

称号及び氏名 博士（工学） 嶋田 元気

学位授与の日付 平成 25 年 3 月 31 日

論文名 「Preparation of New Magnesium Hydride-Based Composites
and Their Hydrogen Absorption-Desorption Properties
(新規水素化マグネシウム系複合体の作製とその水素吸蔵・
放出特性)」

論文審査委員 主査 井上 博史

副査 辰巳砂 昌弘

副査 松岡 雅也

論文要旨

水素は、燃やしても水（水蒸気）しか生成しないため、環境負荷の非常に小さなエネルギー源として注目されている。また、水素は地球上で最も軽い物質であり、質量エネルギー密度はガソリンや天然ガスに比べて非常に大きい。しかしながら、水素は常温・常圧で気体であるため、体積エネルギー密度はかなり小さい。このため、水素の貯蔵や輸送には、通常、高压タンクが用いられている。また、水素を液化させると密度が増大するため、体積エネルギー密度も大きくなるが、液化させる際に大量のエネルギーを消費し、しかもボイルオフしやすいという問題があり、液体水素の用途は限られている。これに対して、水素と可逆的に反応し、金属水素化物の形で水素を貯蔵することができる水素貯蔵材料は、液体水素より高密度化することが可能であり、大量の水素を安全に貯蔵、輸送する手段として最適であると考えられる。

これまでに多くの水素貯蔵材料が開発されたが、中でも水素吸蔵合金は、すでにニッケル-水素二次電池の負極活物質として実用されている。水素吸蔵合金は、一般に、単位体積あたりの水素貯蔵量は大きいですが単位質量あたりの水素吸蔵量は小さい。例えば、 LaNi_5 は 1.3 mass%、 Mg_2Ni は 3.6 mass% の理論水素貯蔵量であり、理論水素貯蔵量が 4 mass% を越えるものはほとんど知られていない。これに対して、 Mg は、理論水素貯蔵量が 7.6 mass% と非常に大きく、しかも資源量が豊富で安価である。しかしながら、水素化物であ

る MgH_2 は熱力学的に非常に安定であり、水素を放出させるためには 300°C 以上にする必要がある。この問題を改善するために、金属、水素吸蔵合金、酸化物などの添加物と MgH_2 を混合し、水素加圧下あるいは不活性ガス雰囲気下でボールミルすることにより複合化することが検討され、Ti、V、Co、Ni などの遷移金属は、吸着水素分子の水素原子への解離やその逆反応の触媒として働き、Si は MgH_2 を熱力学的に不安定化する働きをすることが報告されている。実用的な観点からは、さらに低温での水素吸蔵・放出反応速度の改善が望まれる。 Ni_2Si は金属並みの電子伝導性を有する金属間化合物であり、水素吸蔵・放出反応の動力学的な改質効果をもつ Ni と熱力学的な改質効果をもつ Si から構成されており、Mg の水素吸蔵・放出反応特性を改善する新規添加物として期待される。

本研究は、 Ni_2Si と Ni を添加物として MgH_2 とともにボールミルすることによって作製した複合体の前処理時、水素吸蔵・放出時の結晶構造と水素吸蔵・放出特性を詳細に調べ、作製された複合体の水素吸蔵・放出反応機構や律速過程を明らかにするとともに、水素吸蔵・放出反応の活性化エネルギーの解析結果を基にして、 Ni_2Si とのボールミルによる複合化の効果について明らかにしたものである。

