 粒子表面での Mg-H 結合の解離、そしてその後水素原子が再結合し水素を放出する反応 (表面反応モデル) であると仮定した。表面反応モデルの速度式を、式 3.5 に示す。

$$f = kt \quad (\text{Eq. 3.5})$$

ここで、 f は反応率、 k は反応速度定数[s⁻¹]、そして t は測定時間[s]を示す。

図 3.15 に、MG-MgH₂/Al₂O₃ および MG-MgH₂+MG-Al₂O₃ の 250℃から 350℃で測定した各水素放出曲線を示す。これらの曲線は、水素放出の初期段階(反応率: ≤ 0.5)において直線的な挙動を示す。そして、初期段階において、脱水素化反応の律速段階は 0 次反応であると考えられる。また、反応率 0.5 以上においては、粒内の水素濃度が低くなることで、水素の化学ポテンシャルを無視出来なくなる。そのため、水素の拡散を無視出来なくなる。従って、本研究では反応率 0 から約 0.5 の間の直線の傾きから反応速度定数を算出した。次に、算出した反応速度定数から 3.4 式に示す Arrhenius 式を用いて Arrhenius プロットを求めた。

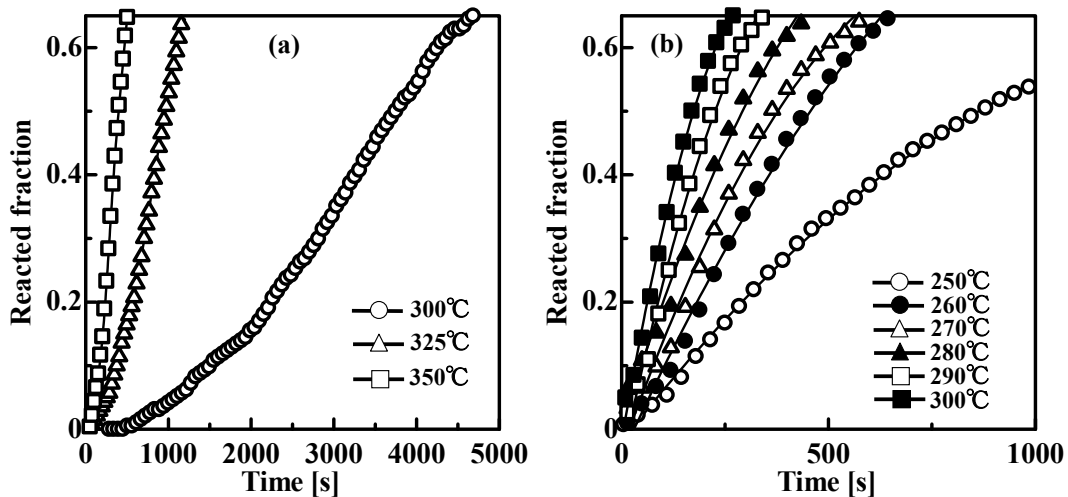


Fig.3.15 Hydrogen desorption curves of (a) MG-MgH₂+MG-Al₂O₃ and (b) MG-MgH₂/Al₂O₃ calculated by the surface controlled model.

図 3.16 に、各試料の Arrhenius プロットを示す。MG-MgH₂+MG-Al₂O₃ の水素放出反応の活性化エネルギーは 130kJ/mol であった。一方、MG-MgH₂/Al₂O₃ の水素放出反応の活性化エネルギーは 80kJ/mol であり、MG-MgH₂+MG-Al₂O₃ の水素放出反応の活性化エネルギーより 38%低い値であった。この結果は、Al₂O₃ が脱水素化反応に対して触媒として働き、脱水素化の活性化エネルギーを低下させていることを示している。T. Noritake らは、MgH₂ 中の水素の結合状態を、シ

シンクロトン放射粉末データから最大エントロピー法によって得られた電化密度分布を用いて調べている⁴⁴⁾。その結果、 MgH_2 は $\text{Mg}^{+1.911}\text{H}^{-0.262}$ と表記することが出来る。そして、 MgH_2 中の水素の結合は非常に複雑で、イオン結合と共有結合が混在していると考えられる。我々の研究において、 Al_2O_3 は MgH_2 マトリクス中で検出されている(図 3.5(d)参照)。そのため、よく混合された $\text{MG-MgH}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ において、10nm の MgH_2 粒子表面に存在する Al^{3+} イオンは、 MgH_2 の脱水素化反応に対して触媒として働くと考えられる(図 3.17 に概略図を示す)。従って、水素放出反応の活性化エネルギーが低下し、水素放出速度が向上したと考えられる。

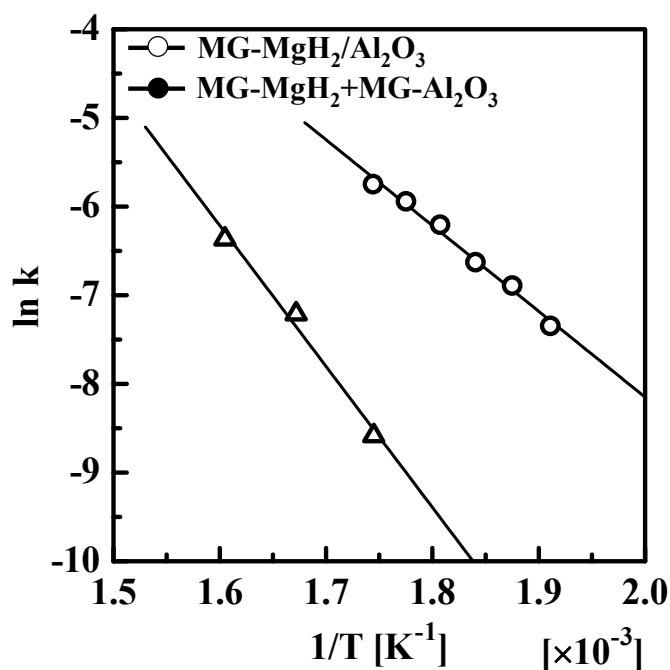


Fig.3.16 Arrhenius plots of the temperature dependence of the rate constant for dehydration of $\text{MG-MgH}_2+\text{MG-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{MG-MgH}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

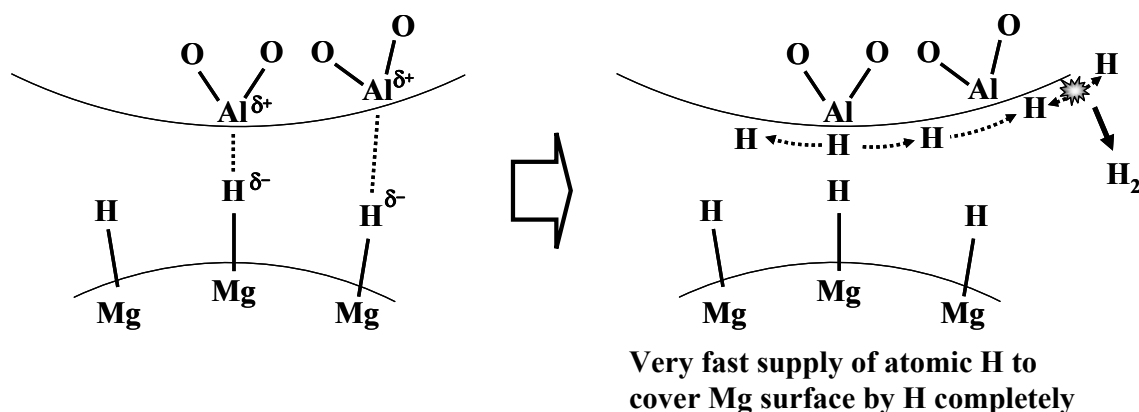


Fig.3.17 Illustration of the hydrogen desorption process on the particle surface of MG-MgH₂/Al₂O₃.

3.4 結論

本研究において、MgH₂の水素吸蔵放出速度に与えるAl₂O₃の添加効果について調べた。Al₂O₃を添加してわずか10分間のMG処理をすることでMgH₂の水素吸蔵・放出速度が著しく増加した。MG-MgH₂/Al₂O₃は250℃、0.003MPaの水素圧力下で測定時間30分以内に最大水素吸蔵量の90%以上の水素を放出した。一方、MG-MgH₂+MG-Al₂O₃は、同条件下で測定時間2時間以内に全く水素を放出しなかった。表面反応モデルを基に、MG-MgH₂/Al₂O₃の水素放出反応の活性化エネルギーを算出した結果、80kJ/molであった。そして、これはMG-MgH₂+MG-Al₂O₃の水素放出反応の活性化エネルギーと比較して50kJ/mol低い値であった。水素吸着曲線から、高エネルギーボールミルを用いてMgH₂とAl₂O₃と一緒にMG処理することで、水素の吸着と再結合に対して活性なサイトを増加させることが分かった。そしてその結果として、MG-MgH₂+MG-Al₂O₃と比較して水素放出反応の活性化エネルギーが低下した。これにより水素放出が促進されたと考えられる。

3.5 参考文献

- 1) G. Barkhordarian et al., *J. Phys. Chem. B*, **110** (2006) 11020-11024.
- 2) H. Yuan et al., *Mater. Chem. Phys.*, **83** (2004) 340-344.
- 3) J. F. Stampfer et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **82** (1960) 3504-3508.
- 4) B. Bogdanović et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, **18** (1993) 575-589.
- 5) B. Sakintuna et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, **32** (2007) 1121-1140.
- 6) I. P. Jain et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, **35** (2010) 5133-5144.
- 7) Z. X. Guo et al., *J. Eur. Ceram. Soc.*, **28** (2008) 1467-1473.
- 8) F. D. Manchester and D. Khatamian, *Mater. Sci. Forum*, **31** (1988) 261-296.
- 9) L. Schlapbach, In: Surface and dynamic properties, applications. Springer, Berlin, (1992) p 328.
- 10) J. K. Nørskov, et al., *Phys. Rev. Lett.*, **46** (1981) 257-260.
- 11) C. P. Chen et al., *Z. Phys. Chem.*, **181** (1993) 259-267.
- 12) G. Liang et al., *J. Alloys Compd.*, **223** (1995) 111-114.
- 13) M. Martin et al., *J. Alloys Compd.*, **238** (1996) 193-201.
- 14) J. Chen et al., *Chem. Mater.*, **14** (2002) 2834-2836.
- 15) R. Vijay et al., *J. Alloys Compd.*, **384** (2004) 283-295.
- 16) J. Huot et al., *J. Alloys Compd.*, **293-295** (1999) 495-500.
- 17) A. Zaluska et al., *Appl. Phys. A*, **72** (2001) 157-165.
- 18) N. Hanada et al., *J. Alloys Compd.*, **366** (2004) 269-273.
- 19) N. Hanada et al., *J. Alloys Compd.*, **420** (2006) 46-49.
- 20) S. Li et al., *Phys. Rev. B*, **74** (2006) 132106.
- 21) A. Bassetti et al., *Eur. Phys. J. B.*, **43** (2005):19-27.
- 22) V. Berube et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, **33** (2008) 4122-4131.
- 23) K. F. Aguey-Zinsou et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, **32** (2007) 2400-2407.
- 24) W. Oelerich et al., *J. Alloys Compd.*, **315** (2001) 237-242.
- 25) G. Barkhordarian et al., *Scr. Mater.*, **49** (2003) 213-217.
- 26) M. Polanski et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, **33** (2008) 1859-1867.
- 27) D. L. Croston et al., *J. Alloys Compd.*, **492** (2010) 251-258.
- 28) A. Patah et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, **34** (2009) 3032-3037.

- 29) G. Liang et al., *J. Alloys Compd.*, **292** (1999) 247-252.
- 30) R. A. Varin et al., *J. Alloys Compd.*, **432** (2007) 217-231.
- 31) F. C. Gennari et al., *J. Alloys Compd.*, **321** (2001) 46-53.
- 32) M. Bortz et al., *J. Alloys Compd.*, **287** (1999) L4-L6.
- 33) N. C. Halder and N. C. J. Wagner, *Acta. Crystallogr.*, **20** (1966) 312-313.
- 34) M. Danaie et al., *Acta. Mater.*, **58** (2010) 3162-3172.
- 35) R. A. Varin et al., *J. Alloys Compd.*, **446-447** (2007) 63-66.
- 36) K. S. Jung et al., *J. Alloys Compd.*, **421** (2006) 179-184.
- 37) O. Friedrichs et al., *Acta. Mater.*, **54** (2005) 105-110.
- 38) A. Khawam and D. R. Flanagan., *J. Phys. Chem. B*, **110** (2006) 17315-17328.
- 39) R. A. Varin et al., *J. Alloys Compd.*, **493** (2010) L29-L32.
- 40) G. Wu et al., *Comput. Mater. Sci.*, **49** (2010) S144.
- 41) N. Hanada et al., *J. Phys. Chem. B*, **109** (2005) 7188-7194.
- 42) S. Isobe et al., *Appl. Phys. Lett.*, **96** (2010) 223109-1-3.
- 43) A. Montone et al., *Scr. Mater.*, **63** (2010) 456.
- 44) T. Noritake et al., *Appl. Phys. Lett.*, **81** (2002) 2008-2010.

