

金属ナノ粒子を利用した高性能水素貯蔵技術の基礎的検討

京都大学大学院 工学研究科 化学工学専攻 准教授 田辺克明

1. 緒言

エネルギー面で持続可能な社会の構築に向け、ローカルな電力貯蔵技術の開発は重要である。高容量密度の水素貯蔵用途にパラジウム等の金属が有望視されている。しかしながら、今後見込まれる実用装置の構造の設計、および、駆動条件の選定には、水素吸着メカニズムの十分な理解・解析が求められる。そこで本研究ではこのようなニーズに応えるべく、水素の金属表面への吸蔵のダイナミクスのモデル化を試みた。

2. パラジウムへの水素吸蔵のモデリング

2-1. 研究の背景および目的

水素貯蔵用途のパラジウム(Pd)につき、従来は低吸蔵率の領域のみを考慮したモデル化が中心であったのに対し、本研究では、高吸蔵率まで考慮し、さらに subsurface を介した輸送を組み込んだ詳細なモデルの構築を行った。

2-2. 実験概要

まず、ステンレス製チャンバ(1.55×10^3 cc)内に Pd 平板(3 cm × 3 cm × 1 mm)をセットし、真空引き($\sim 10^{-8}$ Torr)を行った。次に、チャンバ内に水素(99.999%)を素早く充填し、装置内圧力が 760 Torr になった時点で供給を止め、その後の装置内圧力を測定することで Pd 中の H 濃度の経時変化を算出した。

2-3. モデリング

表面での吸着・脱離、表面とバルクの間での吸蔵・放出、バルク内拡散を考慮してモデリングを行った。吸着・脱離の流束は Eqs. 1, 2 により、吸蔵・放出の流束は Eqs. 3, 4 により、バルク内拡散の流束は Eq. 5 により表される。表面とバルクの間、バルクとは輸送特性の異なる表面近傍の subsurface を仮想的に考え、Eqs. 1~5 を用いて計算を行った。なお、フィッティングの際は、 k_{sb}^0 , k_{bs}^0 をフリーパラメータとした。

$$J_{\text{ads}} = 2S(\theta) \frac{P_{\text{H}_2}}{\sqrt{2\pi M_{\text{H}_2} RT}} \quad (1)$$

$$J_{\text{des}} = 2k_{\text{d}}^0 N_{\text{s}}^2 \theta_{\text{H}} \exp\left(-\frac{2E_{\text{d}}}{RT}\right) \quad (2)$$

$$J_{\text{sb}} = k_{\text{sb}}^0 N_{\text{s}} \theta (1 - \theta_{\text{ss}}) \exp\left(-\frac{E_{\text{sb}}}{RT}\right) \quad (3)$$

$$J_{bs} = k_{bs}^0 N_s \theta_{ss} (1 - \theta) \exp\left(-\frac{E_{bs}}{RT}\right) \quad (4)$$

$$J_{dif} = D_H \frac{\partial C(z, t)}{\partial z} \quad (5)$$

ここで、 S : 捕獲係数, P_{H_2} : 水素の分圧, M_{H_2} : 水素の分子量, k^0 : 頻度因子, N_s : 単位表面積あたりのサイト数, E : 活性化エネルギー, θ : 表面の被覆率, θ_{ss} : subsurface の被覆率, D_H : 拡散係数, C : バルク内局所水素濃度である。

2-4. 結果および考察

Fig. 1 に示すように、モデルの計算値を実験値に精度良くフィッティングをすることができ、拡散速度パラメータを抽出できている。一方で、Pd ナノ粒子による実験データ[1]とは大きな乖離が見られ、比表面積の大きな系においては気相拡散律速となることが示唆された。なお、ここでは Pd を題材としたが、本モデルは種々の金属・合金材料系に適用することが可能である。

上記にて得られたモデルおよび拡散速度パラメータを用いて、多様な有用なシミュレーション計算を行うことができる。以下にその例を示す。Fig. 2 は、Pd 板の厚みに依存する水素の吸蔵曲線を示している。このように、厚みによって、水素の充填にどの程度の時間を要するかを予測することができるとともに、Pd 材をどの程度細かくすれば所望の時間内に吸蔵を行うことができるかを把握することができる。このような本モデルによる計算から、水素貯蔵材料の設計を行うことが可能である。

