

# 高速遊星ボールミルによって作製したMgH<sub>2</sub>・酸化物複合体の水素放出挙動

Hydrogen Desorption Profiles of MgH<sub>2</sub>-oxide Composite Prepared by High-Speed Planetary Ball Mill

下田浩史\* 山崎夏輝\*\* 小寺康博\*\*\* 植田雅巳\* 福井武久\* 大柳満之\*\*

Hirofumi Shimoda, Natsuki Yamasaki, Yasuhiro Kodera, Masami Ueda, Takehisa Fukui, Manshi Ohyanagi

水素化マグネシウム (MgH<sub>2</sub>) は水素吸蔵量が7.6wt%と高いが、水素との反応が非常に遅く、水素放出のためには350℃以上の高温まで加熱する必要がある。これまで、水素放出温度低減のために遊星ボールミルなどで微細化処理を行った例があるが、その処理には数十時間以上の時間を要している。これは微細化処理におけるエネルギーが低いためであると考えられる。

本研究では、高エネルギー処理が可能な当社製遊星ボールミル「ハイジー」を用いて微細化処理を行うことで水素吸放出特性を改善し、わずか10分で水素放出温度の低減を実現した。

Magnesium hydride (MgH<sub>2</sub>) has a high hydrogen capacity of 7.6wt%, but it also has disadvantages such as slow hydrogen absorption/desorption kinetics and high absorption/desorption temperature (over 350°C). In order to improve hydrogen absorption/desorption properties of MgH<sub>2</sub> system, mechanical grinding and related methods have been applied. However, those conventional methods required a long process time of over several tens of hours, due to a low grinding energy. On the other hand, using a high-energy planetary ball mill (High-G) and grinding only for 10 minutes drastically improved the hydrogen absorption/desorption properties of MgH<sub>2</sub> system.

## 1. はじめに

1970年代の石油危機以降、世界的にもエネルギー利用の効率化、省エネルギー化が進められてきたが、世界のエネルギー消費は一貫して増加しておりエネルギーの安全確保は世界各国の大きな課題である。我が国においても、2009年に鳩山由紀夫政権が2020年までに温室効果ガスを1990年比で25%削減するという目標を設定し、実行に移すことを表明した。

こうした背景から、化学エネルギーとしての燃料を電力として直接取り出す燃料電池は将来の水素燃料、新燃料インフラを背景に高効率でCO<sub>2</sub>排出量削減に貢献する環境調和型電源として、今後ますます注目されると思われる。

当社では図1に示すような燃料電池を用いた車いす、カートなどの小型移動体の開発が行われている<sup>1)</sup>。燃料となる水素は、ポンベ容量を極力小さくするために、単位体積当りの水素貯蔵量の多い水素吸蔵合金ポンベ(以下MHポンベ)により供給される。

しかし、現在使用している水素吸蔵合金は密度が大きく、MHポンベの小型移動体全体に占める重量割合は20%程度と大きい。また、水素吸蔵合金には水素吸蔵量が大きくなると水素放出温度が高くなるといった傾向もあり、加熱手段を搭載するスペースに余裕のない小型移動体にはこのような水素吸蔵合金を採用できない。

そこで、MHポンベの軽量化および小型化を目指し、一般の水素吸蔵合金の水素貯蔵量が1.5wt%程度であるのに対して7.6wt%もの水素貯蔵量を有する、密度が

1.73g/cm<sup>3</sup>と軽量な水素化マグネシウム (MgH<sub>2</sub>) を対象に水素放出温度の低減に取り組んでいる。なおMgH<sub>2</sub>の水素放出温度は概ね350℃以上となっている。

水素放出温度を低減させるための一般的な方法として、Mg基合金の作製、触媒材料の添加、Mgの結晶粒の微細化が試みられている。しかし、Mg基合金は、合金化による重量の増加、および水素放出温度が300℃以上と依然高い、触媒添加は材料が高価、結晶粒微細化については微細化に数十時間以上要するといった問題がある。この中で微細化に着目すると、遊星ボールミルを使用した例<sup>2)</sup>があるが、処理時間が非常に長い。処理時間が長い原因は材料に加えるエネルギーが、重力加速度で30G以下と低いためと考えられる。

