

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-204309

(P2004-204309A)

(43) 公開日 平成16年7月22日(2004.7.22)

(51) Int.Cl.⁷

C 2 2 C 23/00

B 2 2 F 1/00

B 2 2 F 1/02

F I

C 2 2 C 23/00

B 2 2 F 1/00

B 2 2 F 1/00

B 2 2 F 1/02

B 2 2 F 1/02

テーマコード (参考)

4 K O 1 8

J

N

B

D

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2002-375742 (P2002-375742)

(22) 出願日 平成14年12月26日 (2002.12.26)

(71) 出願人 301021533

独立行政法人産業技術総合研究所

東京都千代田区霞が関1-3-1

(74) 代理人 100093296

弁理士 小越 勇

(72) 発明者 橋本 等

宮城県仙台市宮城野区苦竹4丁目2番1号

独立行政法人産業技術総合研究所東北セ
ンター内

(72) 発明者 孫 正明

宮城県仙台市宮城野区苦竹4丁目2番1号

独立行政法人産業技術総合研究所東北セ
ンター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素吸蔵材料及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 マグネシウム単体又はマグネシウム基合金粉末に水素分子解離触媒能を有する金属粉末及び凝着防止剤を添加し、これらをボールミリングすることによって水素の吸放出温度が低く、吸放出速度が大きい水素吸蔵材料を作製するものであり、軽量でかつ大量の水素を貯蔵できる材料として、特に燃料電池に有用な水素吸蔵材料を提供する。

【解決手段】 マグネシウム又はマグネシウム基合金粉末を主成分として、ニッケル、チタン、パラジウム、バナジウム、白金などの水素分子解離触媒能を有する金属粉末を含有し、さらに常温で固体である塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化ニッケル、塩化マグネシウム、塩化鉄などの金属塩化物又は水素化リチウム、水素化カルシウム、水素化マグネシウムなどの金属水素化物を10～40重量%含有することを特徴とする水素吸蔵材料。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

マグネシウム又はマグネシウム基合金粉末を主成分として、ニッケル、チタン、パラジウム、バナジウム、白金などの水素分子解離触媒能を有する金属粉末を含有し、さらに常温で固体である塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化ニッケル、塩化マグネシウム、塩化鉄などの金属塩化物又は水素化リチウム、水素化カルシウム、水素化マグネシウムなどの金属水素化物を 10 ~ 40 重量% 含有することを特徴とする水素吸蔵材料。

【請求項 2】

マグネシウム又はマグネシウム基合金粉末を主成分として、ニッケル、チタン、パラジウム、バナジウム、白金などの水素分子解離触媒能を有する金属粉末を含有し、これらの粉末に常温で固体である塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化ニッケル、塩化マグネシウム、塩化鉄などの金属塩化物又は水素化リチウム、水素化カルシウム、水素化マグネシウムなどの金属水素化物が被覆されていることを特徴とする水素吸蔵材料。 10

【請求項 3】

一方でマグネシウム又はマグネシウム基合金粉末に凝着防止剤を添加した粉末をミル容器に封入し、ミル容器内雰囲気アルゴン、ヘリウム等不活性ガス又は減圧に調整してボールミリング操作を行い、マグネシウムあるいはマグネシウムをベースとする合金粉末を微細に粉碎すると共に、他方でニッケル、チタン、パラジウム、バナジウム、白金などの水素分子解離触媒能を有する金属粉末に凝着防止剤を添加した粉末をミル容器に封入し、該ミル容器雰囲気内をアルゴン、ヘリウム等の不活性ガス又は減圧に調整してボールミリング操作を行い、次に上記ボールミリングした両粉末をミル容器に封入するとともに、ミル容器内雰囲気アルゴン、ヘリウム等の不活性ガス又は減圧に調整してボールミリング操作を行うことを特徴とする水素吸蔵材料の製造方法。 20

