

機関番号：15501

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20560782

研究課題名(和文) メカニカルプロセスによってナノ複合化したMg系コンポジットによる水素貯蔵

研究課題名(英文) Hydrogen storage of Mg-nanocomposites obtained by mechanical grinding.

研究代表者

今村 速夫 (IMAMURA HAYAO)

山口大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：60136166

研究成果の概要(和文)： ボールミリングによるナノ複合化によって、Mg 水素化物を活性化して水素の放出過程を促進させることを材料開発のコンセプトに、Sn/MgH₂ や SiC/MgH₂ を検討した。MgH₂ の微結晶中に高分散した Sn や SiC のナノコンポジットでは、複合効果が発現して水素の放出温度が低下した。Sn/MgH₂ 系では、ナノ複合化の結果、MgH₂ の水素放出温度が 473 K 近くまで低下した。これは Sn による MgH₂ からの水素放出過程における動力学的な促進効果よりも水素化物の熱力学的な不安定化に起因することがわかった。TDS (熱放出スペクトル), DSC (示差熱量分析), TG (熱重量分析) 測定より Mg 複合系では、複合化の結果少なくとも二種類の水素種が存在することがわかった。

研究成果の概要(英文)： Hydrogen storage in Sn/MgH₂ and SiC/MgH₂ nanocomposites which are formed by ball milling of MgH₂ with Sn and SiC compounds has been studied. Upon formation of nanocomposite between MgH₂ and Sn (or SiC), the desorption properties (desorption temperature and enthalpy of dehydrogenation) of MgH₂ were significantly improved. For Sn/MgH₂, ball milling of MgH₂ and 17 at% Sn resulted in a lowering of the desorption temperature to 473 K. TDS (thermal desorption spectrometry), TG (thermogravimetry) and DSC (differential scanning calorimeter) measurements exhibited the existence of at least two types of hydrogen species in the Sn/MgH₂ nanocomposite; the one was hydrogen in the newly formed Sn/MgH₂ nanocomposite and the other hydrogen derived from MgH₂ remaining in Sn/MgH₂.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 2008年度 | 2,400,000 | 720,000 | 3,120,000 |
| 2009年度 | 500,000 | 150,000 | 650,000 |
| 2010年度 | 700,000 | 210,000 | 910,000 |
| 年度 | 0 | 0 | 0 |
| 年度 | 0 | 0 | 0 |
| 総計 | 3,600,000 | 1,080,000 | 4,680,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・エネルギー学

キーワード：水素貯蔵、マグネシウム、複合化、ボールミリング、金属水素化物

1. 研究開始当初の背景

NEDOやDOEが設定する水素貯蔵材料の開発目標では、水素貯蔵量は5.5-6.0 wt%といわれ、このレベルに適う性能を有した高容量な材料開発が、現在、国内外で積極的に推進されている。水素貯蔵材料は貯えられる水素のタイプによって大きく三つに大別され、これまで金属系、ケミカルハイドライド系、炭素系など多様な材料系が提案され検討されてきた。研究代表者らは、そのなかでも水素密度が高く高容量化が期待でき、吸蔵・放出のプロセスが他の系に比べて容易で可逆性が高く、軽量で取り扱いも簡便なマグネシウム系を提案している。本研究では、Mgをベース金属としてメカニカルプロセスを利用したナノ複合化による新たな材料合成手法によって、高水素容量を維持しつつ水素放出温度の低下した新規なMg系ナノコンポジットでの水素貯蔵・供給技術の実現を目指す。

2. 研究の目的

- (1) メカニカルプロセスを利用したナノ複合化によって新規なMg系コンポジットを合成し、複合化構造と水素吸蔵特性の関係を明らかにする。
- (2) ナノ複合化による水素化物中の水素の不安定化を検討し、容易に水素の吸放出できるMg複合系吸蔵材料の開発を目指す。
- (3) PCT測定、XRD、TDS、固体NMR、FT-IR、ラマン分光などにより水素の熱力学的特性や存在状態、また可逆性を含めた動的挙動を解明する。
- (4) MgのほかMgH₂を用いることによって、ナノ複合化に伴う構造・状態変化が直に吸蔵水素へ及ぼす効果を検討し、如何に放出温度を下げるかという課題を解決する。

