

16th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems (MH 2018) に参加して

清水 吉大

Yoshihiro SHIMIZU

物質化学専攻博士後期課程 2年

1. はじめに

私は2018年10月28日～11月2日に中国・広州で開催された16th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems (MH 2018)に参加し、「Thermodynamic Parameter of MgH₂ with MgO catalyst at 300-375°C, Experimental and JANAF Database」というタイトルで研究発表を行った。

2. 発表内容

2.1 研究背景

マグネシウム (Mg) は7.6 wt%という高い理論水素吸蔵量を有しており、水素貯蔵材料として魅力的な材料の一つである。その熱力学パラメータ (生成エントロピー ($\Delta_i H^\circ$), 生成エントロピー ($\Delta_i S^\circ$)) は水素圧力-組成-等温 (PCT: Pressure-Composition-Temperature) 曲線や水素放出曲線をもとに算出される。しかしながら、報告されている熱力学パラメータは $\Delta_i H^\circ = -71 \sim -81$ kJ/mol, $\Delta_i S^\circ = -129 \sim -146$ J/molK と幅広い値である^[1]。これらの幅広い値が報告される理由として、十分な平衡状態に達していないために生じる PCT 曲線の水素化過程と脱水素化過程の Mg-H 平衡圧 (プラトー圧) におけるヒステリシスの存在が挙げられる。

本研究では、水素化マグネシウム (MgH₂) に酸化マグネシウム (MgO) を触媒として添加し、高エネルギー遊星型ボールミルを用いて粉碎することで、プラトー圧におけるヒステリシスが極めて小さい PCT 曲線を観測し、水素吸蔵・放出の各過程のプラトー圧から熱力学パラメータを算出した。さらに、算出した熱力学パラメータについて熱力学デー

タベース^[2]や分光学的エントロピーから算出した $\Delta_i S^\circ$ と比較することで、算出した熱力学パラメータの整合性を確認することを目的とした。

2.2 実験操作

MgH₂ 粉末 (純度 99.8%, 和光純薬製), MgO (純度 99.99%, 平均粒径 1 μ m, 高純度化学研究所製) を質量比 MgH₂:MgO=90:10 の混合比で調整し、高エネルギー遊星型ボールミル (栗本鉄工所製, High G BX284EH, 自転:公転=1.092:1, 公転速度:673 rpm (150 G)) で機械的粉碎 (MG) 処理を行った。以下、本試料を MG-MgH₂/MgO と記す。その後、PCT 特性測定装置 (Sieverts 型, 鈴木商館製) を用いて脱水素化処理 (350°C, 2 h VAC) を施した MG-MgH₂/MgO の PCT 曲線 (水素吸蔵過程, それに続く放出過程, 300-375°C) を測定した。

2.3 結果および考察

MG-MgH₂/MgO の PCT 曲線を Fig. 1 に示す。測定した PCT 曲線では、水素吸蔵過程と水素放出過程におけるプラトー圧のヒステリシスはほとんど存在しなかった。これは MgO の添加によって水素吸蔵放出挙動が大きく向上し、速く平衡状態に達するためだと考えられる。観測した各温度におけるプラトー圧をもとに van't Hoff plot (Fig. 2) を作製し、熱力学パラメータを算出した。その結果、水素吸蔵過程では $\Delta_i H^\circ = -77.3 \pm 2.9$ kJ/mol, $\Delta_i S^\circ = -138.6 \pm 4.8$ J/mol·K, 水素放出過程では $\Delta_i H^\circ = -77.5 \pm 2.2$ kJ/mol, $\Delta_i S^\circ = -138.2 \pm 3.7$ J/mol·K となり、各過程ではほぼ一致した値が算出された。

ここで、熱力学データベース^[2]に掲載されている $\Delta_i H^\circ = -79.0$ kJ/mol と $\Delta_i G^\circ = 4.734$ kJ/mol から計算した $\Delta_i S^\circ$ は $\Delta_i S^\circ = -139.6$ J/molK となり、PCT 曲線から算出した熱力学パラメータとほとんど一致した。さらに MgH₂ の $\Delta_i S^\circ$ を MgH₂ 中の水素原子の残余エントロピーと水素分子のエントロピーとの差から近似して計算した^[3-5]。その結果、300-375°C の範囲では $\Delta_i S^\circ = -138.2 \sim -140.0$ J/molK となり、分

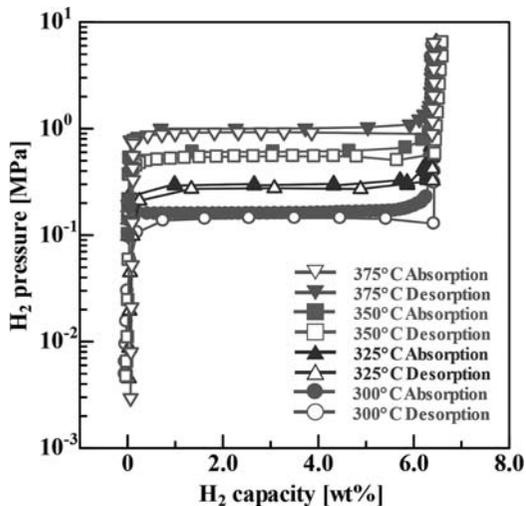


Fig. 1 PCT curves of MG-MgH₂/MgO.

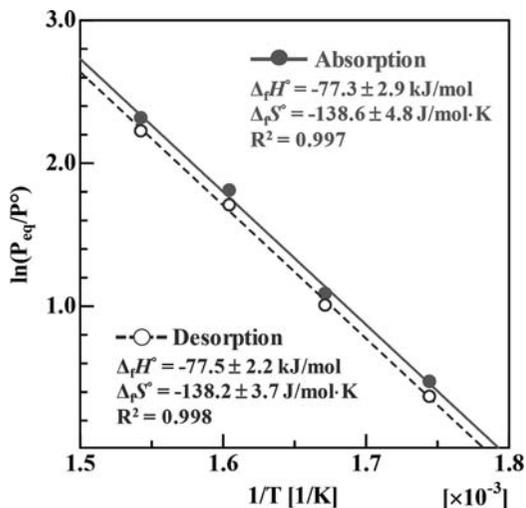


Fig. 2 van't Hoff plot of MG-MgH₂/MgO.

光学的エントロピーと PCT 曲線から算出した $\Delta_r S^\circ$ とも一致した。これらの結果より、本研究における PCT 曲線から算出した $\Delta_r S^\circ$ には整合性があり、より正確な熱力学パラメータが算出できたと考えられる。

3. おわりに

本学会で発表を行うことで、多くの方々から貴重なご意見を頂くことができた。この経験をもとにこれからの研究生活も精進していきたい。

本発表を行うにあたって、多大なご指導をしていただいた大柳満之教授に深く感謝する。また様々なご助言をくださった白井健士郎実験助手、実験を共にこなってくださった修士1年乙脇萌乃さんに感謝する。

参考文献

- [1] H. Shao, et al., *Mater. Sci. Eng. B*, vol.110, no.2, pp.221-226, 2004.
- [2] J. M. W. Chase, et al., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol.14, Supplement No.1, 1985.
- [3] W. M. Haynes, Ed., "CRC Handbook of Chemistry and Physics," 95th ed., 2014, pp.9-24.
- [4] A. Centrone, et al., *Chem. Phys. Lett.*, vol.411, no.4-6, pp.516-519, 2005.
- [5] H. G. Schimmel, et al., *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol.108, no.1-2, pp.38-41, 2004.