【請求項 4】

凝着防止剤を 10 ~ 40 重量% 添加することを特徴とする請求項 3 記載の水素吸蔵材料の製造方法。

【請求項 5】

凝着防止剤が常温で固体である塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化ニッケル、塩化マグネシウム、塩化鉄などの金属塩化物又は水素化リチウム、水素化カルシウム、水素化マグネシウムなどの金属水素化物であること特徴とする請求項 3 又は 4 記載の水素吸蔵材料の製造方法。 30

【請求項 6】

マグネシウム又はマグネシウム基合金粉末及びニッケル、チタン、パラジウム、バナジウム、白金などの水素分子解離触媒能を有する金属粉末に凝着防止剤を被覆することを特徴とする請求項 3 ~ 5 のいずれかに記載の水素吸蔵材料の製造方法。

【請求項 7】

13 Pa 以下の減圧下でボールミリング操作を行うことを特徴とする請求項 3 ~ 6 のいずれかに記載の水素吸蔵材料の製造方法。

【請求項 8】

請求項 3 項 ~ 6 項記載の方法を用いて製造した水素吸蔵材料。 40

【発明の詳細な説明】**【0001】****【産業上の利用分野】**

無公害の燃料電池自動車などに利用が期待されている水素ガスを高密度に安全に貯蔵可能な水素吸蔵材料及びその製造方法に関する。

【0002】**【従来の技術】**

従来、大部分の水素吸蔵材料はマグネシウム、チタン、パラジウム、ジルコニウム、カルシウム、希土類（ランタン、ミッシュメタル）などの水素化物を作り易い金属とニッケル、鉄、クロムなどの水素化物を作りにくい金属の合金であり、代表的な水素吸蔵合金には 50

AB₅ 型合金 (LaNi₅、CaNi₅ など)、AB₂ 型ラーベス相構造合金 (MgCu₂、MgNi₂、TiCr 合金 など)、bcc 構造合金 (V₃TiNi_{0.56} など) がある。これらは、主に溶解法あるいはメカニカルミリング法等により製造されている。

【0003】

従来は、出発原料として Mg₂Ni (粗粉碎) を鋼製ボールとともに鋼製ボールミル容器に入れ、1 MPa のアルゴンガスで置換する。そして、この容器を遊星型ボールミル装置にセットし、400 rpm で 20 hr ミリング処理を施し、Mg₂Ni 結晶領域と Mg₂Ni 塑性の非結晶領域 (準安定相) とにナノメートル・スケールで微細構造化するマグネシウム系水素吸蔵複合材料が開示されている (例えば、特許文献 1 参照)。

また、マグネシウム、ニッケル及び下記の元素 M からなる混合物を予め溶製し (M = B、Al、Si、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Sn、Ba、Hf、Ta、La、Ce、Pr、Nd、Sm のうちから選ばれる一種以上の元素)、ついでこの溶製した合金をメカニカルアロイング処理して非晶質化させる非晶質マグネシウムニッケル系水素吸蔵合金の製造方法が開示されている (例えば、特許文献 2 参照)。

【0004】

水素化状態でボールミリングによりマグネシウム基合金の水素放出性が著しく向上することが開示されている (例えば、非特許文献 1 参照)。

ボールミリングの使用は Mg、Mg₂Ni の水素化物及びこれらの混合物に変形と構造的変化をもたらし、水素放出を向上させるとともに放出温度を低下させ、さらに MgH₂ と Mg₂NiH₄ の混合物のボールミリングは、操作温度 220 °C ~ 240 °C を可能とする高水素放出効果があり、水素のトータルキャパシティーが 5 wt. % を超えるという優れた水素吸放出を持つことが記載されている。

【0005】

また、水素吸蔵用 Mg - Ni - La 三元合金を製造するためにマグネシウム及びマグネシウム水素化物と LaNi₅ をメカニカルミリングする技術が開示されている (例えば、非特許文献 2 参照)。