第 4 章

高エネルギーボールミルで作製した

MgH₂-遷移金属酸化物の水素吸蔵・放出挙動

4.1 緒言

Mg は低コスト、低密度そして高い理論水素吸蔵量(7.6wt%)を有することから水素貯蔵材料として非常に有望である^{1, 2)}。しかし、MgH₂ は熱力学的に非常に安定($\Delta H = -76$ kJ/mol)であり、水素の解離温度は非常に高い。そのため、繰り返し水素吸蔵・放出を行うために、0.1MPa の水素圧下で 300℃以上の温度を必要とする^{3, 4)}。

MgH₂ の水素吸蔵・放出過程を改善する方法として、様々な手法が試みられている。その方法として、金属の合金化⁵⁻⁷⁾や粒子の微細化⁸⁻¹⁰⁾、触媒の添加^{11, 12)}が報告されている。ここで、高エネルギーボールミルを用いたメカニカルグラインディング(Mechanical Grinding: MG)処理による MgH₂ 粒子の微細化は、効果的な手法であると報告されている^{13, 14)}。しかしながら、この手法を用いた MgH₂ の水素吸蔵・放出速度の増加には、長時間の粉碎時間が必要であった(一般的に 20 時間から 200 時間)¹⁵⁾。近年、水素吸蔵・放出速度の増加させるために、遷移金属酸化物を添加した Mg または MgH₂ がボールミルによって作製されている¹⁶⁻²²⁾。

第 3 章において、Al₂O₃ を添加した MgH₂ のギア駆動型遊星ボールミルを用いた短時間の MG 処理による水素吸蔵・放出速度の向上と、MgH₂ の水素放出に与える Al₂O₃ の添加効果について報告した。また、遷移金属酸化物を添加することで、MgH₂ の水素吸蔵・放出速度が増加することが報告されている¹⁶⁻²²⁾。そこで、本研究において、MgH₂ に遷移金属酸化物を添加し、ギア駆動型遊星ボールミルを用いた短時間の MG 処理を行うことで更なる水素吸蔵・放出速度の向上を試みた。また、遷移金属酸化物の添加効果について、Al₂O₃ の場合と同様に調べた。

4.2 実験操作

MgH₂ 粉末(純度: 98%, 粒径: -100 μ m, Alfa Aesar 製)と α -Al₂O₃ 粉末(純度: 99.9%, 平均粒径: 1 μ m, 高純度化学研究所製)、ZrO₂(純度: 98%, 平均粒径: 1 μ m, 高純度化学研究所製)、Cr₂O₃(純度: 99.9%, 平均粒径: 3 μ m, 高純度化学研究所製)、TiO₂(anatase 型, 純度: 99.9%, 高純度化学研究所製)および TiO₂(rutile 型, 純度: 99%, 平均粒径: 1-2 μ m, 高純度化学研究所製)を、MgH₂ と金属酸化物の重量比が 50:50 になるように秤量した。これらの粉末と ZrO₂ 製ボール(ϕ 4)を ZrO₂ 製容器

(170ml)へ封入(ボール重量: 185g, ボール:粉末重量比=40:1)し、ギア駆動型遊星ボールミル(High G BX284EH, 栗本鐵工所製)にて MG 処理(自転:公転比=1.092:1, 公転速度: 673 rpm (重力加速度: 150 G), 粉碎時間: 10min)を行った。なお、粉末の秤量および回収は、不活性ガス循環精製装置によって酸素濃度 3ppm 以下、水分濃度 5ppm 以下に制御された Ar 雰囲気グローブボックス内にて行なった。作製した試料の構造解析は、X 線回折装置(X-Ray Diffraction: XRD, RINT-2500, リガク製)を用い、管電圧 20kV、管電流 200mA で操作された CuK α 線(λ = 1.54050 Å)を用いて行った。水素吸蔵・放出速度および最大水素吸蔵量の測定は、PCT 特性測定装置(Pressure-Composition-Temperature: PCT, Sieverts 型, 鈴木商館製)を用いて行った。水素放出開始温度の測定は、示差走査熱分析装置(Differential Scanning Calorimetry: DSC, DSC8230HP, リガク製)を用い、0.2 MPa の He flow 下、5°C/min の昇温速度で測定を行った。

4.3 結果および考察

4.3.1 MgH₂-ZrO₂、MgH₂-Cr₂O₃ および MgH₂-TiO₂ の作製と評価

図 4.1 に原料粉末の MgH₂、MG 処理した MgH₂(MG-MgH₂)および各金属酸化物を添加して MG 処理した MgH₂/金属酸化物複合材の XRD 測定結果を示す。この結果から、MG 処理したすべての試料において、原料粉末の MgH₂ よりも β -MgH₂ 相の回折強度が減少し、ブロードしていることが確認された。また、MG 処理したすべての試料において β -MgH₂ が部分的に高压相の γ -MgH₂ に相変態していることが確認された。 β -MgH₂ は、2.5-8GPa の圧力下で γ -MgH₂ に相変態することが報告されている^{23, 24)}。よって、MG 処理中に粉碎ボールの衝突によって 2.5GPa、或いはそれ以上の圧力下にさらされていると示唆される。更に、金属酸化物を添加して MG 処理した試料の β -MgH₂ 相の回折ピークは、MG-MgH₂ よりも強度が減少し、ブロードしていることが確認された。これは、第 3 章で述べた Al₂O₃ の添加効果と同様に、金属酸化物が粉碎助剤として作用することで、MgH₂ の結晶子サイズを更に減少させていると考えられる。

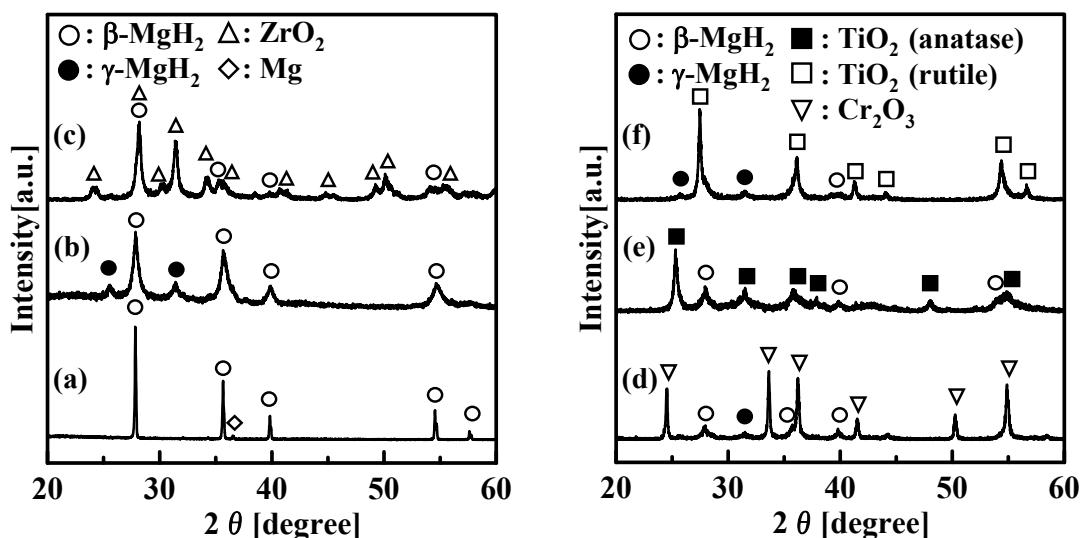


Fig.4.1 XRD patterns of (a) as-received MgH_2 , (b) MG-MgH_2 , (c) $\text{MgH}_2\text{-ZrO}_2$, (d) $\text{MgH}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$, (e) $\text{MgH}_2\text{-TiO}_2$ (anatase), and (f) $\text{MgH}_2\text{-TiO}_2$ (rutile).

図 4.2 に各金属酸化物を添加して MG 処理した MgH_2 /金属酸化物複合材の 300°C における PCT 曲線を示す。これらの PCT 曲線から結果から最大水素吸蔵量を求めた結果、 $\text{MgH}_2\text{-ZrO}_2$ 、 $\text{MgH}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgH}_2\text{-TiO}_2(\text{anatase})$ 、および $\text{MgH}_2\text{-TiO}_2(\text{rutile})$ の最大水素吸蔵量は、それぞれ 2.75wt%、3.38wt%、2.84wt%、および 2.96wt%であった。第 3 章で示した $\text{MgH}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ の最大水素吸蔵量(3.5wt%)と比較すると、すべての試料において最大吸蔵量は少ないことが分かる。ここで、 MgH_2 と遷移金属酸化物と一緒に MG 処理することで、酸化物が還元され MgO を生成することが報告されている²⁵⁻²⁷⁾。また、 Nb_2O_5 を添加して MG 処理をすることで $\text{MgNb}_2\text{O}_{3.67}$ を形成することも報告されている^{1, 28, 29)}。よって、本研究においても、酸化物が還元されることで MgO や Mg と酸化物の化合物を形成していることが示唆された。一方、すべての試料において水素放出のプラトー圧力は他の研究報告と同等であった³⁾。

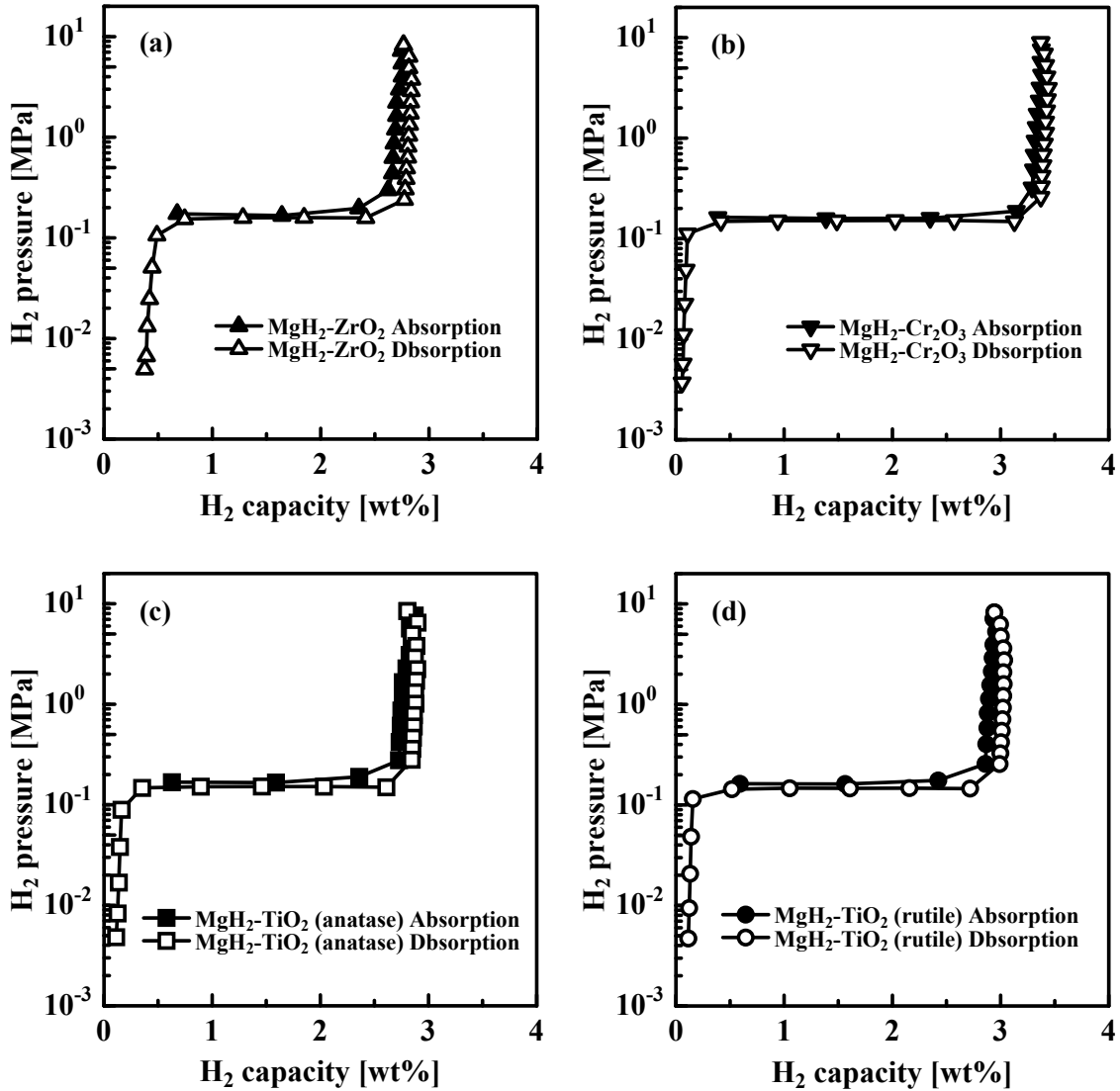


Fig.4.2 PCT curves of (a) $\text{MgH}_2\text{-ZrO}_2$, (b) $\text{MgH}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$, (c) $\text{MgH}_2\text{-TiO}_2$ (anatase), and (d) $\text{MgH}_2\text{-TiO}_2$ (rutile) at 300°C .

図 4.3 に、 300°C における PCT 曲線測定後の各試料の XRD 測定結果を示す。各試料の XRD 測定結果から、 $\beta\text{-MgH}_2$ 相の回折ピークは確認されず、すべての水素を放出していることが確認された。また、 $\text{MgH}_2\text{-TiO}_2$ において、 MgO 相の回折ピークが観測された。この結果から、PCT 曲線測定中に TiO_2 が還元されて MgO を形成していることが分かった。一方、その他の複合材においては MgO 相の回折ピークは確認されなかった。しかしながら、最大水素吸蔵量が低下していることから、部分的に Mg-O 結合を形成していることが考えられる。

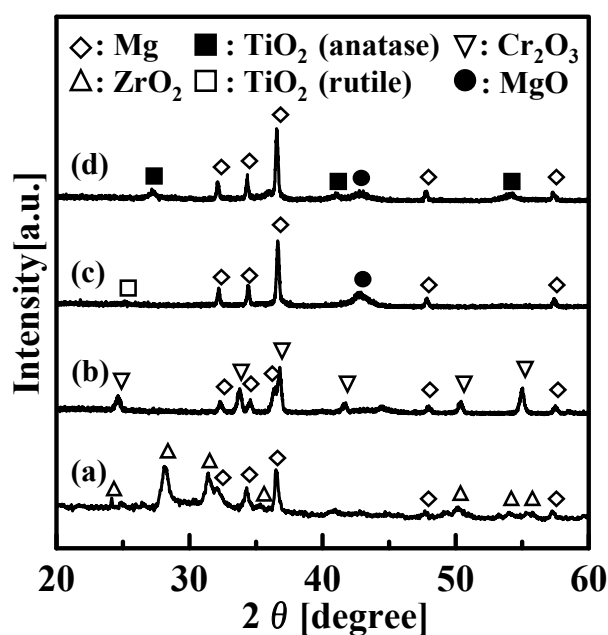


Fig.4.3 XRD patterns of (a) MgH₂-ZrO₂, (b) MgH₂-Cr₂O₃, (c) MgH₂-TiO₂ (anatase), and (d) MgH₂-TiO₂ (rutile) after PCT measurement at 300°C.