3. 研究の方法

- (1) Mg, MgH₂をベース金属にしてボールミルを利用したナノ複合化によって、高容量で優れた吸蔵特性を有した新規Mg系コンポジットの探索をおこなった。
- (2) 水素化物中の水素の不安定化による放出温度の低温化を目指し、ナノコンポジット中での水素の状態や熱力学的、動力学的測定をおこなった。
- (3) TEM, XRDにより、ナノ複合化にともなう構造・形態や組織変化を解析し、水素の吸放出特性との関係を明らかにした。
- (4) ナノ構造化・組織化による吸蔵水素の

性質や吸放出特性に及ぼす効果を解明した。

4. 研究成果

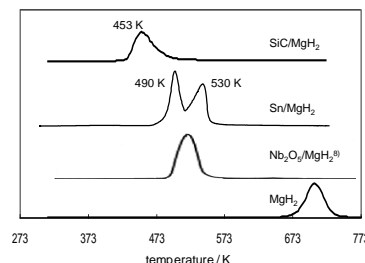


図1 様々な化合物と複合化したMgH₂のTDS

(1) SiC/MgH₂ 複合系

MgH₂を用いた複合系を検討している過程で、SiCが興味深い複合効果を示すことを見出した。22 mol% SiCとナノ複合化したSiC/MgH₂のTDSは、図1に示すように先のSn/MgH₂や、動力学的に有効とされているNb₂O₅と複合化したNb₂O₅/MgH₂の結果を上回り、水素の放出温度は453 K付近にまで低下した。SiC/MgH₂のDSC測定からも、ナノ複合化にともなって放出過程が促進されることを示唆する結果が得られた。

このような複合効果を示したSiC/MgH₂についてXRDを測定したが、図2に示すように、ボールミリング後の試料には複合化にともなう新たな結晶相の出現や生成物を示唆するような回折ピークはみとめられなかった。Sn/MgH₂系の場合と同様に、今のところXRDから複合化にともなう構造変化に関する知見は得られていない。ただし、MgH₂の回折ピークは相当なブロードニングを示し、複合化後にはナノサイズのMgH₂微結晶が分散したナノコンポジットの生成していることがわ

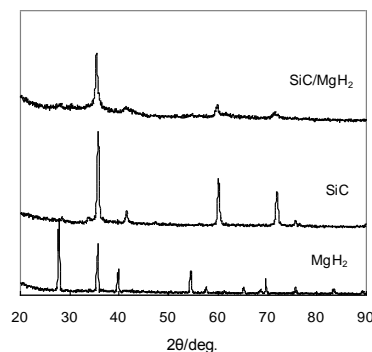


図2 ナノ複合化したSiC/MgH₂のXRD

かった。

SiCによる複合効果については、さらにSiC

量を変えながら5時間ボールミリングして複合化したときのTDS(図3)を示す。SiC量を10 mol%から最大75 mol%まで増加させるにしたがって、MgH₂からの水素の放出温度は低下する傾向を示した。さらに、試料からの水素放出量もそれとともなって減少し、75 mol%添加したSiC/MgH₂においては放出水素はほとんどみとめられなかった。これは、SiC増加にともないナノ複合化がより進行することによって水素化物の安定性が低下する結果、水素の放出温度が下がるためと推測できる。

また、放出温度の低下にともないボールミリング中に試料からの水素脱離も始まり、その程度が50 mol%以上のSiC複合化試料でより顕著となり、75 mol% SiC/MgH₂ではMgH₂の大部分の水素がミリング処理中に脱離してしまっただけと思われる。この脱離水素量をTGより見積もったところ、10 mol% SiC/MgH₂では計算上の水素含有量が6.5 wt%であるのに対して、実際の放出量は4.7 wt%でミリング中約28%の水素脱離が起こったことになる。また22 mol% SiC/MgH₂では32%の脱離、50 mol% SiC/MgH₂では60%、62 mol% SiC/MgH₂では86%となりTDS結果とよく対応していた。

さらにこのミリング処理中に見られる水素脱離について、ミリング時間を変えてTDS測定をおこなうことによって検討した(図4)。すなわち、75 mol% SiC/MgH₂の試料について、ミリング時間を5時間から1時間に短縮すると不安定化して脱離にまで至る水素が少なくなる分、試料中に残存する水素量が増加しそれらの水素が440 K付近にブロードなTDSピークとして観測されることがわかった。