当社では高エネルギーを加えることができる遊星ボールミル「ハイジー」を開発販売している。このハイジーを用いて、龍谷大学と共同でMgH<sub>2</sub>の水素吸放出特性改善についての検討を進めた。その結果、MgH<sub>2</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の混合物をハイジーを用いて重力加速度=150Gで処理すると、処理時間わずか10分で水素放出開始温度が220℃まで低減したので、以下に報告する。

## 2. 実験方法

出発原料として、MgH<sub>2</sub> (純度98%、粒子径100μm、Alfa-Aesar製)、α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (純度99.9%、粒子径2~3μm、高純度化学研究所製)を使用した。大気暴露による酸化を防ぐため、原料の保管、混合およびサンプル採取は全て不活性ガス循環型グローブボックス(酸素濃度<5ppm、水分濃度<24ppm)内で行った。

MgH<sub>2</sub>とα-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の重量比を1:1、原料とボール(ZrO<sub>2</sub>、φ4)の重量比を1:40としてミルポット(内壁:

\* 技術開発本部 機能材料研究部

\*\* 龍谷大学 理工学部

\*\*\* 龍谷大学 革新的材料・プロセス研究センター



ZrO<sub>2</sub>)に投入し、遊星ボールミル(「ハイジール」BX284EH 当社製)で処理を行った。

水素放出挙動の測定はSieverts型水素吸蔵/放出測定装置を使用した。サンプルを測定用セル内に投入し、初期水素圧を0.001MPaとした後、昇温速度5℃/minで室温から350℃まで昇温して水素放出曲線を導出した。

結晶相の同定にはX線回折装置(XRD、RINT2500、理学製)を用い、CuK  $\alpha$ 線で、照射電流200mA、加速電圧20kVで測定を行った。サンプル観察は走査型電子顕微鏡(SEM、JSM-7401F)、透過型電子顕微鏡(TEM、JEM-2010)を使用した。TEM観察用の試料は収束イオンビーム(FIB)でスライスした。観察試料中の元素分析はエネルギー分散型X線分析装置(EDS、JED-2300F)を使用した。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 重力加速度の影響

図2は原料(MgH<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>混合まま: 図2中0G)および重力加速度30G、150Gで処理時間10minとした場合のXRDスペクトルである。重力加速度150Gで処理したサンプルは原料と比べてピーク強度が大幅に低下し、ピーク幅も広がっている、つまり微細化が進行していることを示唆している。一方、重力加速度30Gで処理したサンプルは150Gの場合と比較してピーク強度の低下が少なく、ピーク幅の広がり小さいことから微細化があまり進行していないことがわかる。

図3に重力加速度30G、150Gで10分間処理した場合について、350℃での全吸蔵量に対する水素放出割合を示す。重力加速度30Gで処理したものに比べて、重力加速度150Gで処理したもののほうが水素放出速度は明ら