ここまでの計算においては、Pd 材料の表面は平滑であると仮定してきたが、表面に粗さをもたらすことで、表面積が増大し、吸収速度が高まることが予想される。Fig. 3 に、表面積を変化させたときの水素の吸蔵曲線の変化を示す。この計算結果から、表面積が数倍程度になるように表面を粗くすることは、吸蔵速度の増大に有効であるが、それ以上表面積を大きくしても有意義な高速化は進まず、適切な粗さの程度を把握することができる。また、Fig. 2 とも関連し、これら一連の計算結果から、Pd 構造の微細化、微粒子化の有効な範囲が分かる。

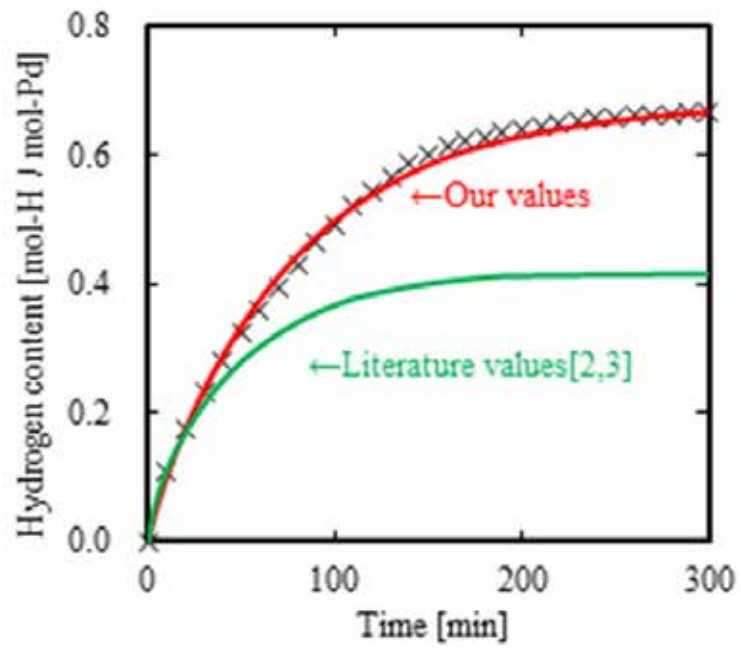


Fig. 1 290 Kにおけるパラジウムへの水素の吸蔵曲線.
点が実験値、曲線が計算値を示す.

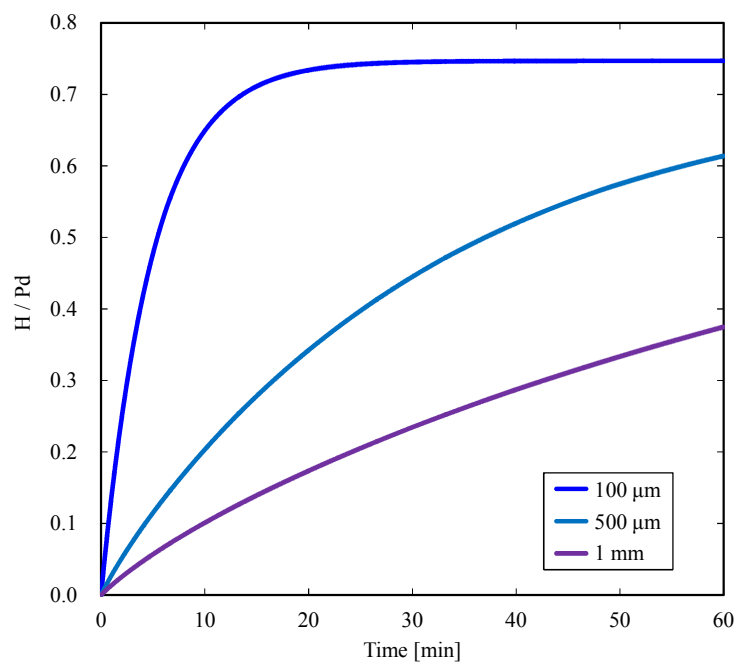


Fig. 2 Pd板の厚みに依存する水素の吸蔵曲線.