4.3.2 MgH₂-ZrO₂、MgH₂-Cr₂O₃ および MgH₂-TiO₂ の水素吸蔵・放出速度

図 4.4 に、MgH₂-ZrO₂、MgH₂-Cr₂O₃、MgH₂-TiO₂(anatase)、および MgH₂-TiO₂(rutile) の 250°Cにおける水素放出曲線を示す。また、比較試料として MgH₂-Al₂O₃ も同様に測定を行った。この結果から、すべての試料において MgH₂-Al₂O₃ よりも速い水素放出速度を示した。

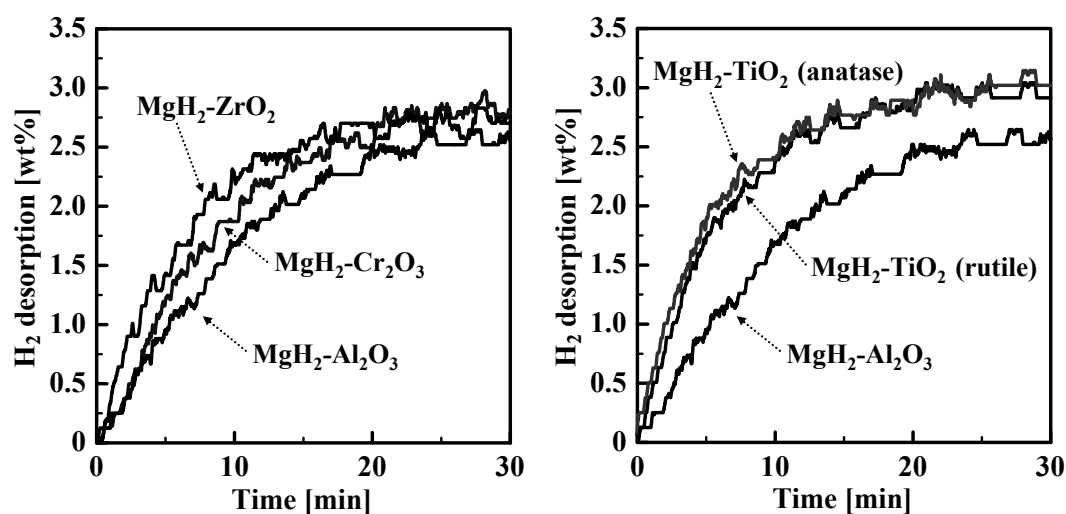


Fig.4.4 Hydrogen desorption curves of MgH₂-ZrO₂, MgH₂-Cr₂O₃, MgH₂-TiO₂ (anatase), and MgH₂-TiO₂ (rutile) at 250°C.

図 4.5 に、 $\text{MgH}_2\text{-ZrO}_2$ 、 $\text{MgH}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgH}_2\text{-TiO}_2(\text{anatase})$ 、および $\text{MgH}_2\text{-TiO}_2(\text{rutile})$ の 50°C における水素吸蔵曲線を示す。水素放出試験と同様に、比較試料として $\text{MgH}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ の測定も行った。この結果から、水素放出試験と同様に、すべての試料において $\text{MgH}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ よりも速い水素放出速度を示した。また、 $\text{MgH}_2\text{-ZrO}_2$ および $\text{MgH}_2\text{-TiO}_2(\text{anatase})$ は、 $\text{MgH}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ および $\text{MgH}_2\text{-TiO}_2(\text{rutile})$ よりも速い水素吸蔵速度を示したことから、これら 2 つの試料において低温(20°C)での水素放出曲線の測定を行った(図 4.6 参照)。その結果、 $\text{MgH}_2\text{-TiO}_2(\text{anatase})$ は、 20°C においても速い水素吸蔵速度を示した。

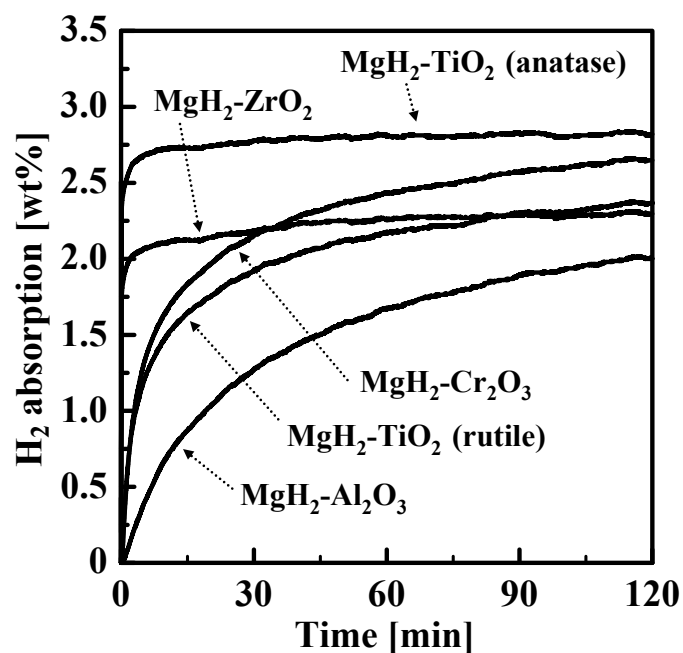


Fig.4.5 Hydrogen absorption curves of $\text{MgH}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{MgH}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$, $\text{MgH}_2\text{-TiO}_2$ (anatase), and $\text{MgH}_2\text{-TiO}_2$ (rutile) at 50°C .

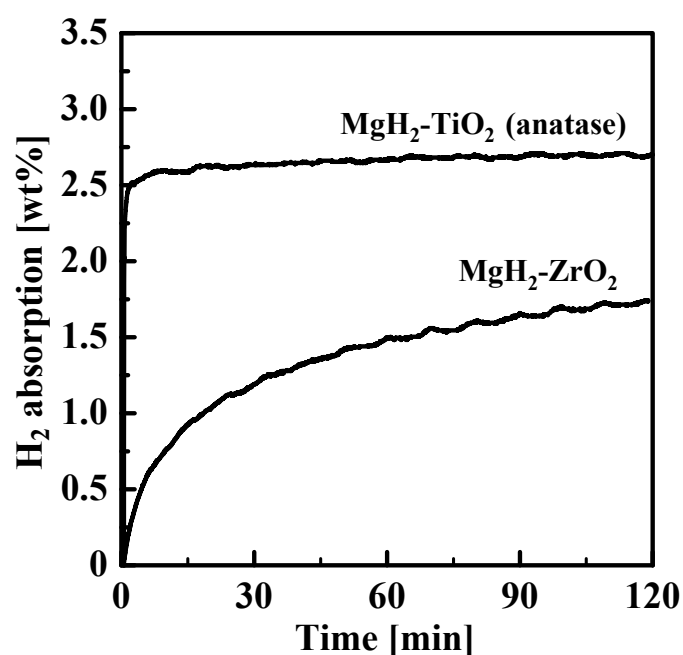


Fig.4.6 Hydrogen absorption curves of MgH₂-ZrO₂ and MgH₂-TiO₂ (anatase) at 20°C.

図 4.7 に、各試料の DSC 曲線測定結果を示す。この結果から、MgH₂-Al₂O₃ の水素放出開始は 220℃で観測された。一方、MgH₂-ZrO₂、MgH₂-Cr₂O₃、MgH₂-TiO₂(anatase)、および MgH₂-TiO₂(rutile)の水素放出開始は、すべての試料において約 190℃で観測され、MgH₂/Al₂O₃ の水素放出開始温度より約 30℃低いことが分かった。M. Polanski らは、MgH₂ に様々な金属酸化物(Cr₂O₃、TiO₂、Fe₂O₃、In₂O₃ および ZnO)を添加した試料の DSC 曲線を報告している¹⁸⁾。そして、それらの金属酸化物を添加することで MgH₂ の水素放出は 328℃から 371℃で観測されることを示した。しかし、彼らの研究において、酸化物の添加量は 2wt%から 10wt%の間であり、我々と比較すると少ない。また、D.L. Croston らは、ナノサイズの TiO₂ を添加して MG 処理することで、MgH₂ の水素放出は 257℃から開始されることを報告した¹⁹⁾。前述の研究報告と同様に、酸化物の添加量は 20wt%であり、我々の試料より少ない。しかしながら、彼らの研究において MG 処理時間は 20 時間を必要とした。以上の結果から、遷移金属酸化物(ZrO₂、Cr₂O₃、TiO₂)を添加して MG 処理することで MgH₂ の水素吸蔵・放出速度が著しく増加す

ることが分かった。また、本研究で得られた MgH_2 の水素放出開始温度は、前述の研究報告と比較しても低いことが分かった^{18, 19)}。

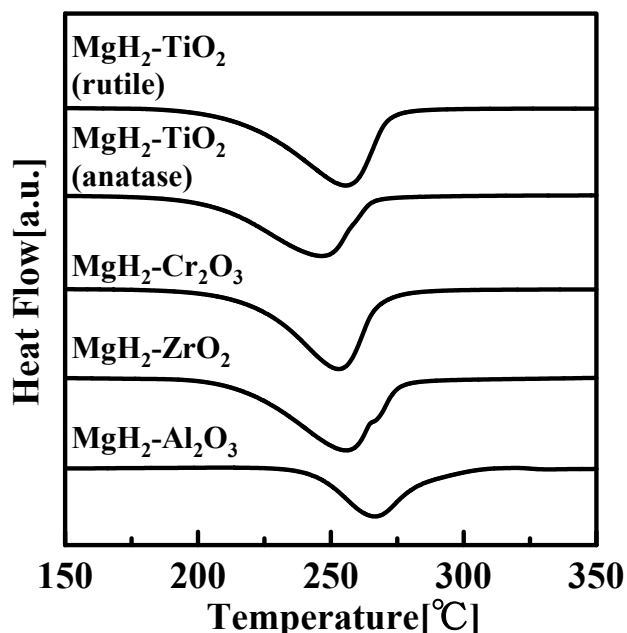


Fig.4.7 DSC curves of $\text{MgH}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{MgH}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$, $\text{MgH}_2\text{-TiO}_2$ (anatase), and $\text{MgH}_2\text{-TiO}_2$ (rutile) under helium flow with a heating rate of $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

4.3.3 $\text{MgH}_2\text{-ZrO}_2$ 、 $\text{MgH}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ および $\text{MgH}_2\text{-TiO}_2$ の水素放出反応の速度解析

前節において、 $\text{MgH}_2\text{-ZrO}_2$ 、 $\text{MgH}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ および $\text{MgH}_2\text{-TiO}_2$ の水素吸蔵・放出速度は $\text{MgH}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ より速いことが分かった。これまでの研究において、 Al_2O_3 の触媒効果を調べるために、水素放出反応の律速段階として Mg 粒子表面での Mg-H 結合の解離、そしてその後水素原子が再結合する反応メカニズムと一致する表面反応モデルを基にして反応速度定数を算出し、活性化エネルギーを求めた(第3章を参照)。同様に、他の研究者らも、表面反応モデルを基にした反応速度式を用いて研究を行っている³⁰⁾。また、Kissinger 式によって算出された MgH_2 の水素放出反応の活性化エネルギーは、水素原子の再結合に対して触媒効果を持つ遷移金属触媒の添加によって低下することが報告されている³¹⁾。一方、S. Isobe らは、TEM 観察によって MgH_2 と Nb_2O_5 の界面で選択的に脱水素化反応が

生じていることを報告した³²⁾。そして、触媒が存在する MgH_2 粒子表面における脱水素化反応速度の促進は、 MgH_2 粒子表面における律速段階の活性化エネルギーを低下させたためであると示唆された。従って、 MgH_2 の脱水素化反応の律速段階は、 Mg 粒子表面での Mg-H 結合の解離、そしてその後水素原子が再結合し水素を放出する反応(表面反応モデル)であると仮定し、式 4.1 に示す表面反応モデルの速度式を用いて反応速度定数を算出した。

$$f = kt \quad (\text{Eq. 4.1})$$

ここで、 f は反応率、 k は反応速度定数 [s^{-1}]、そして t は測定時間 [s] を示す。

図 4.8 に、 $\text{MgH}_2\text{-ZrO}_2$ 、 $\text{MgH}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgH}_2\text{-TiO}_2(\text{anatase})$ 、および $\text{MgH}_2\text{-TiO}_2(\text{rutile})$ の 250°C から 300°C で測定した水素放出曲線を示す。また、反応率を算出する際に用いた最大水素吸蔵量は、水素放出曲線における最大放出量($\text{MgH}_2\text{-ZrO}_2$: 3.05 wt%、 $\text{MgH}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$: 3.36 wt%、 $\text{MgH}_2\text{-TiO}_2(\text{anatase})$: 3.26 wt%、 $\text{MgH}_2\text{-TiO}_2(\text{rutile})$: 3.29 wt%)を用いた。この水素放出量は、 $\text{MgH}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 以外の全ての試料において、PCT 曲線から算出した値より大きかった(図 4.2 参照)。 300°C における PCT 曲線測定において、その測定時間は 24 時間以上を必要とする。一方、水素放出曲線の測定時間は 2 時間である。このことから、長時間の熱処理は、金属酸化物の還元およびその結果として生じる MgO の生成を促進していると考えられる。すべての水素放出曲線は、水素放出の初期段階(反応率 0 から約 0.5 の間)において直線的な挙動を示す。そして、初期段階において、脱水素化反応の律速段階は 0 次反応であると考えられる。また、反応率 0.5 以上においては、粒内の水素濃度が低くなることで、水素の化学ポテンシャルを無視出来なくなるため、水素の拡散を無視出来なくなる。従って、本研究では反応率 0 から約 0.5 の間の直線の傾きから反応速度定数を算出した。