本論文は、全 5 章から構成されており、各章の内容は次の通りである。

第 1 章は、本論文の緒言であり、研究の背景と目的および本論文の概要について述べた。

第 2 章では、 MgH_2 と添加剤をボールミルすることによって作製した各種複合体のキャラクタリゼーションについて述べた。 MgH_2 に 2 mol% の Ni と 1 mol% の Si または 1 mol% の Ni_2Si を添加し、 30 m s^{-2} の加速度で 2 時間ボールミルすることにより $\text{MgH}_2\text{-Ni}$ 、 $\text{MgH}_2\text{-Ni-Si}$ 、 $\text{MgH}_2\text{-Ni-Ni}_2\text{Si}$ 複合体を得た。これらの複合体の結晶構造を X 線回折法で調べたところ、ボールミル直後には、原料に起因するブロードな回折ピークが観察されたが、 MgH_2 と添加物の合金化に起因する回折ピークは認められなかった。しかしながら、 400°C で水素放出を行った後には、いずれの場合も、Mg の回折ピーク以外に Mg_2Ni に起因する回折ピークが新たに観察された。また、 $\text{MgH}_2\text{-Ni-Si}$ 複合体では Mg_2Si に起因する回折ピークも観察された。これらの結果に基づいて、 400°C での水素放出時に生成した Mg と Ni あるいは Si との界面で Mg_2Ni 相あるいは Mg_2Si 相がそれぞれ生成することを明らかにした。これに対して、 $\text{MgH}_2\text{-Ni-Ni}_2\text{Si}$ 複合体では Mg_2Si に起因する回折ピークは認められなかったことから、 Ni_2Si は MgH_2 との界面で合金化しないことも明らかになった。 250°C での水素吸蔵反応後には、 MgH_2 の回折ピークが再び観察されるとともに、 $\text{Mg}_2\text{NiH}_{0.3}$ に起因する回折ピークが観察されることを見出した。また、 $\text{MgH}_2\text{-Ni-Ni}_2\text{Si}$ 複合体では Ni_2Si の回折ピークに変化がないことが明らかになった。 250°C における水素放出反応後には、いずれの場合も Mg と Mg_2Ni に起因する回折ピークが再び観察されることを見出した。以上の結果から、各複合体において、水素は、Mg 相だけでなく、Mg と Ni との界面において形成された Mg_2Ni 相でも可逆的に吸蔵・放出していることを明らかにした。

第 3 章では、各種複合体の水素吸蔵・放出特性、反応機構ならびに律速段階について述べた。自動ジーベルツ装置を用いて、 250°C での $\text{MgH}_2\text{-Ni}$ 、 $\text{MgH}_2\text{-Ni-Si}$ 、 $\text{MgH}_2\text{-Ni-Ni}_2\text{Si}$

複合体の水素吸蔵量の経時変化を測定したところ、いずれの複合体においても、水素吸蔵速度は、 MgH_2 のみをボールミルした場合に比べて約 10 倍速くなり、 MgH_2 を Ni、Si、および Ni_2Si とともにボールミルして複合化すると水素吸蔵特性は大幅に改善されることが明らかになった。また、各複合体の水素吸蔵曲線をいくつかの動力学モデルにフィッティングしたところ、いずれの場合も Mg 相中の水素拡散を律速過程とする Contracting Volume モデルに最も適合することが明らかになった。各複合体の 250°C における水素放出量の経時変化を測定したところ、水素放出速度は $\text{MgH}_2\text{-Ni-Si} < \text{MgH}_2\text{-Ni-Ni}_2\text{Si} < \text{MgH}_2\text{-Ni}$ の順に増大することが明らかになった。いずれの複合体においても、 MgH_2 のみをボールミルした場合に比べて水素放出速度は大幅に増大したことから、 MgH_2 を Ni、Si、および Ni_2Si とともにボールミルして複合化すると水素放出特性も大幅に改善されることが明らかになった。また、水素放出曲線をいくつかの動力学モデルにフィッティングしたところ、Contracting Volume モデルに最も適合し、 MgH_2 相表面からバルクへの Mg/MgH₂ 界面反応が律速過程になることが明らかになった。水素放出温度を 220°C にすると、 $\text{MgH}_2\text{-Ni-Ni}_2\text{Si}$ 複合体の方が $\text{MgH}_2\text{-Ni}$ 複合体より水素放出速度が大きくなることを見出し、これは $\text{MgH}_2\text{-Ni-Ni}_2\text{Si}$ 複合体においては Ni_2Si が低温での水素放出に重要な役割を果たすことを明らかにした。

第 4 章では、各種複合体の水素吸蔵・放出特性や反応機構の温度依存性について調べ、水素吸蔵・放出反応の活性化エネルギーの解析結果を基にして、 Ni_2Si とのボールミルによる複合化の効果について述べた。 $\text{MgH}_2\text{-Ni}$ 、 $\text{MgH}_2\text{-Ni-Si}$ 、 $\text{MgH}_2\text{-Ni-Ni}_2\text{Si}$ 複合体とも 150°C で水素吸蔵が可能であり、水素吸蔵曲線は、温度によらず Contracting Volume モデルに最も適合し、Mg 相表面からバルクへの水素拡散が律速過程になることが明らかになった。これに対して、各複合体の水素放出曲線は、 250°C 以上の温度域では、いずれも Contracting Volume モデルに最も適合し、 MgH_2 相表面からバルクへの Mg/MgH₂ 界面反応が律速過程になることが明らかになった。各複合体の水素吸蔵曲線と放出曲線を動力学モデルにフィッティングさせることにより算出した速度定数を用いて Arrhenius プロットを作成し、水素吸蔵・放出反応の活性化エネルギーを算出したところ、いずれの複合体においても水素吸蔵・放出反応の活性化エネルギーは、ボールミルした MgH_2 よりも大幅に減少することが明らかになった。このことから、 MgH_2 を Ni、Si、および Ni_2Si とともにボールミルして複合化すると、 MgH_2 の水素吸蔵・放出特性は大幅に改善されることが明らかになった。