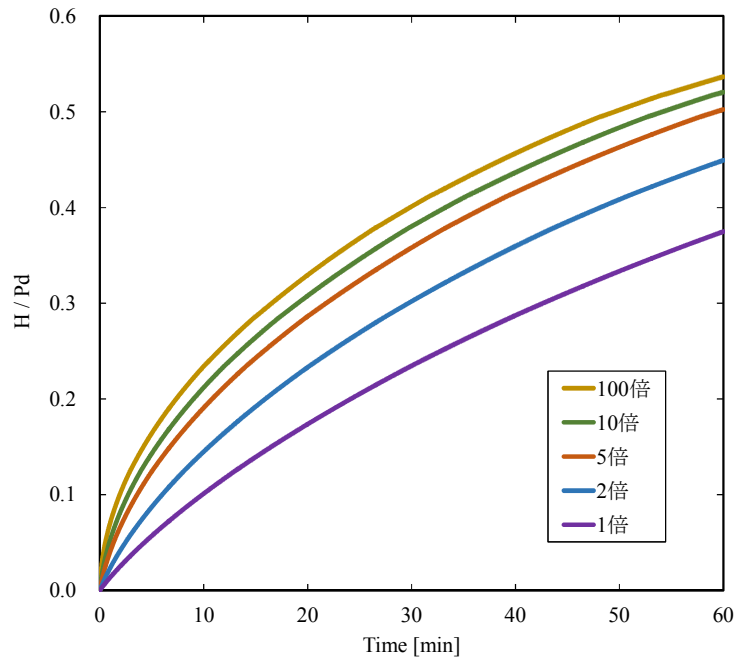


Fig. 3 Pd 板の表面積に依存する水素の吸蔵曲線.

3. マグネシウムへの水素吸蔵のモデリング

3-1. 研究の背景および目的

マグネシウム(Mg)は軽量の金属であり、地球上に豊富に存在するため、材料が希少かつ高価、重量効率が低いという従来の水素貯蔵金属の持つ欠点を克服しうる新規水素貯蔵材料として期待されている。しかし、Mg は水素吸蔵・放出の速度が著しく遅く、高温下でなければ実用に適さないことが知られている。その原因として、Mg 表面での水素分子解離活性の低さ、そして Mg 内部での水素の拡散の遅さが挙げられる。吸放出速度を高めるためには、律速段階の理解及びその促進が必要である。本研究では、Mg への水素の吸蔵・放出過程を解離吸着、脱離、バルク内拡散から成るモデルによって表現し、吸放出速度を改善するための条件および望ましい材料構造について検討を行った。

3-2. モデリング

今回は比較的遅いと考えられる表面への解離吸着、脱離及びバルク内拡散のみを考慮し、モデリングを行った (Fig. 4)。吸着、脱離のフラックスは Eqs. 6, 7 により、Mg 粒子内部の拡散は Eq. 8 により表される。

$$j_{\text{ads}} = 2s^0 \frac{P_{\text{H}_2}}{\sqrt{2\pi M_{\text{H}_2} RT}} \exp\left(-\frac{E_{\text{ads}}}{RT}\right) (1 - \theta)^2 \quad (6)$$

$$j_{\text{des}} = k_{\text{des}}^0 \exp\left(-\frac{E_{\text{des}}}{RT}\right) N_{\text{surf}} \theta^2 \quad (7)$$

$$\frac{\partial C(r, t)}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C(r, t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C(r, t)}{\partial r} \right) \quad (8)$$

ここで s^0 は捕獲係数, P_{H_2} は水素の分圧, M_{H_2} は水素の分子量, θ は表面被覆率, E は活性化エネルギー, k_{des}^0 は頻度因子, N_{surf} は表面サイト数, C はバルク内局所水素濃度, D は拡散係数, r は半径方向の位置である. Eqs. 6-8 を用いて表面被覆率 θ および局所濃度 C の時間発展を計算した.

