

学位論文題名

Production of nanostructured magnesium hydride for hydrogen storage

(水素貯蔵のための水素化マグネシウムナノ構造体の製造)

学位論文内容の要旨

Hydrogen has been considered as the most promising alternative energy to fossil fuels in future energy systems, and one of the most significant challenges for its practical use has been to the development of safe and efficient storage materials for hydrogen. Light metal hydrides, such as magnesium hydride, are promising solid-state hydrogen storage candidates for application in hydrogen fuel cell cars due to their merits in terms of safety and high gravimetric and volumetric hydrogen content in comparison with high pressure gaseous hydrogen storage. Among various metal hydrides, magnesium hydride has been attracted attentions for decades owing to its numerous advantages, such as high hydrogen content, non-toxicity to environment, good reversibility, and easy availability and low cost of magnesium. As a hydrogen carrier, magnesium hydride has both high gravimetric and volumetric hydrogen storage capacity. However, the practical use of magnesium hydride has been limited by the high operation temperature required and slow kinetics for hydrogen absorption/desorption.

Many efforts have been devoted to solve these problems, such as use of catalysis, producing alloys, and nanostructuring. One of the most successful strategies for improving the hydrogen storing properties has been to fabricate magnesium hydride nanostructures with increased specific surface area and high number of grain boundaries. These changes have shortened the reaction path and thus accelerated the diffusion rate through the solid phase.

Hydriding Chemical Vapor Deposition (HCVD, a vapor-solid, V-S process) is one of the methods to produce nanosized magnesium hydride, using the deposition of Mg vapor to form magnesium hydride directly under pressurized hydrogen atmosphere. In this dissertation, we prepared various magnesium hydride or magnesium nano/micro structures, and the mechanism underlying the V-S process was elucidated. A new route for recycling waste Mg with simultaneous production of magnesium nanofibers were proposed by using this V-S method. The dehydrogenation mechanism of magnesium hydride was investigated by in-situ TEM observation, and the structural orientation relationship between magnesium hydride and magnesium during phase transformation was clarified. Finally, the hydrogen sorption kinetics and the kinetic model for the magnesium hydride fibers were investigated.

This dissertation includes six chapters in details:

Chapter 1 is the general introduction for this dissertation.

In chapter 2, we described the shape-controlled growth of magnesium hydride or magnesium nano/micro structures by the V-S process. A special experimental setup was designed for collecting samples with controlled growth conditions of temperature and atmospheric pressure. We easily achieved controlling the shape of the products by deposition temperature and hydrogen pressure. The results were summarized in the thermodynamic P-T diagram of magnesium hydride. Different shapes of crystals with different compositions were pre-

pared at different temperature and pressure areas. The growth mechanism for the V-S method was discussed both thermodynamically and kinetically. The summarized results in the P-T diagram will allow us to read the best conditions for synthesizing different shapes of products, which may lay the foundation for the mass production of nano/micro-sized magnesium hydride in application for hydrogen storage.

In chapter 3, we presented a new route for recycling waste magnesium with simultaneous production of magnesium hydride nanofibers. Highly pure magnesium hydride nanofibers were successfully manufactured from waste magnesium via the vapor-solid (V-S) process. This further proved many advantages for the V-S method over other methods in the synthesis of magnesium hydride: it can produce magnesium hydride at low cost using waste magnesium as the raw material, requires less energy, offers a high-purity product, and enables control over the growth of nanosized structures.

The practical application of magnesium hydride as a hydrogen storage material is restricted by the slow hydrogen desorption kinetics. To understand the H-desorption mechanism, in chapter 4, a dynamics of the phase transformation from magnesium hydride to magnesium was observed by in-situ transmission electron microscopy (TEM). The orientation relationship between magnesium hydride and magnesium during the phase transformation was investigated. The growth mechanism of magnesium hydride fibers, including the growth direction and growth front plane, was also clarified.

In chapter 5, we evaluated the hydrogen sorption kinetics for the magnesium hydride nanofibers as prepared by the vapor-solid method. The fibers showed significantly improved sorption kinetics as compared with bulk magnesium hydride, which were investigated by a volumetric pressure-composition-temperature method. To choose a meaningful kinetic model that could represent the physical reality and intrinsic kinetic parameters for the unique fiber structure, theoretical modeling of the sorption data and metallographic examinations of the in-situ dehydrogenation process and partially hydrogenated samples were carried out. The Johnson-Mehl-Avrami (JMA) model, which was based on the theory of nucleation and growth transformation, was selected for the kinetic mechanism analysis of the hydrogenation/dehydrogenation of the fibers. The theoretical modeling by the JMA model indicated that the phase transformation of magnesium to magnesium hydride (or magnesium hydride to magnesium) in the individual fibers proceeded one-dimensionally along the $MgH_2 - Mg$ interface in the longitudinal direction of the fibers, as confirmed by the observation of the in situ dehydrogenation process and partially hydrogenated samples. Interestingly, during the hydrogen absorption/desorption steps, the fibers were separated into periodic white-black ($MgH_2 - Mg$) zebra stripes, and the phase growth proceeded along the white-black interfaces in the longitudinal direction of the fibers. The activation energies for hydrogenation and dehydrogenation were estimated to be 116.55 and 150.78 kJ/mol, respectively, which were within the range of previously reported values for bulk magnesium hydride.

Chapter 6 is a summary of this dissertation.

