

# メカニカルミリング法により Nb 酸化物を添加した マグネシウム水素化物の水素貯蔵特性

(広島大学 N-BARD) 花田 信子・市川 貴之・藤井 博信

次世代のエネルギー媒体として水素に対する期待が高まっている。実用化に向けての課題の一つとして水素の貯蔵技術の確立があげられる。マグネシウム(Mg)は水素ガス(H<sub>2</sub>)と反応してマグネシウム水素化物(MgH<sub>2</sub>)を生成し7.6重量%と高質量水素密度を持つため有望な水素貯蔵材料である。しかし表面活性が乏しいため水素を吸蔵放出させるのに300℃以上の高温が必要であった。そこで、これまでに遷移金属ナノ粒子または遷移金属酸化物をメカニカルミリング法により混合・粉碎処理したMgH<sub>2</sub>粉末に一樣分散させ、水素放出特性の改善を行ってきた<sup>1-3)</sup>。本研究では、その中で最も水素放出温度が低温化したNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を添加した試料に対して、水素吸蔵特性とMgH<sub>2</sub>中の添加物状態の調査を行った。

試料の作製は、粉末状のMgH<sub>2</sub>(純度90%、水素量7.3mass%)に1mol%のNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を添加して、メカニカルミリング処理(400rpm)を高純度水素1.0MPa下で20時間行った。水素吸蔵特性評価は、水素を放出させた後、水素約1.0MPa導入し、時間に対する圧力変化を追跡することにより行った。Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を添加した試料の水素吸蔵特性を図1に示す。その結果、室温(～20℃)、水素圧1.0MPa下において、15秒という極めて短い時間内に約4.5重量%の多量の水素を吸蔵することが明らかになった。これまでにMgの水素貯蔵特性については多く研究されているが、このように室温で極めて短い時間内に5重量%程度の多量の水素を吸蔵する報告は世界で初めてである。次に、このような著しい触媒作用を示す添加物の状態についての調査を行った。

図2にMgH<sub>2</sub>にNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を添加してミリング処理を行った試料の透過電子顕微鏡像を示す。その結果、大きさの均一(約500nm)な粒子像が観測された。直径20nmのビーム径で組成分析を行ったところ図中の全ての点で仕込み量と同様にMg:Nbの比が98:2であった。この結果より、ミリング処理によりNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>あるいはそれが反応して生成したNb化合物は極めて微細な形状でMgH<sub>2</sub>中に一樣分散していることが明らかになった。さらに、MgH<sub>2</sub>の添加物の化学状態をSPring-8でX線吸収分光法により調べた。

測定結果より、MgH<sub>2</sub>中の添加物はNb0になっていることが確認された。これらの結果より、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>はミリング処理によってMgH<sub>2</sub>に還元されてNb原子の価数が低いNb0状態になり、かつ非常に微細な形状でMgH<sub>2</sub>中に分散し触媒作用を示していることが明らかになった。

この材料は水素放出時には水素1気圧下で300℃程度必要なものの、室温で水素を吸蔵することから容易に水素を回収できる。そのため、液体水素のボイルオフや高压水素タンクからのリーク水素の回収などにも期待される。また、十分な熱源が確保された場合、定置式の水素貯蔵タンクとしての応用も期待される。

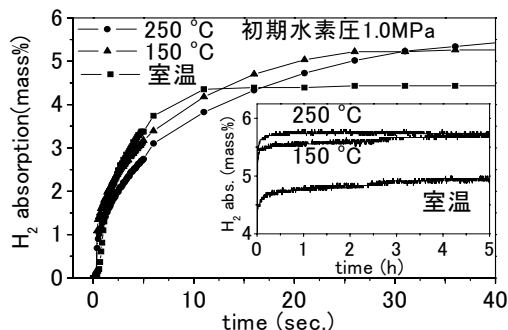


図1. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を添加したMgの水素吸蔵量曲線

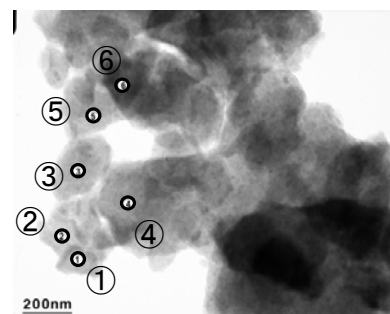


図2. MgH<sub>2</sub>+1mol%Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>ミリング処理後の透過電子顕微鏡像

1) N. Hanada, T. Ichikawa, H. Fujii, *J. Chem. Phys. B*, 109, 7188 (2005) 2) N. Hanada, T. Ichikawa, H. Fujii, *J. Alloys Compd.*, 404-406, 716 (2005) 3) N. Hanada, T. Ichikawa, S. Hino, H. Fujii, *J. Alloys Compd.*, in press