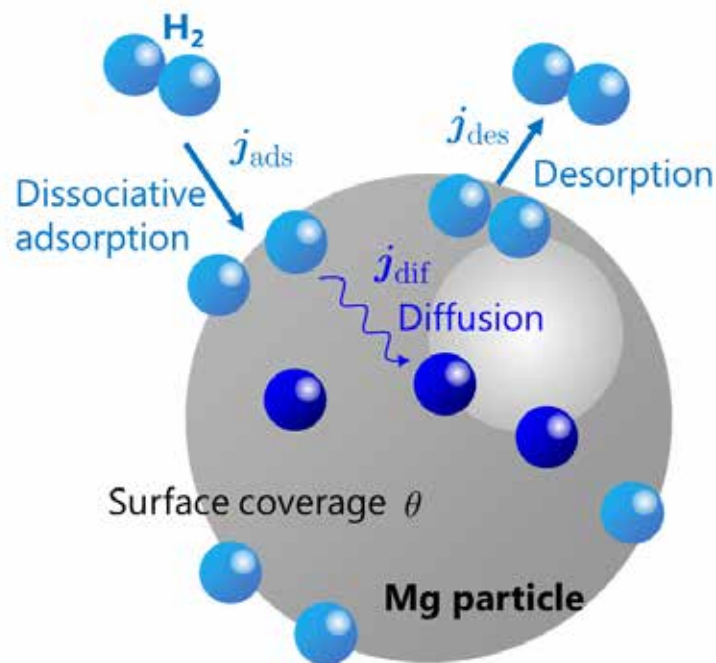


Fig. 4 水素のダイナミクスモデルの模式図.

3-3. 結果および考察

半径 $10 \mu\text{m}$ の球状 Mg 粒子につきモデルによる計算を行ったところ, 実験値[4]との良好な整合性が見られ(Fig. 5), また表面吸脱着が律速であることが分かった. このことは, 半径 $10 \mu\text{m}$ が拡散を無視できるほど十分に小さく, 拡散より解離の促進の方が有効であることを示す. そこで, 表面に遷移金属をドーピングし, 水素解離の活性化エネルギーを下げる[5]ことで, 吸蔵速度が著しく上昇することを計算によって示した.

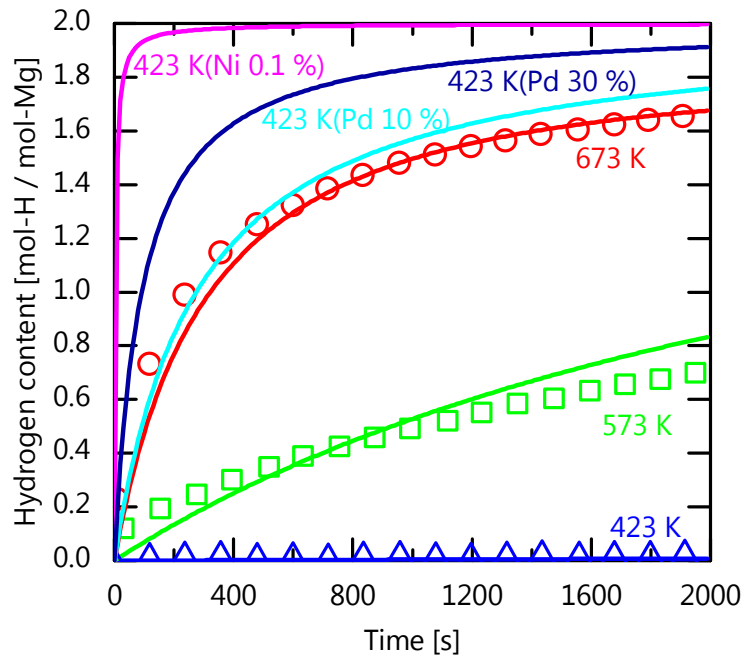


Fig. 5 純マグネシウムおよび遷移金属ドーピングを施したマグネシウム粒子の水素吸蔵曲線. 点が実験値、曲線が計算値を示す.