学位論文審査の要旨

主査	教授	秋山友宏
副査	教授	大貫惣明
副査	教授	丹田 聡
副査	准教授	橋本直幸

学位論文題名

Production of nanostructured magnesium hydride for hydrogen storage

(水素貯蔵のための水素化マグネシウムナノ構造体の製造)

水素は将来のエネルギーシステムにおいて化石燃料に対する最も有望な代替エネルギーのひとつである。その実用化のための課題の1つは、安全かつ効率的な水素貯蔵材料の開発である。水素化マグネシウムのような軽金属水素化合物は、高压気体水素貯蔵に比べて、安全性と高い重量及び体積当たりの水素密度の点で有望であり、水素燃料電池車用の固体水素貯蔵候補と位置づけられている。様々な金属水素化合物のなかで、水素化マグネシウムは、その高い水素含有量、環境への無毒性、良好な可逆性、入手のしやすさ、及びマグネシウムの低価格といった多くの利点から、数十年間にわたって注目が集まっている。しかしながら、水素化マグネシウムは、要求される高い作動温度と遅い水素吸蔵・脱蔵の速度特性のため実用化が制限されている。

これらの問題を解決するために、触媒の使用、添加物による新合金製造、及びナノ構造体化の観点から多くの試みがなされている。これまで水素貯蔵特性を改善するために最も成功した戦略の1つは、増加した比表面積をもつ水素化マグネシウムナノ構造体を製造することである。そこでは反応経路を短くし、結果として固相内拡散速度の増加に成功している。

水素化化学蒸着法 (HCVD) は、ナノサイズの水素化マグネシウムを製造する方法の1つであり、加圧水素雰囲気下で Mg 蒸気の蒸着を用いて水素化マグネシウムを直接合成する。本学位論文では、様々な水素化マグネシウム又はマグネシウムナノ/マイクロ構造体を HCVD により作製し、その反応メカニズムを解明している。

本学位論文は、次の6つの章から構成される。

第1章は、本学位論文の概要である。

第2章では、HCVD 法による水素化マグネシウム又はマグネシウムナノ/マイクロ構造体の形状制御成長を説明した。温度と圧力が制御された成長条件でサンプルを収集できるように特別な実験装置を設計した。蒸着温度と水素圧力が生成物の形状に及ぼす影響を実験的に明らかにし、一連の結果を圧力温度 (P-T) 線図にまとめた。HCVD 法における成長メカニズムを平衡論と速度論との両面から論じた。P-T 線図にまとめた結果は、異なる形状の生成物を合成するための最適条件を明らかにし、ナノ/マイクロサイズの水素化マグネシウムの大量生産の有意義な基礎データを提供している。

第3章では、廃棄物マグネシウムをリサイクルしながら同時に水素化マグネシウムナノファイバーを製造するための新しい製造法を提示した。廃棄物マグネシウムから蒸気・固体間反応を介して高純度水素化マグネシウムナノファイバー製造に成功している。これは他の方法にはない特筆すべき HCVD 法の利点である。すなわち、原材料として廃棄物マグネシウムを用いて水素化マグネシウムを低コストで製造でき、エネルギー消費を低減でき、高純度の生成物をもたらす、ナノサイズの構造体が成長できる可能性を明らかにしている。

水素貯蔵材料としての水素化マグネシウムの実用化は、遅い脱水素速度により制約を受けている。その脱水素メカニズムを理解するために、第4章では、水素化マグネシウムからマグネシウムへの相変態の動態を、in-situ 透過型電子顕微鏡 (TEM) によって観察した。相変態中の水素化マグネシウムとマグネシウムとの粒界を注意深く観察し、その関係性を調査した。すなわちその成長方向を議論することにより、水素化マグネシウムファイバーの成長機構を明らかにしている。

第5章では、HCVD 法によって作製した水素化マグネシウムナノファイバーの水素吸蔵速度を評価した。従来法の気固反応で製造された市販のバルク体の水素化マグネシウムに比べて、ファイバー状試料の水素吸蔵速度は大きく改善した。その速度解析のために、in-situ 脱水素化プロセスを観察するとともに、部分水素化サンプルを製造した。理論解析にはファイバーの水素化/脱水素化の速度を説明するために、核生成及び成長変態理論に基づいた Johnson-Mehl-Avrami (JMA) モデルを選択した。JMA モデルによる理論的モデリングでは、in-situ 脱水素化プロセス及び部分水素化サンプルの観察によって確認した場合に、個々のファイバーにおけるマグネシウムから水素化マグネシウムへの相変態は、ファイバーの長手方向の $MgH_2 - Mg$ 境界面に沿って一次的に成長した。興味深いことに、水素吸蔵・脱蔵実験の間、ファイバーは、周期的な白黒 ($MgH_2 - Mg$) の帯を持つゼブラストライプ模様を呈し、白黒境界面に沿ってファイバーの長手方向に相成長が進行した。水素化及び脱水素化の活性化エネルギーは、それぞれ 116.55 及び 150.78 kJ/mol と推定され、この値はバルクの水素化マグネシウムに関して以前に報告された値とほぼ同様であった。

第6章は、この学位論文の要約である。

本研究では水素貯蔵のための水素化マグネシウムナノ構造体の製造に関して、結晶成長学、反応工学、プロセス工学の観点から体系的にとりまとめており、多くの有益な知見を提供している。

よって著者は北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格があるものと認める。