第 5 章では、本研究で得られた結果を総括した。

以上、本論文では、 MgH_2 を Ni、Si、および Ni_2Si とともにボールミルして複合化することにより $\text{MgH}_2\text{-Ni-Ni}_2\text{Si}$ 複合体を初めて作製し、この複合体の前処理時、水素吸蔵・放出時の結晶構造と水素吸蔵・放出特性を詳細に調べ、作製された複合体の水素吸蔵・放出反応機構や律速過程を明らかにした。さらに、水素吸蔵・放出反応の活性化エネルギーの解析結果を基にして、特に Ni_2Si とのボールミルによる複合化が水素吸蔵・放出特性の大幅な改善に寄与することを明らかにした。

審査結果の要旨

本論文は、 MgH_2 を Ni、Si、 Ni_2Si とともにボールミルして作製した新規複合体の前処理時や水素吸蔵・放出時の結晶構造と水素吸蔵・放出特性を詳細に調べ、各複合体の水素吸蔵・放出反応機構と律速段階を明らかにし、各反応の活性化エネルギーに基づいて Ni_2Si との複合化の効果を明らかにしたものであり、以下の成果を得ている。

(1) MgH_2 、Ni、そして Si または Ni_2Si からなる混合物をボールミルして $\text{MgH}_2\text{-Ni}$ 、 $\text{MgH}_2\text{-Ni-Si}$ 、 $\text{MgH}_2\text{-Ni-Ni}_2\text{Si}$ 複合体を得ることに成功した。これらの複合体を真空下 400°C で水素放出すると、いずれも Mg_2Ni ナノ結晶相が形成されることを見出した。 $\text{MgH}_2\text{-Ni-Si}$ 複合体では Mg_2Si ナノ結晶相も形成したが、 Ni_2Si はいかなる合金相も形成しないことを明らかにした。

(2) 250°C での各複合体の水素吸蔵速度は、ボールミルした MgH_2 に比べて約 10 倍速くなり、水素吸蔵反応はいずれも MgH_2 相中の水素拡散を律速段階とする Contracting Volume (CV) モデルに従うことを明らかにした。 250°C での水素放出速度は、 $\text{MgH}_2\text{-Ni-Si} < \text{MgH}_2\text{-Ni-Ni}_2\text{Si} < \text{MgH}_2\text{-Ni}$ の順に増大し、水素放出反応はいずれも 3 次元の CV モデルに従い、 MgH_2 相中の Mg/MgH_2 界面移動が律速段階になることを明らかにした。 220°C での水素放出速度は、 $\text{MgH}_2\text{-Ni-Ni}_2\text{Si}$ 複合体の方が $\text{MgH}_2\text{-Ni}$ 複合体より速くなることを見出した。

(3) 種々の温度での各複合体の水素吸蔵・放出反応機構と律速段階は、 250°C の場合と一致することを明らかにした。また、各複合体の水素吸蔵・放出反応に対する活性化エネルギー (E_a) は、ボールミルした MgH_2 より大幅に減少することを見出した。特に、水素放出反応では、 $\text{MgH}_2\text{-Ni-Ni}_2\text{Si}$ 複合体の E_a 値が最も小さく、 Ni_2Si が MgH_2 の水素放出特性を大幅に改善するのに有効であることを明らかにした。

以上の研究成果は、安価で高水素貯蔵量を有するが安定な水素化物を形成する Mg の水素吸蔵・放出特性を大幅に改善する手法を開発する上で有益な知見を与えるものであり、本分野の学術的・産業的な発展に貢献すること大である。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。

学位論文審査委員会は、本論文の審査ならびに最終試験の結果から、博士 (工学) の学位を授与することを適当と認める。