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

Modeling of hydrogen absorption into magnesium

京大院工　°(M1)北川 雄太，田辺 克明

Kyoto Univ., °Yuta Kitagawa, Katsuaki Tanabe

E-mail: y.kitagawa@cheme.kyoto-u.ac.jp

背景と研究概要

マグネシウム(Mg)は軽量な金属であり，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．

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. 1)．吸着，脱離のフラックスは Eq. 1,2 により，Mg 粒子内部の拡散は Eq. 3 により表される．

$$j_{\mathrm{ads}} = 2s^0 \frac{P_{\mathrm{H_2}}}{\sqrt{2\pi M_{\mathrm{H2}} RT}} \exp\left(-\frac{E_{\mathrm{ads}}}{RT}\right)(1-\theta)^2 \qquad (1)$$

$$j_{\mathrm{des}} = k^0_{\mathrm{des}} \exp\left(-\frac{E_{\mathrm{des}}}{RT}\right) N_{\mathrm{surf}} \theta^2 \qquad (2)$$

$$\frac{\partial C(r,t)}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 C(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial C(r,t)}{\partial r}\right) \qquad (3)$$

ここでs^0は捕獲係数，$P_{\mathrm{H_2}}$は水素の分圧，M_{H2}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^0_{des}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. 1-3 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．

結果と考察

半径 10 μm 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[1]との良好な整合性が見られ(Fig. 2)，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 μm 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プし，水素解離の活性化エネルギーを下げる[2]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．

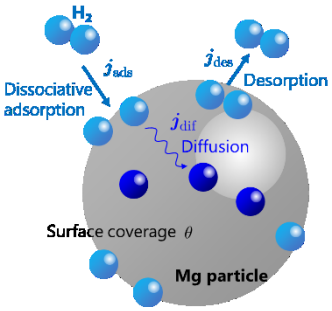

Fig. 1 Schematic representation of our hydrogen-dynamics model.

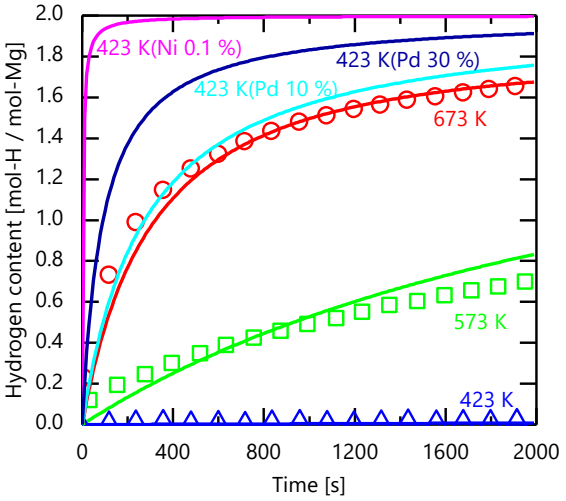

Fig. 2 Hydrogen absorption curve for bare Mg and transition metal-doped Mg particles. Marks: experimental data, lines: calculation results.

謝辞：本研究は，双葉電子記念財団および JFE21 世紀財団の支援により遂行された．

参考文献：[1] J. Huot *et al.*, *J ALLOY COMPD* **293-295**, 495 (1999). [2] M. Pozzo *et al.*, *INT J HYDROGEN ENERG* **34**, 1922 (2009).