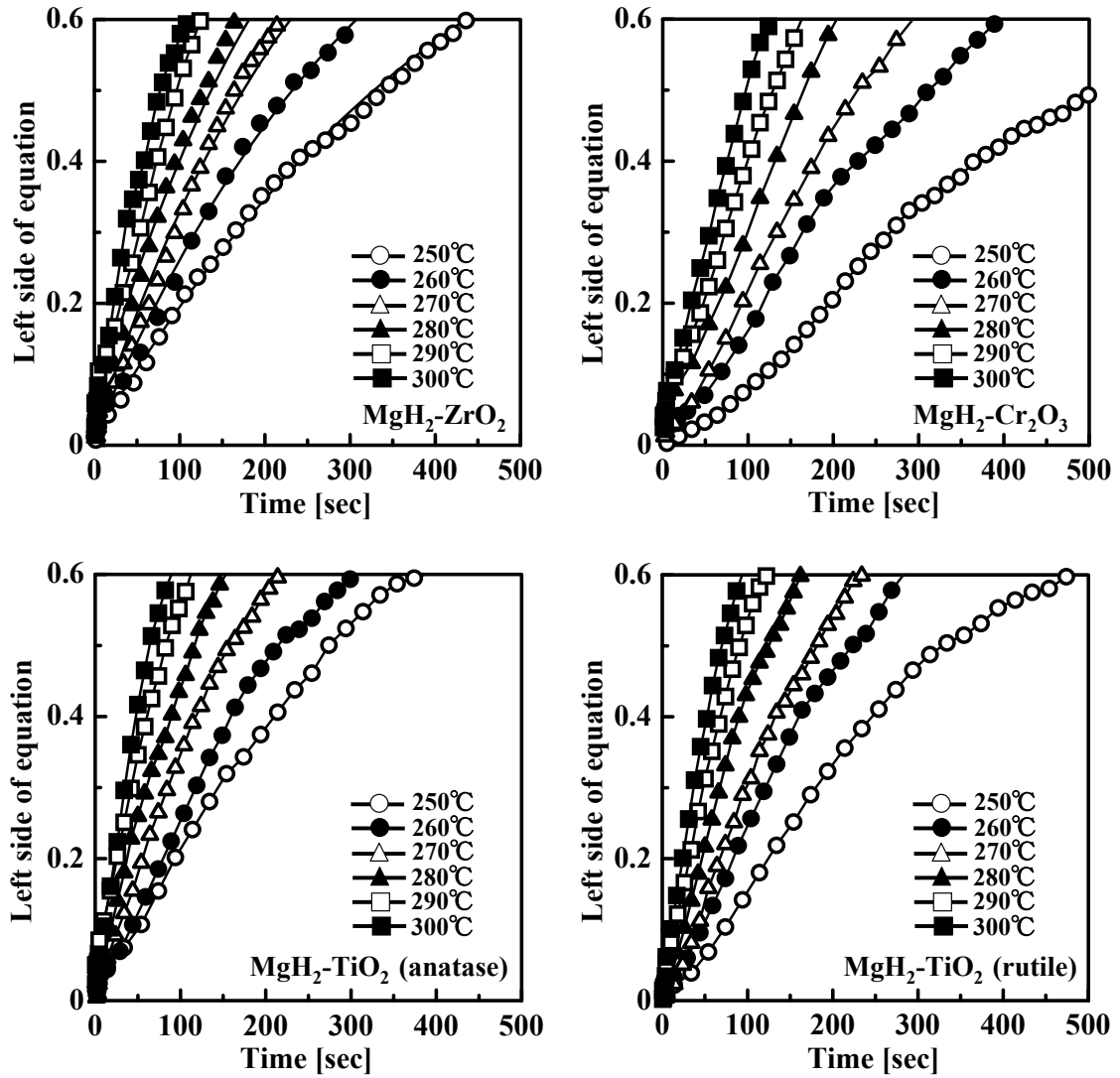


Fig.4.8 Hydrogen desorption curves of MgH₂-ZrO₂, MgH₂-Cr₂O₃, MgH₂-TiO₂ (anatase), and MgH₂-TiO₂ (rutile) calculated by the surface controlled model.

次に、算出した反応速度定数から式 4.2 に示す Arrhenius 式を用いて Arrhenius プロットを求めた。

$$\ln k = \ln A - \left(\frac{Ea}{RT} \right) \quad (\text{Eq. 4.2})$$

ここで、 Ea は活性化エネルギー[kJ/mol]、 k は反応速度定数[s⁻¹]、 A は頻度因子、 R はガス定数[8.314 J/K・mol]、そして T は温度[K]を示す。

図 4.9 に MgH₂-ZrO₂、MgH₂-Cr₂O₃、MgH₂-TiO₂(anatase)、および MgH₂-TiO₂(rutile) の水素放出反応の Arrhenius プロットを示す。このプロットから、最小二乗法により直線式を求めることで、その傾きから各試料の水素放出反応の活性化エネルギーを算出した。また、比較試料として、第 3 章で示した MgH₂-Al₂O₃ の水素放出反応の Arrhenius プロットを示す。

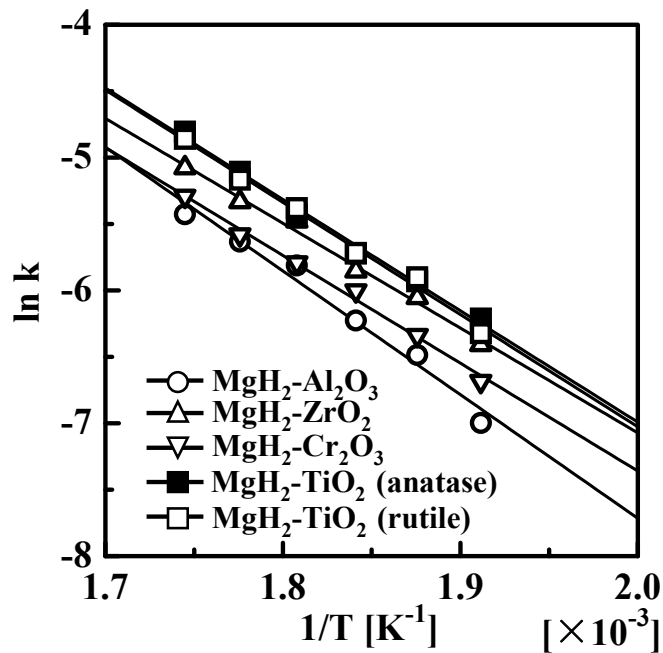


Fig.4.9 Arrhenius plots of the temperature dependence of the rate constant for dehydration of MgH₂-Al₂O₃, MgH₂-ZrO₂, MgH₂-Cr₂O₃, MgH₂-TiO₂ (anatase), and MgH₂-TiO₂ (rutile).

MgH₂-Al₂O₃ の水素放出反応の活性化エネルギーを算出した結果、80kJ/mol であった。一方、MgH₂-ZrO₂、MgH₂-Cr₂O₃、MgH₂-TiO₂(anatase)、および MgH₂-TiO₂(rutile)の水素放出反応の活性化エネルギーは 66-70kJ/mol であり、MgH₂-Al₂O₃ の水素放出反応の活性化エネルギーより 12-17%低い値であった(表 4.1 に示す)。

**Table.4.1 Activation energy for
dehydrating reaction of various samples**

	E_a(kJ/mol)
MgH₂-TiO₂ (anatase)	70
MgH₂-TiO₂ (rutile)	70
MgH₂-ZrO₂	66
MgH₂-Cr₂O₃	68
MgH₂-Al₂O₃	80

これまでに、MgH₂-Al₂O₃ において、10nm の MgH₂ 粒子表面に存在する Al³⁺ イオンが、MgH₂ の脱水素化反応に対して触媒として働くこと示唆された(第 3 章を参照)。また、G. Barkhordarian らは、遷移金属酸化物の表面には酸素欠陥がより多く存在するために、表面における金属原子と水素原子との相互作用が起こり易い環境を与えると考えられることを報告している¹⁾。また、より大きな原子価を持つ金属酸化物において、より高い触媒効果を有することや、遷移金属酸化物から Mg が O をとることで、遷移金属酸化物の電子構造が変化させることも報告している。この現象は、Nb₂O₅ を添加した系において明確に報告されている。O. Friedrichs らは、水素放出中に形成した Mg と Nb₂O₅ の反応により MgO と MgNb₂O_{3.67} が形成することを報告している²⁸⁾。同様に、M. Porcu らは高分解能透過型電子顕微鏡(High-Resolution Transmission Electron Microscopy: HRTEM)を用いた観察結果から、MgNb₂O_{3.67} が形成されることを報告している²⁹⁾。また、本研究においても、TiO₂(anatase)を添加した系において MgO の生成が明確に確認されている。一方、MgH₂-ZrO₂、MgH₂-Cr₂O₃、および MgH₂-TiO₂(rutile)におい

では、 MgO の生成は確認されなかったが、最大水素吸蔵量が低下していることから部分的に Mg-O 結合を形成していると考えられる。よって、本研究で用いた遷移金属酸化物においても、金属イオンと水素原子の間により強い相互作用が生じていると考えられる。これによって MgH_2 の水素放出反応の活性化エネルギーが低下し、水素放出速度が向上したと考えられる。

4.4 結論

本研究において、 MgH_2 の水素吸蔵放出速度に与える遷移金属酸化物(ZrO_2 、 Cr_2O_3 および TiO_2)の添加効果について調べた。各遷移金属酸化物を添加して MgH_2 処理した MgH_2 の水素吸蔵・放出速度は、 $\text{MgH}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ と比較して速かった。 $\text{MgH}_2\text{-ZrO}_2$ 、 $\text{MgH}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgH}_2\text{-TiO}_2(\text{anatase})$ 、および $\text{MgH}_2\text{-TiO}_2(\text{rutile})$ の He 雰囲気下、 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度による DSC 測定結果から、水素放出反応の開始は全ての試料において約 190°C で観測された。一方、同条件で測定した $\text{MgH}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ の水素放出反応の開始は 220°C であった。表面反応モデルを基に、 $\text{MgH}_2\text{-ZrO}_2$ 、 $\text{MgH}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgH}_2\text{-TiO}_2(\text{anatase})$ 、および $\text{MgH}_2\text{-TiO}_2(\text{rutile})$ の水素放出反応の活性化エネルギーを算出した結果、 $66\text{-}70\text{kJ/mol}$ であった。そして、これは $\text{MgH}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ の水素放出反応の活性化エネルギーと比較して $10\text{-}12\text{kJ/mol}$ 低い値であった。遷移金属酸化物は、粒子表面において多くの酸素欠陥を有することから、金属イオンと水素原子の間により強い相互作用が生じていると考えられる。これによって MgH_2 の水素放出反応の活性化エネルギーが低下し、水素放出速度が向上したと考えられる。

4.5 参考文献

- 1) G. Barkhordarian et al., *J. Phys. Chem. B*, **110** (2006) 11020-11024.
- 2) H. Yuan et al., *Mater. Chem. Phys.*, **83** (2004) 340-344.
- 3) J. F. Stampfer et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **82** (1960) 3504-3508.
- 4) B. Bogdanović et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, **18** (1993) 575-589.
- 5) M. Martin et al., *J. Alloys Compd.*, **238** (1996) 193-201.
- 6) J. Chen et al., *Chem. Mater.*, **14** (2002) 2834-2836.
- 7) R. Vijay et al., *J. Alloys Compd.*, **384** (2004) 283-295.
- 8) J. Huot et al., *J. Alloys Compd.*, **293-295** (1999) 495-500.
- 9) A. Zaluska et al., *Appl. Phys. A*, **72** (2001) 157-165.
- 10) N. Hanada et al., *J. Alloys Compd.*, **366** (2004) 269-273.
- 11) N. Hanada et al., *J. Alloys Compd.*, **420** (2006) 46-49.
- 12) S. Li et al., *Phys. Rev. B*, **74** (2006) 132106.
- 13) A. Bassetti et al., *Eur. Phys. J. B.*, **43** (2005):19-27.
- 14) V. Berube et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, **33** (2008) 4122-4131.
- 15) K. F. Aguey-Zinsou et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, **32** (2007) 2400-2407.
- 16) W. Oelerich et al., *J. Alloys Compd.*, **315** (2001) 237-242.
- 17) G. Barkhordarian et al., *Scr. Mater.*, **49** (2003) 213-217.
- 18) M. Polanski et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, **33** (2008) 1859-1867.
- 19) D. L. Croston et al., *J. Alloys Compd.*, **492** (2010) 251-258.
- 20) A. Patah et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, **34** (2009) 3032-3037.
- 21) G. Liang et al., *J. Alloys Compd.*, **292** (1999) 247-252.
- 22) R. A. Varin et al., *J. Alloys Compd.*, **432** (2007) 217-231.
- 23) F. C. Gennari et al., *J. Alloys Compd.*, **321** (2001) 46-53.
- 24) M. Bortz et al., *J. Alloys Compd.*, **287** (1999) L4-L6.
- 25) F. D. Manchester and D. Khatamian, *Mater. Sci. Forum*, **31** (1988) 261-296.
- 26) L. Schlappbach, In: Surface and dynamic properties, applications. Springer, Berlin, (1992) p 328.
- 27) J. K. Nørskov, et al., *Phys. Rev. Lett.*, **46** (1981) 257-260.
- 28) O. Friedrichs et al., *Acta Materialia*, **54** (2006) 105-110.