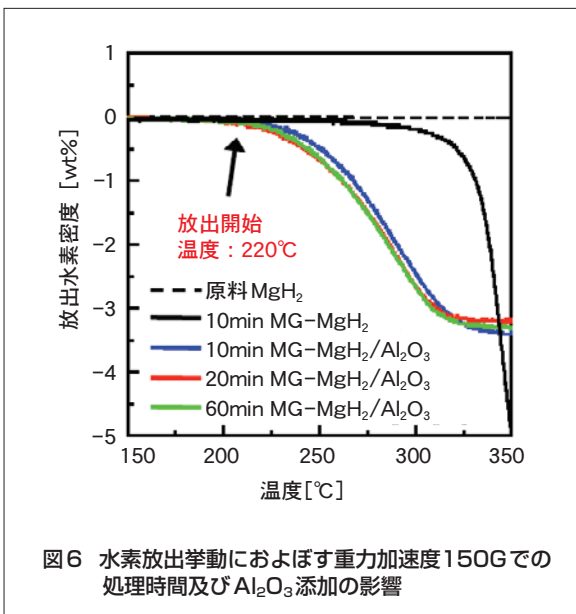
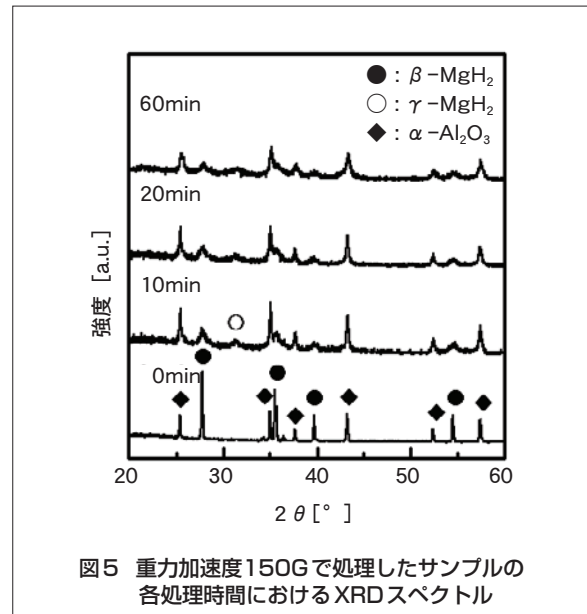
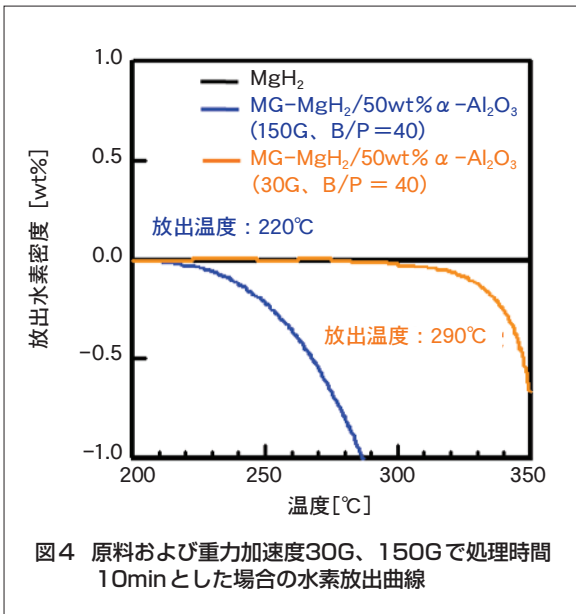
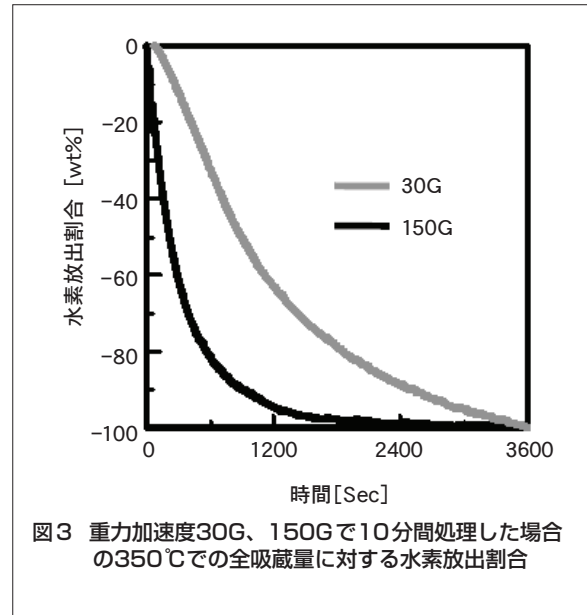
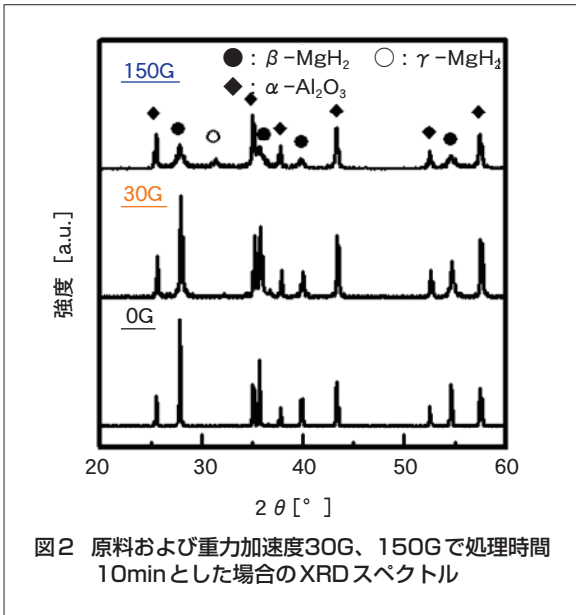
かに大きくなっている。