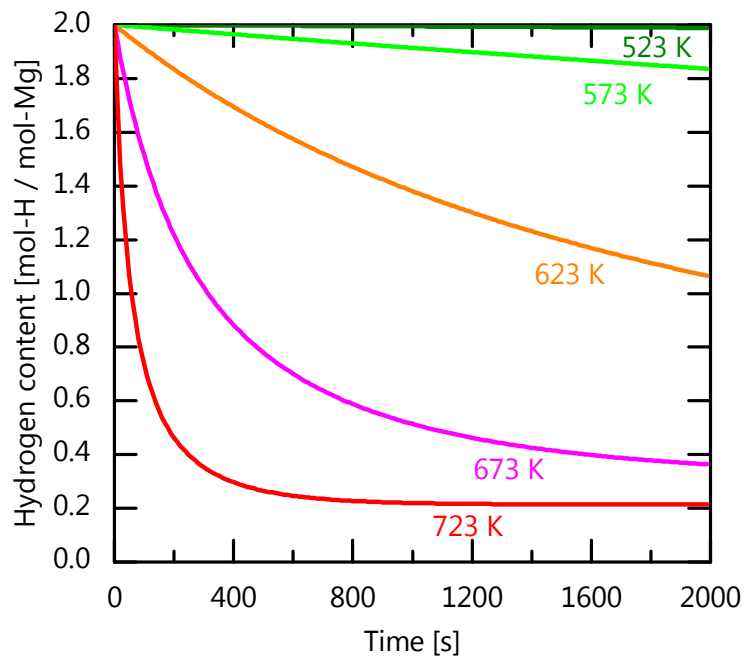


Fig. 6 純マグネシウム粒子の水素放出曲線.

また、上記にて構築したモデルおよび抽出した各種速度パラメータにより、水素のマ

グネシウムへの吸収過程のみならず、逆のプロセスである放出過程のシミュレーションも行うことが可能である。Fig. 6 は、温度に依存した、マグネシウム粒子からの水素の放出曲線である。このように、300°C程度の温度までは、実用には適さない放出速度であるのに対し、400°C以上に温度を上げることによって、十分に実用に耐える時間スケールにて放出を起こすことができることが分かる。

4. 結言

本研究では、パラジウムおよびマグネシウムへの水素吸蔵のモデル化を行った。本研究の成果として、金属材料の構造パラメータ依存性を含めた水素の吸収・放出速度の算出から、水素貯蔵装置の実用化に向けた材料および反応器構造、ならびに、運転条件の最適化への指針が与えられる。また、本研究にて構築したモデルは、汎用性が高く、広く他の工学分野の材料系にも応用可能であり、有用な解析・設計ツールとなることが期待される。

5. 謝辞

本研究は、公益財団法人 JFE21 世紀財団の研究助成により行われた。ここに謝意を表す。

6. 参考文献

- [1] G. Li et al, *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 10222, 2014.
- [2] T. L. Ward et al, *J. Membr. Sci.* **153**, 211, 1999.
- [3] A. Bhargava et al, *J. Membr. Sci.* **356**, 123, 2010.
- [4] J. Huot et al, *J. Alloy Compd.* **293-295**, 495, 1999.
- [5] M. Pozzo et al, *Int. J. Hydrogen Energ.* **34**, 1922, 2009.

7. 研究発表

1. K. Tanabe

“Modeling of hydrogen/deuterium dynamics and heat generation on palladium nanoparticles for hydrogen storage and solid-state nuclear fusion”
Heliyon **2** (1), e00057, 2016

2. 北川雄太, 田辺克明

“マグネシウムへの水素吸蔵・放出過程のモデリング”
化学工学会 第82年会, 東京, 2017

3. 林勇佑, 北川雄太, 山口栄一, 田辺克明

“subsurface を考慮した水素吸蔵のモデリング”
第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 横浜, 2017

4. 北川雄太, 田辺克明
“マグネシウムへの水素吸蔵過程のモデリングに関する研究”
第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 横浜, 2017

5. Y. Kitagawa and K. Tanabe
“Modeling of hydrogen absorption into magnesium”
3rd Energy and Materials Research Conference (EMR), Lisbon, 2017