- 29) M. Porcu et al., *J. Alloys. Compd.*, **453** (2008) 341–346.
- 30) A. Khawam and D. R. Flanagan., *J. Phys. Chem. B*, **110** (2006) 17315-17328.
- 31) N. Hanada et al., *J. Phys. Chem. B*, **109** (2005) 7188-7194.
- 32) S. Isobe et al., *Appl. Phys. Lett.*, **96** (2010) 223109-1-3.

第 5 章

高エネルギーボールミルで作製した
MgH₂-Ni/Al₂O₃ の水素吸蔵・放出挙動

5.1 緒言

Mg は低コスト、低密度そして高い理論水素吸蔵量(7.6wt%)を有することから水素貯蔵材料として非常に有望である^{1, 2)}。しかし、MgH₂ は熱力学的に非常に安定($\Delta H = -76$ kJ/mol)であり、水素の解離温度は非常に高い。そのため、繰り返し水素吸蔵・放出を行うために、0.1MPa の水素圧下で 300°C 以上の温度を必要とする^{3, 4)}。

MgH₂ の水素吸蔵・放出過程を改善する方法として、高エネルギーボールミルを用いたメカニカルグラインディング(Mechanical Grinding: MG)処理による MgH₂ 粒子の微細化は、効果的な手法であると報告されている^{5, 6)}。しかしながら、この手法を用いた MgH₂ の水素吸蔵・放出速度の増加には、長時間の粉砕時間が必要であった(一般的に 20 時間から 200 時間)⁷⁾。また、Mg または MgH₂ に遷移金属酸化物を添加して MG 処理することで水素吸蔵・放出速度が向上することが報告されている⁸⁻¹⁴⁾。また、第 3 章および第 4 章において、金属酸化物を添加した MgH₂ のギア駆動型遊星ボールミルを用いた短時間の MG 処理による水素吸蔵・放出速度の向上を報告した。

一方、MgH₂ に遷移金属を添加することで、水素吸蔵・放出速度が向上することが報告されている^{5, 15-18)}。また、M. Pozzo らは、様々な遷移金属の中でも Fe、Ni および Rh の添加が MgH₂ の水素吸蔵・放出反応に対して最も効果的であるという計算結果を示している¹⁹⁾。そこで、本研究において、Al₂O₃ に Ni を担持させた Ni/Al₂O₃ 複合材を MgH₂ に添加し、ギア駆動型遊星ボールミルを用いた短時間の MG 処理を行うことで、更なる水素吸蔵・放出速度の向上を試みるとともに、Ni の添加効果について調べた。

5.2 実験操作

本研究において、ボールミル法および含浸法を用いて NiO/Al₂O₃ を作製し、水素を用いて還元処理することで Ni/Al₂O₃ を作製した。ボールミル法では、 α -Al₂O₃ 粉末(純度: 99.9 %, 平均粒径: 1 μ m, 高純度化学研究所製)と NiO 粉末(純度: 99%, 粒径: 7 μ m, 高純度化学研究所製)を重量比 90:10 になるように秤量し、ベルト駆動型遊星ボールミル(Model: P-5, Fritsch 製)にて 30 分間混合した。一方、含浸法では Ni(NO₃)₂·6H₂O(純度 99.9 %, 高純度化学研究所製)を溶解させた水溶液中

(300ml)に α - Al_2O_3 粉末(5g)を添加し、攪拌しながら水分を蒸発させることで混合粉末を作製した。その後、大気雰囲気で 300 °C、1 時間の熱処理を行うことで $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ を作製した。これらの粉末を、0.2MPa の水素雰囲気下、到達温度 400°C、保持時間 2h の熱処理条件で還元処理することで $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ を作製した。ここで作製した各試料の $\text{Ni}:\text{Al}_2\text{O}_3$ の重量比は 8:92 である。作製した複合粉末と MgH_2 粉末(純度: 98 %, Alfa-Aeser 製)を重量比 1:1 になるように秤量し、粉砕容器(170 ml)内へ封入(ボール重量: 185g, ボール:粉末重量比=40:1)後、ギア駆動型遊星ボールミル(High G BX284EH, 栗本鐵工所製)にて MG 処理(自転:公転比=1.092:1, 公転速度: 673rpm (重力加速度: 150G), 粉砕時間: 10min)を行った。なお、粉末の秤量および回収は、不活性ガス循環精製装置によって酸素濃度 3ppm 以下、水分濃度 5ppm 以下に制御された Ar 雰囲気のグローブボックス内にて行なった。作製した試料の構造解析は、X 線回折装置(X-Ray Diffraction: XRD, RINT-2500, リガク製)を用い、管電圧 20kV、管電流 200mA で操作された $\text{CuK}\alpha$ 線($\lambda = 1.54050 \text{ \AA}$)を用いて行った。粒子の粒径等の評価は、電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM: JSM-6301F, JEOL 製および Quanta 3D FEG, FEI 製)を用いて行った。試料の窒素ガス、水素ガス吸着量および比表面積の測定は、比表面積・細孔分布測定装置(トライスター3000, 島津製作所製)を用い、液体窒素温度(-196°C)で行った。水素吸蔵・放出速度および最大水素吸蔵量の測定は、PCT 特性測定装置(Pressure-Composition-Temperature: PCT, Sieverts 型, 鈴木商館製)を用いて行った。水素放出開始温度の測定は、示差走査熱分析装置(Differential Scanning Calorimetry: DSC, DSC8230HP, リガク製)を用い、0.2 MPa の He flow 下、1°C/min の昇温速度で測定を行った。

5.3 結果および考察

5.3.1 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 複合材の作製と評価

図 5.1 および図 5.2 に、それぞれボールミル法および含浸法を用いて作製した試料の XRD 測定結果を示す。ボールミル法で作製した $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末を 0.2MPa の水素雰囲気下、到達温度 400°C、保持時間 2h の熱処理条件で還元処理することで、 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ が作製出来ていることが確認された。一方、含浸法を用いて作製した試料は、大気雰囲気で 300 °C、1 時間の熱処理を行うことで NiO 相が生成さ

れることが確認された。また、この試料を上記と同様の条件で還元処理することで、同様に $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ が作製出来た。更に、含浸法を用いて作製した試料の Ni 相の回折ピークは、ボールミル法で作製した試料の Ni 相の回折ピークよりも回折強度が低いことが確認された。

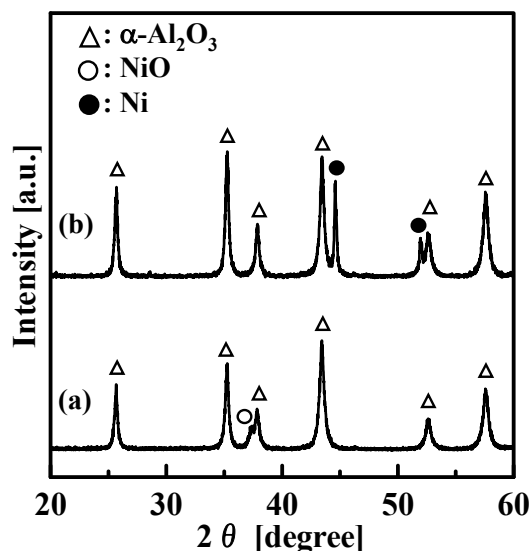


Fig.5.1 XRD patterns of (a) $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ prepared by ball milling and (b) after reduction of $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

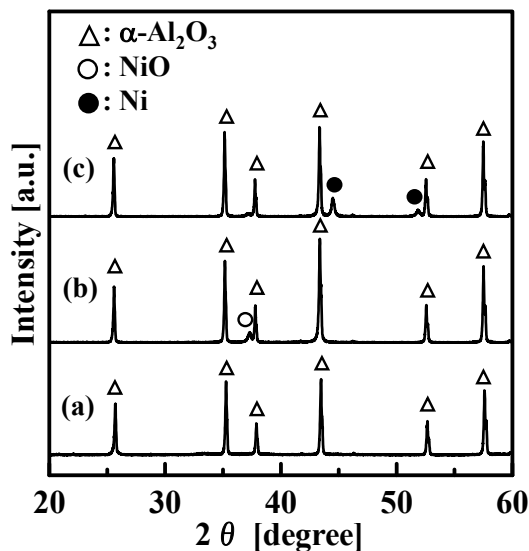


Fig.5.2 XRD patterns of (a) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ prepared by impregnation process, (b) after heat treatment of sample (a), and (c) after reduction of sample (b).

図 5.3 および図 5.4 に、それぞれボールミル法および含浸法を用いて作製した $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の後方散乱電子像(Back-scattered Electron Image: BEI)を示す。ここで、Ni の原子番号は Al と比較して大きいため、より明るい粒子が Ni 粒子であることを示している。ボールミル法で作製した $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の後方散乱電子像から、Ni 粒子は Al_2O_3 中に比較的均一に分散している様子が確認された。また、高倍率で撮影した写真から、Ni 粒子の大きさは数百ナノメートルオーダーであることが分かった。一方、含浸法においては、更なる Ni 粒子の分散が確認された。そして Ni の粒径は約 50nm であり、ボールミル法で作製した $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ よりもかなり小さいことが確認された。含浸法では、溶液から Ni の析出を行うため、Ni を微細に分散させることが可能な手法である。おそらく、NiO 相を生成する熱処理

によって粒成長を起こしていると考えられるが、ボールミル法を用いて作製するよりもかなり微細に分散させることが出来た。

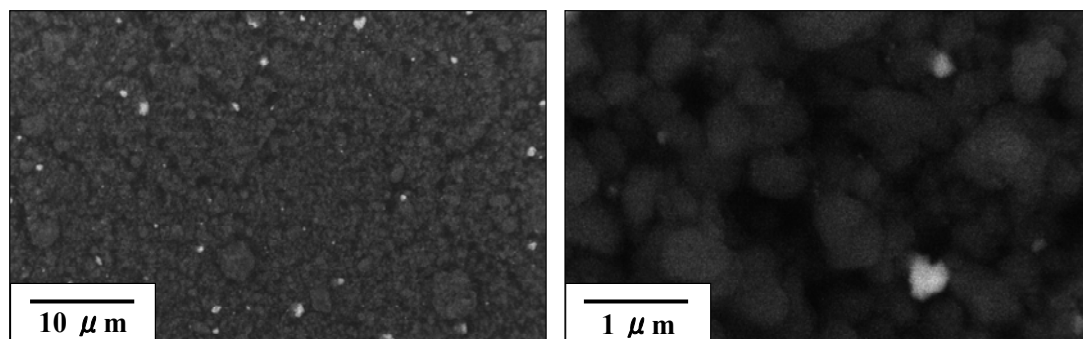


Fig.5.3 Back-scattered electron images of Ni/Al₂O₃ prepared by ball milling process.

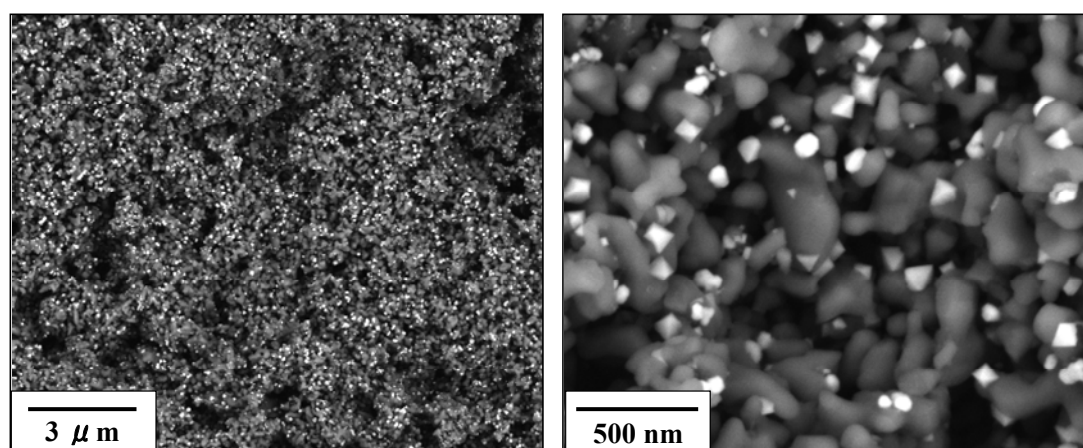


Fig.5.4 Back-scattered electron images of Ni/Al₂O₃ prepared by impregnation process.

図 5.5 にそれぞれの手法を用いて作製した Ni/Al₂O₃ を MgH₂ に添加して MG 処理した試料の XRD 測定結果を示す。どちらの試料においても、β-MgH₂ が部分的に高压相の γ-MgH₂ に相変態していることが確認された。β-MgH₂ は、2.5-8GPa の圧力で γ-MgH₂ に相変態することが報告されている^{20, 21)}。よって、粉末は MG 処理中に粉砕ボールの衝突によって 2.5GPa、或いはそれ以上の圧力下にさらされていると示唆される。また、MG 処理後においても Ni 相が存在している

ことが分かった。ボールミルを用いて Mg と Ni を MG 処理することで Mg_2Ni が生成されることが報告されている²²⁻²⁴⁾。しかしながら、本研究において、 Mg_2Ni 相に帰属される回折ピークは確認されなかった。これは、 Al_2O_3 中に Ni を分散させた後に MgH_2 と MG 処理をすることで、 Al_2O_3 が Mg と Ni の反応を阻害する働きをしているためであると考えられる。

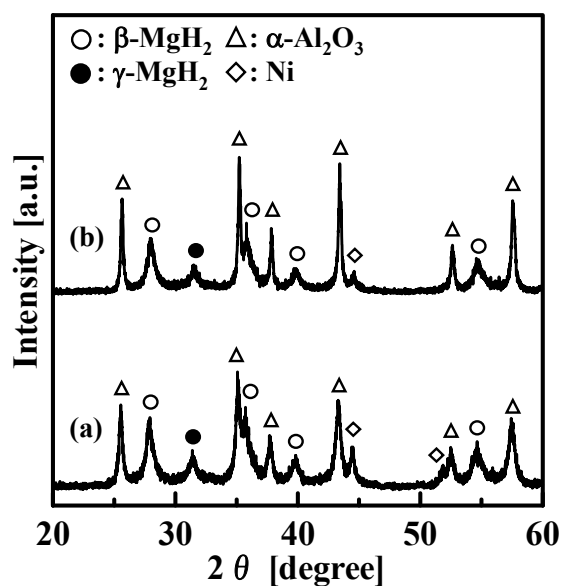


Fig.5.5 XRD patterns of MgH_2 added $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ prepared by (a) ball milling process and (b) impregnation process.