図4は図2における各サンプルの水素放出曲線である。重力加速度30Gで処理したサンプルの水素放出開始温度は約290℃、重力加速度150Gで処理したサンプルの水素放出開始温度は約220℃である。この結果より、重力加速度が大きくなると微細化が進行し、水素放出速度が向上し、その結果として水素放出開始温度が低減したといえる。

#### 3.2 微細化処理時間

図5は原料(MgH<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>混合物のまま: 図5中0min)および重力加速度150Gで処理したサンプルの各処理時間におけるXRDスペクトルである。10min処理したサンプルは原料に比べて各結晶のピーク強度が低下しており、かつピーク幅が広がっていることがわかる。このことは原料の結晶粒が微細化されていることを示す。処理時間を60minまで延ばしても、10minの場合とピーク強度、ピーク幅に大きな変化はない。

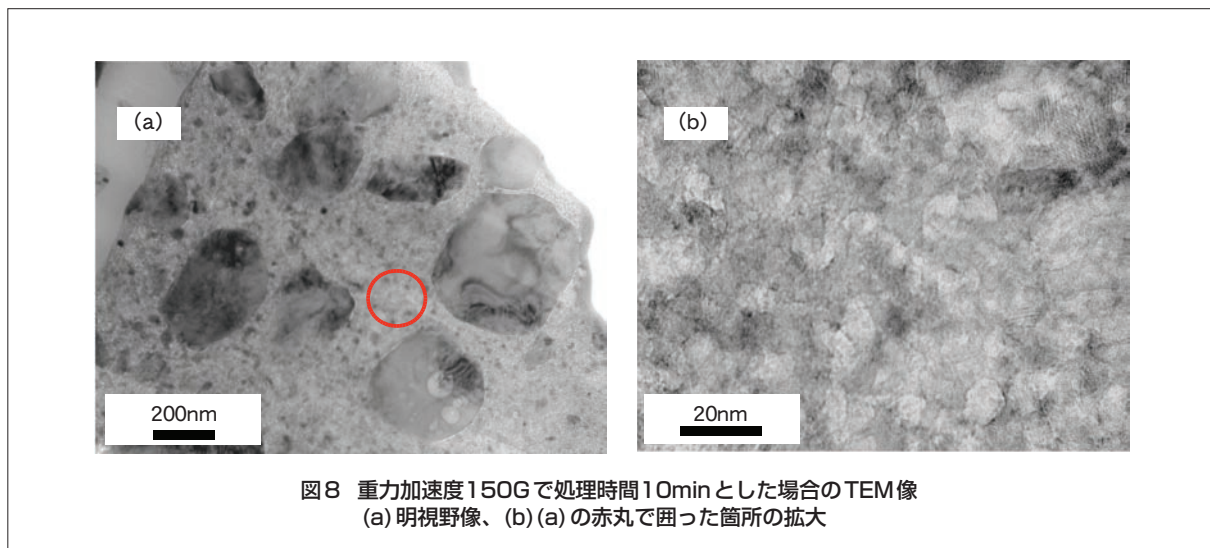
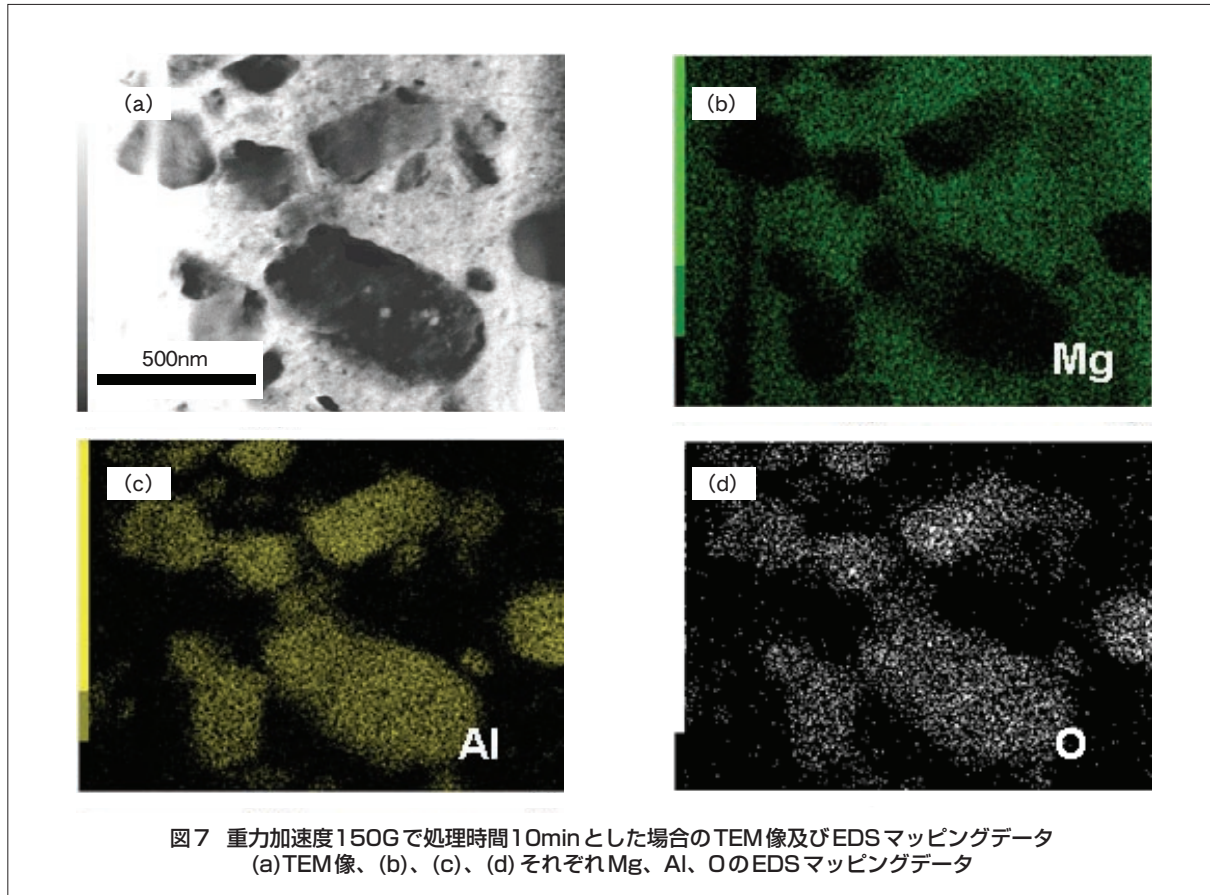
図6に水素放出挙動におよぼす重力加速度150Gでの処理時間およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加の影響を示す。処理時間10、20、60minで処理したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加したMgH<sub>2</sub>(10、20、60min MG-MgH<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)についてはいずれも約220℃で水素放出が開始している。これは原料の結晶粒微細化におよぼす処理時間の効果が10minで飽和していることを示唆している。また、比較としてMgH<sub>2</sub>を単独で10min処理(重力加速度150G)したものの(10min MG-MgH<sub>2</sub>)の水素放出開始温度は約265℃となっており、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加した場合の水素放出開始温度がより低減している。これについては後述する。