このようにSiC/MgH₂複合系では、Sn/MgH₂系に比べて水素化物がさらに熱力学的に不安定化する結果、水素の放出温度の低下が顕著になっていると思われる。

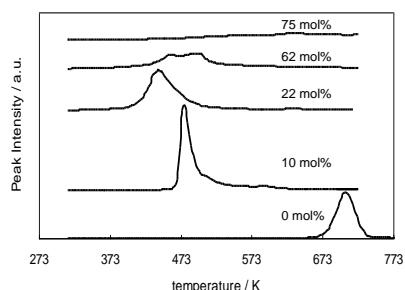


図3 様々なSiC量(10-75 mol%)で複合化したSiC/MgH₂のTDS

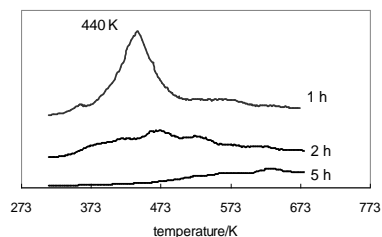


図4 75 mol% SiC/MgH₂系におけるボールミリング時間のTDSへの影響

(2) Mg複合系のTEM観察

Sn/MgH₂系についてTEMによる複合化相の検討と、再水素化を目指した新規複合系の検討を行った。TEMで見えている粒径の大きいSn粒子が、XRDで顕著に鋭い回折ピークとして見えている結晶化度の高いメタリックなSnであると思われる。先の実験結果が示すように、Snの融点以下の温度で少量(約10%)の水素を放出しただけでMg₂Snを生成する微結晶で高分散なSnが複合化に関与している可能性が高いと思われる。このことについてはTEMによる直接的な証拠はまだ得られていないが、複合化によって新たな相の生成を示唆する知見も得られている。TEM測定については、真空下測定中での電子線照射によって試料の脱水素反応が併発していることが見られるため、今後TEMによる検討を進めていく上でダメージを抑えて測定することが課題となる。

(3) 水素吸放出の可逆性の検討

再水素化を目指した新規複合系の検討については、Sn/MgH₂複合系では、水素放出後にMg₂Sn合金が生成し、さらにMg₂Snに水素吸蔵能が見られなかった。そのため再水素化には、Mg₂Sn合金生成の抑制と水素吸蔵能を示す新たな相の形成が考えられる。そこでMg₂Sn生成の抑制については、まず、第二の金属を添加することで試みた。これについては16 at% Sn/MgH₂にCu, Cr, Mn, Alを8 at%添加した試料をボールミリングによって調製し、再水素化についてはDSC, XRDを用いて検討した。再水素化は523 Kで試料を排気処理後、3MPaの条件で再水素化を行った。再水素化後の水素の特性はDSCで調べた。16at%Sn/8at%Cr/MgH₂、16at%Sn/8at%Mn/MgH₂、16at%Sn/8at%Cu/MgH₂について検討したが、いずれの系においても今のところ再水素化を示す低温域における水素放出は認められていない。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計4件)

- ① H. Imamura, N. Shimomura, K. Watanabe, K. Tanaka, F. Nakamura and Y. Sakata: Hydrogen storage in nitrides by the use of ammonia as a hydrogen carrier, Materials Science Forum, 査読有, 654-656, 2010, 2819-2822.
- ② H. Imamura, S. Nakatomi, K. Tanaka, H. Hashimoto and Y. Sakata: Magnesium-based nanocomposites synthesized by high-energy ball milling for hydrogen storage, Proceedings WHEC2010, 査読有, 2010, 319-322.
- ③ H. Imamura, S. Nakatomi, Y. Hashimoto, I. Kitazawa, Y. Sakata, H. Mae, M. Fujimoto: Synthesis and hydrogen storage properties of mechanically ball-milled SiC/MgH₂ nanocomposites, J. Alloys Compd., 査読有, 488, 2010, 265-269 .

[学会発表] (計6件)

- ① 橋本佳之、酒多喜久、今村速夫、MgH₂/Al 複合系水素貯蔵材料の調製とその特性、日本鉄鋼協会・日本金属・中四国支部大会、2010. 8. 10 山口大学・山口
- ② H. Imamura, S. Nakatomi, K. Tanaka, Y. Hashimoto and Y. Sakata, Magnesium-based nanocomposites synthesized by high-energy ball milling for hydrogen storage, 18th World Hydrogen Energy Conference 5.16-21 2010 in Essen, Germany

[図書] (計0件)

[産業財産権]

- 出願状況 (計0件)
- 取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等

<http://suiso.amse.yamaguchi-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

今村 速夫 (IMAMURA HAYAO)

山口大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：60136166

(2) 研究分担者

酒多 喜久 (SAKATA YOSHIHISA)

山口大学・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号：40211263

(3) 連携研究者

なし