図 5.6 に各試料の 250°C における PCT 曲線を示す。この結果から、2 つの試料において最大水素吸蔵量は $3.6\text{wt}\%$ を示した。また、2 つの試料において水素放出のプラトー圧力は他の研究報告と同等であった³⁾。よって、 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の作製方法の違いは、試料の最大水素吸蔵量および熱力学的特性に影響を与えないことが分かった。

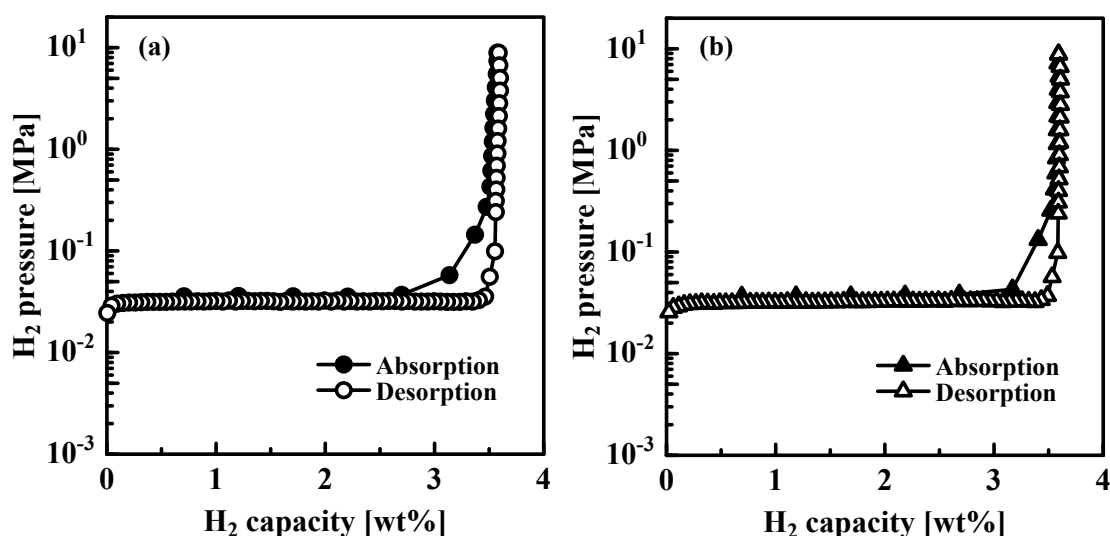


Fig.5.6 PCT curves of $\text{MgH}_2\text{-Ni/Al}_2\text{O}_3$ added $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ prepared by (a) ball milling process and (b) impregnation process at 250°C .

5.3.2 $\text{MgH}_2\text{-Ni/Al}_2\text{O}_3$ の水素吸蔵・放出速度

図 5.7 にボールミル法および含浸法で作製した $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ を添加して MG 処理した MgH_2 の 250°C における水素放出曲線を示す。含浸法で作製した $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ を添加して MG 処理した試料の水素放出速度は、ボールミル法で作製した $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ を添加して MG 処理した試料よりも早いことが分かった。また、ボールミル法で作製した $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ を添加して MG 処理した試料の水素放出速度は、以前に報告した $\text{MgH}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ と比較して僅かな水素放出速度の向上しか示さなかった(第 3 章を参照)。この結果から、同量の Ni を添加したにもかかわらず、 Ni の添加効果は含浸法で作製した試料でのみ得られることが分かった。これは、図 5.3 および図 5.4 に示されるように、 Ni の粒子サイズおよび分散状態が大きく寄与していると考えられる。ボールミル法で作製した $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ は、 Ni の粒径が大きいために Al_2O_3 中に均一に分散されておらず、ごく一部でのみ添加効果を与えていると考えられる。一方、含浸法で作製した $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ は、 Ni が Al_2O_3 中により微細に均一分散しているために、高い添加効果を示したと示唆された。

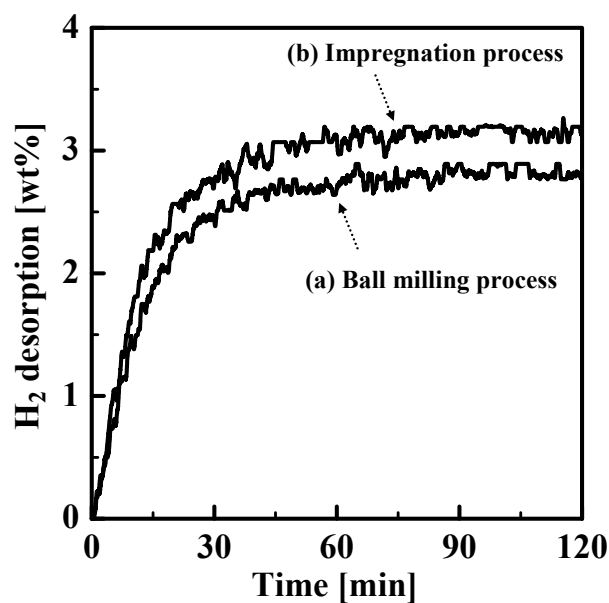


Fig.5.7 Hydrogen desorption curves of $\text{MgH}_2\text{-Ni/Al}_2\text{O}_3$ added $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ prepared by (a) ball milling process and (b) impregnation process at 250°C .

以上の結果から、含浸法で作製した $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ の添加は、 MgH_2 の水素放出を促進することが分かった。一方、ボールミル法で作製した $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ は、 Ni の添加効果が確認されなかった。よって、以下の実験では、含浸法で作製した $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ を添加して MG 処理した $\text{MgH}_2\text{-Ni/Al}_2\text{O}_3$ について研究を行った。

図 5.8 に、 $\text{MgH}_2\text{-Ni/Al}_2\text{O}_3$ の 50°C における水素吸蔵曲線を示す。また、比較試料として $\text{MgH}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ の水素吸蔵曲線も同様に示す。この結果から、水素放出試験と同様に、 Ni を添加することで著しく水素吸蔵速度が向上した。

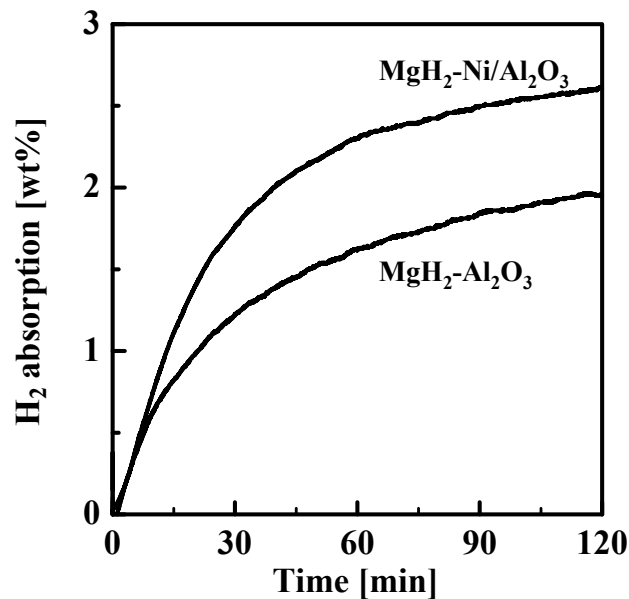


Fig.5.8 Hydrogen absorption curves of MgH₂-Ni/Al₂O₃ and MgH₂-Al₂O₃ at 50°C.

図 5.9 に、MgH₂-Al₂O₃ および MgH₂-Ni/Al₂O₃ の DSC 曲線測定結果を示す。この結果から、MgH₂-Al₂O₃ の水素放出開始は 220℃で観測された。一方、MgH₂-Ni/Al₂O₃ の水素放出開始は 190℃で観測され、Ni の添加により 30℃の水素放出開始温度の低下が見られた。

これまでに、様々な Ni 複合材を添加した MgH₂ の水素吸蔵・放出速度の向上が報告されている。R. A. Varin らは、Ni/Y₂O₃ 複合材を MgH₂ 添加して MG 処理することで水素放出速度が向上することを報告している²⁵⁾。A. Ranjbar らは、Ni/SiC 複合材を MgH₂ に添加して MG 処理することで、水素吸蔵・放出速度が向上することを報告している²⁶⁾。また、DSC を用いた水素放出開始温度の測定結果から、MgH₂-5wt%SiC/10wt%Ni は、約 330℃から水素の放出を開始していることを示している。C. Z. Wu らは、Ni/カーボンナノファイバー(Carbon nanofibers: CNFs)複合材を MgH₂ に添加して MG 処理することで、水素吸蔵・放出速度が向上することを報告している²⁷⁾。また、DSC を用いた水素放出開始温度の測定結果から、MgH₂-5wt%NiCNFs は、約 260℃から水素の放出を開始していることを示している。これらすべての研究において、Ni 複合材の添加量は我々と比較すると少な

い。しかしながら、すべての研究において、 MgH_2 の水素吸蔵・放出速度を向上させるためには長時間(20 時間以上)の MG 処理が必要であった。以上の結果から、 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ を添加して MG 処理することで MgH_2 の水素吸蔵・放出速度が著しく増加することが分かった。また、本研究で得られた MgH_2 の水素放出開始温度は、前述の研究報告と比較しても低いことが分かった²⁵⁻²⁷⁾。

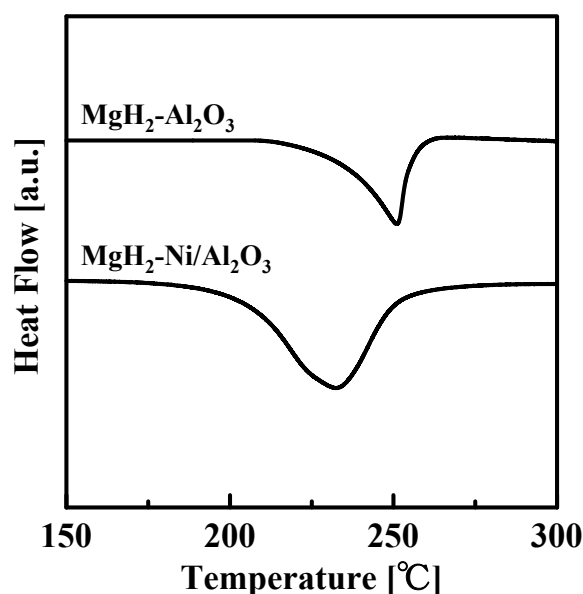


Fig.5.9 DSC curves of $\text{MgH}_2\text{-Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{MgH}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ under helium flow with a heating rate of $1^\circ\text{C}/\text{min}$.

5.3.3 Ni 触媒が MgH_2 の水素放出速度に与える影響

前節において、 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ を添加して MG 処理することで MgH_2 の水素吸蔵・放出速度が著しく増加することが分かった。これまでの研究において、 Al_2O_3 および遷移金属酸化物の触媒効果を調べるために、水素放出反応の律速段階として Mg 粒子表面での Mg-H 結合の解離、そしてその後水素原子が再結合する反応メカニズムと一致する表面反応モデルを基にして反応速度定数を算出し、活性化エネルギーを求めた(第3章および第4章を参照)。同様に、他の研究者らも、表面反応モデルを基にした反応速度式から、水素放出反応の律速段階等を評価している²⁶⁾。また、Kissinger 式によって算出された MgH_2 の水素放出反応の活性

化エネルギーは、水素原子の再結合に対して触媒効果を持つ遷移金属触媒の添加によって低下することが報告されている¹⁵⁾。一方、S. Isobe らは、TEM 観察によって MgH_2 と Nb_2O_5 の界面で選択的に脱水素化反応が生じていることを報告した²⁸⁾。そして、触媒が存在する MgH_2 粒子表面における脱水素化反応速度の促進は、 MgH_2 粒子表面における律速段階の活性化エネルギーを低下させたためであると示唆された。従って、 MgH_2 の脱水素化反応の律速段階は、 Mg 粒子表面での Mg-H 結合の解離、そしてその後水素原子が再結合し水素を放出する反応(表面反応モデル)であると仮定し、式 5.1 に示す表面反応モデルの速度式を用いて反応速度定数を算出した。

$$f = kt \quad (\text{Eq. 5.1})$$

ここで、 f は反応率、 k は反応速度定数 $[\text{s}^{-1}]$ 、そして t は測定時間 $[\text{s}]$ を示す。

図 5.10 に、 $\text{MgH}_2\text{-Ni/Al}_2\text{O}_3$ の 250°C から 300°C で測定した水素放出曲線を示す。ここで、反応率を算出は、PCT 曲線から求めた最大水素吸蔵量の値を用いて行った(図 5.6 参照)。

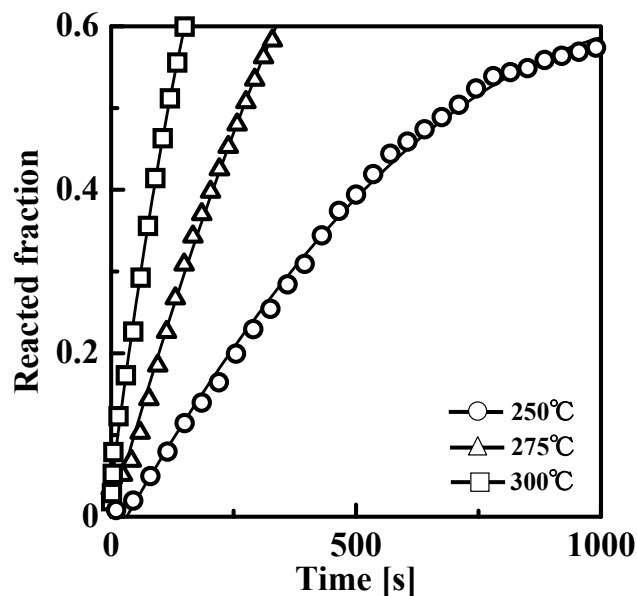


Fig.5.10 Hydrogen desorption curves of $\text{MgH}_2\text{-Ni/Al}_2\text{O}_3$ calculated by the surface controlled model.