### 3.3 微細構造

図7<sup>3)</sup>は重力加速度150Gで処理時間10minとした場合のTEM像およびEDSマッピングデータである。図7をしてみると、Mgマトリックス中にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が分散していることがわかる。図8<sup>3)</sup>は図7における別視野のTEM像である。図8(a)は図7(a)同様、Mgマトリックス中にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が分散していることを示している。図8(b)は図8(a)の赤丸で囲った箇所を拡大したものであるが、非常に微細な結晶状態になっていることがわかる。

3.2.でAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加の効果について少し触れたが、MgH<sub>2</sub>単独で処理した場合、粉碎メディアはZrO<sub>2</sub>ボール(φ4)のみである。一方、今回使用したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は粒子径が2~3μmと小さく、かつMgH<sub>2</sub>よりも硬い。つまり、微細な領域においてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はMgH<sub>2</sub>を粉碎する、いわば粉碎助剤として機能したものであると考えられる。また、粒子間に微細なAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が存在することで、水素の拡



散可能な間隙が $\text{MgH}_2$ マトリックス内に維持されていることが示唆される。

#### 4. まとめ

$\text{MgH}_2$ の水素放出開始温度の低減のために、高エネルギーを付与できる遊星ボールミル(ハイジー)を使用して $\text{MgH}_2$ を処理したところ、以下のことが判明した。

重力加速度が大きいほうが結晶粒の微細化が促進され、水素放出速度が大きくなるので、水素放出開始温度

が低くなる。

重力加速度150Gの場合、わずか10分の処理で水素放出開始温度が約220℃まで低減した。各供試材の水素放出開始温度は表1のとおりである。

微細構造を見ると、 $\text{Mg}$ マトリックス中に $\text{Al}_2\text{O}_3$ が分散している。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ は $\text{MgH}_2$ よりも硬いため、微小領域での粉碎効果を有している。つまり、ボールだけでは到達し得ないほどの微細化が実現し、その結果として粒界数増大により水素拡散経路が増加し、水素が放出しやすくなったと考える。

表1 各供試材の水素放出開始温度

重力加速度 (G)	処理時間 (min)	サンプル	水素放出開始温度 (°C)
—	—	MgH <sub>2</sub> 原料	> 350
30	10	MgH <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	約 290
150	10	MgH <sub>2</sub>	約 265
	10	MgH <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	約 220
	20		
	60		

## 5. 今後の進め方

当社で開発中の燃料電池を用いた小型移動体に搭載するMHポンベの軽量化、および水素貯蔵の大容量化を目指してさらなる研究開発を進める。

### 謝辞

本研究を遂行するに当り、電子顕微鏡観察についてはホソカワミクロン(株) 尹景田氏、黒田晋氏に協力をいただいた。この場をお借りして感謝いたします。

### 参考文献

- 1) 山室成樹、橋本勝; 燃料電池 Vol.6, No.4(2007) 46-51
- 2) K.-F. Aguey-Zinsou et al., Int. J. Hydrogen Energy, 32 (2007) 2400-2407
- 3) Y. Koder, N. Yamasaki, J. Miki, M. Ohyanagi, S. Shiozaki, S. Fukui, J. Yin, T. Fukui; Ceramic Transactions 205 (2009) 31-40

### 執筆者

下田 浩史

Hirofumi Shimoda

2002年入社

新材料の開発に従事



山崎 夏輝

Natsuki Yamasaki

龍谷大学大学院

理工学部物質化学科



小寺 康博

Yasuhiro Koder

龍谷大学

革新的材料・プロセス研究センター

博士(工学)



植田 雅巳

Masami Ueda

2002年入社

コーティングの開発に従事

博士(工学)



福井 武久

Takehisa Fukui

2008年入社

クリモト創造技術研究所所長

博士(工学)



大柳 満之

Manshi Ohyanagi

龍谷大学教授

工学博士