これらの曲線は、水素放出の初期段階(反応率 0 から約 0.5 の間)において直線的な挙動を示す。そして、初期段階において、脱水素化反応の律速段階は 0 次反応であると考えられる。また、反応率 0.5 以上においては、粒内の水素濃度が低くなることで、水素の化学ポテンシャルを無視出来なくなる。そのため、水素の拡散を無視出来なくなる。従って、本研究では反応率 0 から約 0.5 の間の直線の傾きから反応速度定数を算出した。次に、算出した反応速度定数から式 5.2 に示す Arrhenius 式を用いて Arrhenius プロットを求めた。

$$\ln k = \ln A - \left(\frac{Ea}{RT} \right) \quad (\text{Eq. 5.2})$$

ここで、 Ea は活性化エネルギー[kJ/mol]、 k は反応速度定数[s⁻¹]、 A は頻度因子、 R はガス定数[8.314 J/K・mol]、そして T は温度[K]を示す。

図 5.11 に MgH₂-Ni/Al₂O₃ の水素放出反応の Arrhenius プロットを示す。また、比較試料としての水素放出反応の Arrhenius プロットも同様に示す(第 3 章の図 3.16 参照)。このプロットから、最小二乗法により直線式を求めることで、その傾きおよび切片からそれぞれ水素放出反応の活性化エネルギーおよび頻度因子を算出した。

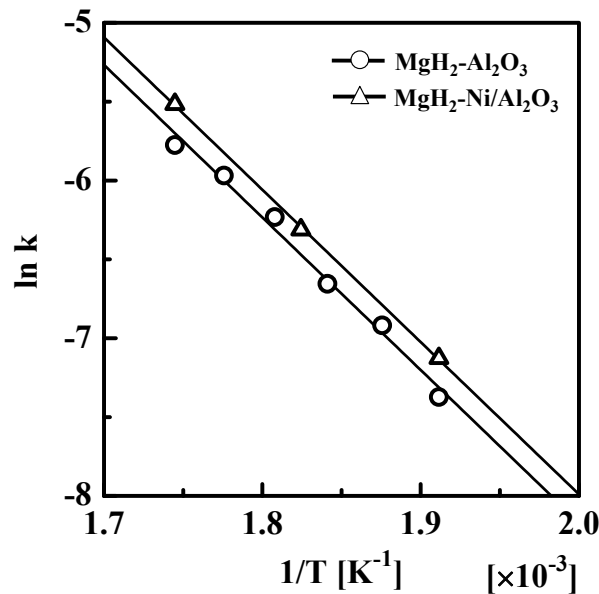


Fig.5.11 Arrhenius plots of the temperature dependence of the rate constant for dehydration of MgH₂-Al₂O₃ and MgH₂-Ni/Al₂O₃.

この結果から、 $\text{MgH}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ の水素放出反応の活性化エネルギーは、 80kJ/mol であった。同様に、 $\text{MgH}_2\text{-Ni/Al}_2\text{O}_3$ の水素放出反応の活性化エネルギーも 80kJ/mol であった。よって、Ni の添加は水素放出反応の活性化エネルギーを減少させないことが分かった。しかしながら、頻度因子を算出した結果、 $\text{MgH}_2\text{-Ni/Al}_2\text{O}_3$ および $\text{MgH}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ の頻度因子はそれぞれ 8.2×10^4 および 6.3×10^4 であり、 $\text{MgH}_2\text{-Ni/Al}_2\text{O}_3$ の方が大きいことが分かった。この結果は、Ni が MgH_2 表面において、水素原子の再結合が生じる活性な反応面積を増加させていることを示唆している。そこで、反応面積の増加を定量的に評価するために水素吸着量を測定した。

図 5.12 に $\text{MgH}_2\text{-Ni/Al}_2\text{O}_3$ および $\text{MgH}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ の水素ガス吸着曲線を示す。この結果から、水素ガス吸着量は $\text{MgH}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ よりも $\text{MgH}_2\text{-Ni/Al}_2\text{O}_3$ の方が多かった。

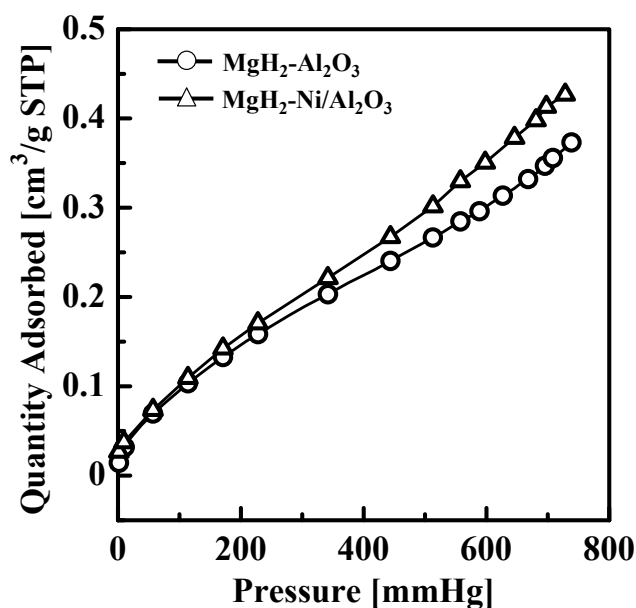


Fig.5.12 Hydrogen adsorption curves of $\text{MgH}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{MgH}_2\text{-Ni/Al}_2\text{O}_3$ at -196°C .

次に、定量的な吸着量の評価を行うために、吸着曲線から式 5.3 に示す Langmuir 式を用いて飽和水素吸着量と吸着平衡定数を算出した。

$$\frac{1}{W} = \left(\frac{1}{aW_s} \right) \left(\frac{1}{P} \right) + \frac{1}{W_s} \quad (\text{Eq. 5.3})$$

ここで、 W は単位重量当たりのガス吸着量 [$\text{cm}^3/\text{g STP}$]、 W_s は飽和吸着量 [$\text{cm}^3/\text{g STP}$]、 a は吸着平衡定数 [mmHg^{-1}]、そして P は圧力 [mmHg] を示す。図 3.7 の吸着曲線から得られた W と P から、Langmuir 式を用いて Langmuir プロットを作成した(図 5.13 に示す)。このプロットから W_s を算出した結果、 $\text{MgH}_2\text{-Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ および $\text{MgH}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ の飽和水素吸着量は、それぞれ $0.74\text{cm}^3/\text{g STP}$ および $0.56\text{cm}^3/\text{g STP}$ であった。一方、 a を算出した結果、それぞれの試料の吸着平衡定数はほぼ同じで約 $1.5 \times 10^{-3} \text{mmHg}$ 程度であった。

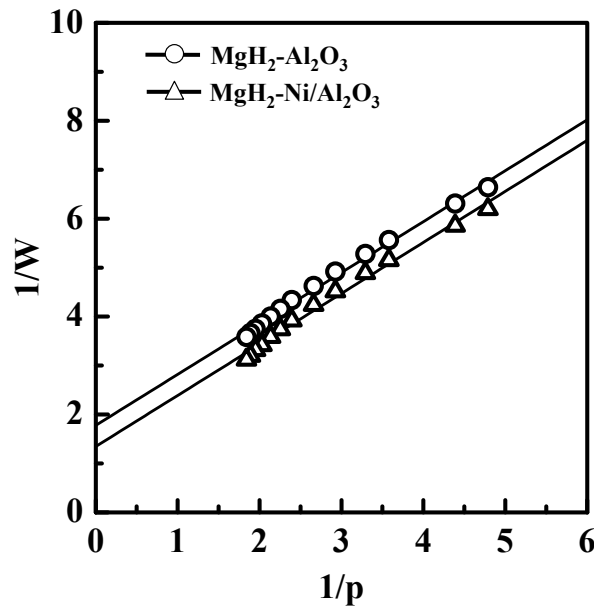


Fig.5.13 Langmuir plots of $\text{MgH}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{MgH}_2\text{-Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ at -196°C .

これらの結果から、Ni の添加は、水素吸着に対して活性な表面積の増加に寄与していることが分かった。また、前述した頻度因子の増加と活性な表面積の増加の傾向が一致することから、Ni は水素原子の再結合が生じる活性なサイトをより多く提供していると考えられる。

T. Noritake らは、 MgH_2 中の水素の結合状態を、シンクロトン放射粉末データから最大エントロピー法によって得られた電化密度分布を用いて調べている²⁹⁾。その結果、 MgH_2 は $\text{Mg}^{+1.911}\text{H}^{-0.262}$ と表記することが出来る。そして、 MgH_2 中の水素の結合は非常に複雑で、イオン結合と共有結合が混在していると考えられる。我々の研究において、 Al_2O_3 は MgH_2 マトリクス中で検出されている(第3章の図 3.5(d)参照)。そのため、よく混合された $\text{MG-MgH}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ において、10nm の MgH_2 粒子表面に存在する Al^{3+} イオンは、 MgH_2 の脱水素化反応に対して触媒として働くことが示唆されている。また、Ni 表面において、水素原子は容易に移動できる。そのため、Ni が水素原子の再結合の頻度を増加させる活性なサイトとして作用していると考えられる(図 5.14 に概略図を示す)。従って、上記の Al_2O_3 の添加効果と Ni の添加効果の2つが作用することで、 $\text{MgH}_2\text{-Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の水素放出速度がより促進されたと考えられる。

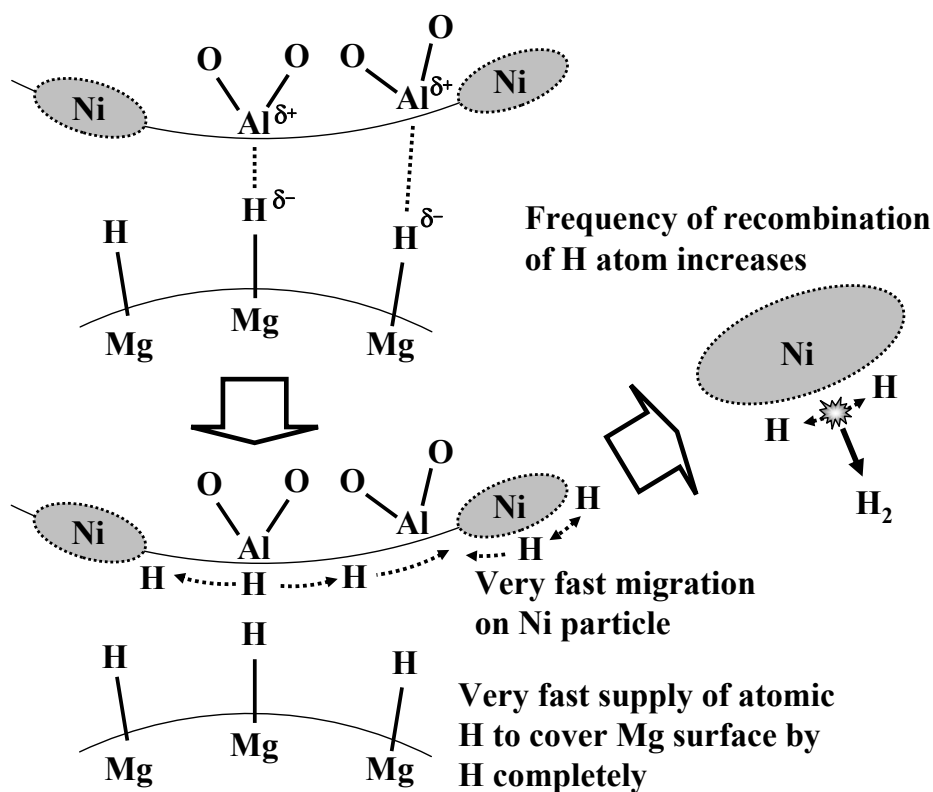


Fig.5.14 Illustration of the hydrogen desorption process on the particle surface of $\text{MgH}_2/\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$.

5.4 結論

本研究において、 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の添加による MgH_2 の水素吸蔵・放出速度の向上と Ni の添加効果について調べた。含浸法を用いて作製した $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ を添加して MG 処理した MgH_2 の水素吸蔵・放出速度は、 $\text{MgH}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ と比較して速かった。 $\text{MgH}_2\text{-Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の He 雰囲気下、 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度による DSC 測定結果から、水素放出反応の開始は約 190°C で観測された。一方、同条件で測定した $\text{MgH}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ の水素放出反応の開始は 220°C であり、 Ni の添加によって水素放出開始温度が低下することが確認された。表面反応モデルを基に、 $\text{MgH}_2\text{-Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ および $\text{MgH}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ の水素放出反応の活性化エネルギーを算出した結果、 Ni の添加の有無によらず 80kJ/mol であった。しかし、頻度因子を算出した結果、 $\text{MgH}_2\text{-Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ および $\text{MgH}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ の頻度因子はそれぞれ 8.2×10^4 および 6.3×10^4 であり、 $\text{MgH}_2\text{-Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の方が約 30% 高い値を示した。水素吸着曲線を用いて算

出した飽和水素吸着量は、 $\text{MgH}_2\text{-Ni/Al}_2\text{O}_3$ および $\text{MgH}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ において、それぞれ $0.74\text{cm}^3/\text{g STP}$ および $0.56\text{ cm}^3/\text{g STP}$ であり、頻度因子と同様に $\text{MgH}_2\text{-Ni/Al}_2\text{O}_3$ の方が約 32% 高い値を示した。これらの結果から、Ni を添加することで、水素の吸着と再結合に対して活性なサイトを増加させることが分かった。これにより水素放出が促進されたと考えられる。

5.5 参考文献

- 1) G. Barkhordarian et al., *J. Phys. Chem. B*, **110** (2006) 11020-11024.
- 2) H. Yuan et al., *Mater. Chem. Phys.*, **83** (2004) 340-344.
- 3) J. F. Stampfer et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **82** (1960) 3504-3508.
- 4) B. Bogdanović et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, **18** (1993) 575-589.
- 5) A. Bassetti et al., *Eur. Phys. J. B.*, **43** (2005):19-27.
- 6) V. Berube et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, **33** (2008) 4122-4131.
- 7) K. F. Aguey-Zinsou et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, **32** (2007) 2400-2407.
- 8) W. Oelerich et al., *J. Alloys Compd.*, **315** (2001) 237-242.
- 9) G. Barkhordarian et al., *Scr. Mater.*, **49** (2003) 213-217.
- 10) M. Polanski et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, **33** (2008) 1859-1867.
- 11) D. L. Croston et al., *J. Alloys Compd.*, **492** (2010) 251-258.
- 12) A. Patah et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, **34** (2009) 3032-3037.
- 13) G. Liang et al., *J. Alloys Compd.*, **292** (1999) 247-252.
- 14) R. A. Varin et al., *J. Alloys Compd.*, **432** (2007) 217-231.
- 15) N. Hanada et al., *J. Phys. Chem. B*, **109** (2005) 7188-7194.
- 16) V. Bhat et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, **32** (2007) 4900-4906.
- 17) G. Liang et al., *J. Alloys Compd.*, **292** (1999) 247-252.
- 18) A. Denis et al., *J. Alloys Compd.*, **476** (2009) 152-159.
- 19) M. Pozzo and D Alfè, *Int. J. Hydrogen Energy*, **34** (2009) 1922-1930.
- 20) F. C. Gennari et al., *J. Alloys Compd.*, **321** (2001) 46-53.
- 21) M. Bortz et al., *J. Alloys Compd.*, **287** (1999) L4-L6.
- 22) L. Zaluski et al., *J. Alloys Compd.*, **217** (1995) 245-249.
- 23) J. Huot et al., *J. Alloys Compd.*, **231** (1995) 815-819.

- 24) N. H. Goo et al., *J. Alloys Compd.*, **288** (1999) 286-293.
- 25) R. A. Varin et al., *J. Alloys Compd.*, **446-447** (2007) 63-66.
- 26) A. Ranjbar et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, **34** (2009) 7263-7268.
- 27) C. Z. Wu et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, **35** (2010) 247-252.
- 28) S. Isobe et al., *Appl. Phys. Lett.*, **96** (2010) 223109-1-3.
- 29) T. Noritake et al., *Appl. Phys. Lett.*, **81** (2002) 2008-2010.

第 6 章

総 括

6.1 総括

本研究において、誘導場活性化合成法を用いた単相の Mg_2Ni の作製と、 MgH_2 の短時間の MG 処理による水素吸蔵・放出速度の向上、金属酸化物および Ni の添加効果について調べた。

IFAS 法を用いた合成の際に生じる試料内の温度差を極限までなくすために、カーボンカプセルの中心部に試料を充填せず、ドーナツ状に試料を充填し熱処理を行った。その結果、到達温度 800°C で作製した試料において、ほぼ単相の Mg_2Ni を得ることが出来た。また、このときに要した熱処理時間はわずか 1 分間であった。作製した試料の水素吸蔵量は 3.5wt% であり、理論水素吸蔵量の 97% を有していることが分かった。PCT 曲線から Van't Hoff 式を用いて熱力学的特性を調べた結果、作製した Mg_2Ni 合金は、 ΔH^0 が -65.8 kJ/mol 、 ΔS^0 が $-0.124 \text{ kJ/mol}\cdot\text{K}$ であった。これらの値は、これまでに報告されている Mg_2Ni の実験結果($\Delta H^0 = -64.5 \text{ kJ/mol}$ 、 $\Delta S^0 = -0.122 \text{ kJ/mol}\cdot\text{K}$)とほぼ同じであり、熱力学的特性もよいことが分かった。また、DSC を用いて水素吸蔵・放出のサイクルを 20 回行ったが、水素吸蔵・放出量の低下は見られなかった。以上、IFAS 装置を用いることで、単相の Mg_2Ni を短時間で合成することに成功した。

MgH_2 に Al_2O_3 を添加し、ギア駆動式遊星ボールミルを用いて MG 処理することで水素吸蔵・放出速度の向上を試みるとともに、 Al_2O_3 が水素吸蔵・放出特性に与える影響について調べた。粉末 X 線回折測定の結果から、Holder-Wagner 式を用いて結晶子サイズを算出した結果、 MgH_2 と Al_2O_3 を別々に MG 処理して混合した試料(MG- MgH_2 +MG- Al_2O_3)より、 Al_2O_3 と一緒に MG 処理した試料(MG- $\text{MgH}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$)の結晶子サイズの方が小さいことが分かった。この結果から、 Al_2O_3 は粉砕助剤として働いていることが示唆された。各試料の 250°C における水素放出速度の測定を行った結果、MG- MgH_2 +MG- Al_2O_3 は水素を放出しなかったのに対し、MG- $\text{MgH}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ は測定時間 30 分で 2.5wt% 以上の水素を放出した。また、DSC を用いて水素放出開始温度を測定した結果、MG- $\text{MgH}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ は MG- MgH_2 +MG- Al_2O_3 よりも 140°C 低い 225°C で水素の放出が観測された。これらの結果から、 Al_2O_3 と一緒に MG 処理することで MgH_2 の水素放出速度が著しく向上することが分かった。また、 Al_2O_3 が粉砕助剤として作用していると考えられることから、比表面積の増加による反応面積の増加が速度向上に寄与して

いると示唆された。そこで、各試料の水素ガス吸着量を測定し、Langmuir 式から飽和水素吸着量を算出した。その結果、MG-MgH₂/Al₂O₃ は MG-MgH₂+MG-Al₂O₃ よりも飽和水素吸着量が多かった。この結果から、MgH₂ と Al₂O₃ を一緒に MG 処理することで、水素の吸着および再結合サイトをより多く形成することが分かった。

Al₂O₃ の添加効果を調べるために、水素放出曲線から表面反応モデルを用いて反応速度定数を算出し、その値から Arrhenius 式を用いて活性化エネルギーを算出した。その結果、MG-MgH₂/Al₂O₃ は MG-MgH₂+MG-Al₂O₃ よりも活性化エネルギーが低かった。一方、MgH₂ は $\text{Mg}^{+1.911} \text{H}^{-0.262}$ と表記できることが知られていることから、より小さな粒子の表面において、Al³⁺ は MgH₂ の脱水素化に対して触媒として作用すると考えられる。これにより MgH₂ 粒子表面から水素原子を引き付け、水素原子の再結合を促進していると考えられる。以上、Al₂O₃ と一緒に MG 処理することで水素の吸着に対して活性なサイトをより多く形成すること、および活性化エネルギーが低下することが分かった。これにより水素放出速度が向上したと示唆された。

MgH₂ に添加する酸化物を Al₂O₃ から他の金属酸化物(TiO₂, ZrO₂, Cr₂O₃)に変更し、更なる水素吸蔵・放出速度の向上と、遷移金属酸化物の添加効果について調べた。各試料の 250℃における水素放出曲線および DSC 曲線測定結果から、すべての試料において Al₂O₃ を添加した試料より水素放出速度が速いことが分かった。また、水素吸蔵速度も同様に速くなることが分かった。各金属酸化物の添加効果を調べるために、表面反応モデルを用いて反応速度定数を算出し、Arrhenius 式を用いて脱水素化反応の活性化エネルギーを算出した。その結果、Al₂O₃ を添加した試料は 80kJ/mol であったのに対し、すべての試料で 66-70kJ/mol と低いことが分かった。遷移金属酸化物は、粒子表面において多くの酸素欠陥を有することから、金属イオンと水素原子の間により強い相互作用が生じていると考えられる。これによって MgH₂ の水素放出反応の活性化エネルギーが低下し、水素放出速度が向上したと示唆された。

MgH₂/Al₂O₃ 系において更なる水素吸蔵・放出速度の向上を行うために Ni を添加した。Ni は、含浸法を用いて Al₂O₃ に担持させることで、粒径が 50nm 程度の Ni を有する Ni/Al₂O₃ 複合材が出来た。250℃における水素放出速度および DSC

を用いた水素放出開始温度の測定結果から、Ni/Al₂O₃ の添加による MgH₂ の水素放出速度の向上が確認された。Ni の添加効果を調べるために水素放出反応の活性化エネルギーを算出した。その結果、Ni の添加の有無によらず活性化エネルギーは 80kJ/mol であった。しかし、頻度因子を算出した結果、MgH₂-Ni/Al₂O₃ の方が大きいことが分かった。また、各試料の水素ガスの吸着量を測定し、Langmuir 式を用いて飽和水素吸着量を算出した結果、MgH₂-Ni/Al₂O₃ の方が大きい値であった。これらの結果から、Ni は表面での水素原子の再結合の頻度を増加させる活性点として作用していると考えられる。これにより水素放出速度が向上したと示唆された。

本研究の結果より、簡便で純度の高い Mg₂Ni 合金の製造方法が確立された。また、MgH₂ に Al₂O₃ や遷移金属酸化物(TiO₂, ZrO₂, Cr₂O₃)を添加してギア駆動型遊星ボールミルを用いてMG処理することで著しい水素吸蔵・放出速度の向上が確認された。これまでに、長時間の MG 処理が必要であることが示されてきたが、本研究ではわずか 10 分間の MG 処理で水素吸蔵・放出速度の向上が可能となった。また、速度向上の要因として、金属酸化物の添加においては酸化物粒子表面の金属イオン(δ^+)と水素原子(δ^-)との相互作用が主な役割であることが示唆された。また Ni の添加においては、粒子表面での水素原子の再結合の頻度を増加させる働きにより速度が増加することが示唆された。

謝辞

本研究の進行及び博士論文の作成にあたり、丁寧なご指導を賜りました龍谷大学理工学部大柳満之教授に深く御礼申し上げます。

本研究において適切なご助言、ご指導を頂きました小寺康博博士に深く御礼申し上げます。

本研究において適切なご助言を頂きました今井崇人博士、豊福直樹博士に深く御礼申し上げます。

MgH₂-Al₂O₃ 系の研究を共同で行って頂いた宮澤秀彰君、MgH₂-Ni/Al₂O₃ 系の研究を共同で行って頂いた井上紗代子さん、中本一也君、MgH₂-遷移金属酸化物系の研究を共同で行って頂いた田淵弘也君、その他の研究を共同で行って頂いた中村有莉沙さんに深く感謝いたします。

研究及び論文の作成にあたりご協力頂き、ときに励ましてくださいました大柳研究室の皆様に感謝いたします。

学位取得のために多大なるご援助及び励ましを頂きました家族及び親族に感謝します。

研究業績

投稿論文

- 1) Y. Kodera, N. Yamasaki, T. Yamamoto, T. Kawasaki, M. Ohyanagi, Z. A. Munir
“Hydrogen Storage Mg₂Ni Alloy Produced by Induction Field Activated Combustion Synthesis”

Journal of Alloys and Compounds, **446-447** (2007) 138-141.

- 2) Y. Kodera, N. Yamasaki, J. Miki, M. Ohyanagi, S. Shiozaki, S. Fukui, J. Yin, T. Fukui

“Sorption/Desorption Properties of MgH₂-Oxide Composite Prepared by Ultra High-Energy Planetary Ball Milling”

Ceramics Transactions, **205** (2009) 31-40.

- 3) N. Yamasaki, H. Miyazawa, M. Ohyanagi, Z. A. Munir

“Accelerated Hydrogen Desorption from MgH₂ by High-Energy Ball Milling with Al₂O₃”

Journal of Materials Science, Accepted.

その他の論文

- 1) N. Toyofuku, N. Yamasaki, Y. Kodera, M. Ohyanagi, Z. A. Munir

“Turbostratic Boron Nitride Consolidated by SPS”

Journal of the Ceramic Society of Japan, **117** (2009) 189-193.

国際学会発表

1) N. Yamasaki, Y. Kodera, M. Ohyanagi

“Hydrogen Desorption Behavior of the $\text{MgH}_2\text{-Ni/Al}_2\text{O}_3$ Composite Prepared by High Energy Ball Milling”

2009 MRS Fall meeting (2009)

2) N. Yamasaki, Y. Kodera, M. Ohyanagi

“Characterization of the Magnesium Hydride-Alumina Composite with Nano Structure Fabricated by High-Energy Ball Milling”

3rd International Congress on Ceramics (2010)

3) N. Yamasaki, M. Ohyanagi

“Hydrogen Absorption/Desorption Behavior of the $\text{MgH}_2\text{-Ni/Al}_2\text{O}_3$ Composite Prepared by High Energy Ball Milling”

TMS 2011 Annual Meeting & Exhibition (2011)

4) N. Yamasaki, M. Ohyanagi

“Hydrogen Absorption/Desorption Behavior of the $\text{MgH}_2\text{-Ni/Al}_2\text{O}_3$ Composite Prepared by High Energy Ball Milling”

The 9th International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies (2011)