この文献には、MgH₂ + LaNi₅ のメカニカルミリング又は水素化を伴う Mg + LaNi のメカニカルミリングにより MgH₂ + LaH₃ + Mg₂Ni 複合体が得られること、Mg + LaH₃ + Mg₂Ni 相は水素吸放出サイクルの双方に効果が得られるが粉末のサイズが不揃いであること、ミリング工程において Mg の代わりに MgH₂ を使用することによって粉末のサイズが大きく減少すること、粉末のサイズが減少すると水素の吸収速度を速め放出速度を遅延させる効果が得られること、Mg 基合金に Ni と La を添加すると水素吸放出の共働効果を生ずること、Mg - Ni - La 三元合金は Mg - La や Mg - Ni の二元合金よりも水素吸放出が優れていること、ランタン水素化物は Mg の吸蔵に強い触媒効果があるが放出効果が弱いこと、Mg₂Ni は 373 K 以上の温度でランタン水素化物よりも触媒効果が良好であることが記載されている。

【0006】

【特許文献 1】

特開平 11 - 61313 号公報

【特許文献 2】

特開平 11 - 269572 号公報

【非特許文献 1】

「Synergy of hydrogen sorption in ball-milled hydride of Mg and Mg₂Ni」 A. Zaluska et al. / Journal of Alloys and Compounds 289(1999) 197-206

【非特許文献 2】

「Hydrogen storage in mechanically milled Mg-LaNi₅ and MgH₂-LaNi₅ composites」 G. Liang et al. / Journal of Alloys and Compounds 297(2000)261-265

【0007】

マグネシウム単体及びマグネシウムをベースとする合金は単位質量当たりの水素吸蔵量が

多く、軽量で大量の水素を貯蔵できる材料を必要とする燃料電池自動車用の水素吸蔵材料として有望であり、上記のように実用化に向けて研究開発がなされている。しかし、依然として水素の吸放出温度が高いこと及び吸放出速度が遅いという問題が残っており、このことが実用化の障害となっている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

マグネシウム単体又はマグネシウム基合金粉末に水素分子解離触媒能を有する金属粉末及び凝着防止剤を添加し、これらをボールミリングすることによって水素の吸放出温度が低く、吸放出速度が大きい水素吸蔵材料を作製するものであり、軽量でかつ大量の水素を貯蔵できる材料として、特に燃料電池に有用な水素吸蔵材料を提供することを課題とする。

10

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記課題の解決のために、

1. マグネシウム又はマグネシウム基合金粉末を主成分として、ニッケル、チタン、パラジウム、バナジウム、白金などの水素分子解離触媒能を有する金属粉末を含有し、さらに常温で固体である塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化ニッケル、塩化マグネシウム、塩化鉄などの金属塩化物又は水素化リチウム、水素化カルシウム、水素化マグネシウムなどの金属水素化物を10～40重量%含有することを特徴とする水素吸蔵材料

2. マグネシウム又はマグネシウム基合金粉末を主成分として、ニッケル、チタン、パラジウム、バナジウム、白金などの水素分子解離触媒能を有する金属粉末を含有し、これらの粉末に常温で固体である塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化ニッケル、塩化マグネシウム、塩化鉄などの金属塩化物又は水素化リチウム、水素化カルシウム、水素化マグネシウムなどの金属水素化物が被覆されていることを特徴とする水素吸蔵材料

20

、を提供する。

【0010】

本発明は、また

3. 一方でマグネシウム又はマグネシウム基合金粉末に凝着防止剤を添加した粉末をミル容器に封入し、ミル容器内雰囲気アルゴン、ヘリウム等不活性ガス又は減圧に調整してボールミリング操作を行い、マグネシウムあるいはマグネシウムをベースとする合金粉末を微細に粉砕すると共に、他方でニッケル、チタン、パラジウム、バナジウム、白金などの水素分子解離触媒能を有する金属粉末に凝着防止剤を添加した粉末をミル容器に封入し、該ミル容器雰囲気内をアルゴン、ヘリウム等の不活性ガス又は減圧に調整してボールミリング操作を行い、次に上記ボールミリングした両粉末をミル容器に封入するとともに、ミル容器内雰囲気アルゴン、ヘリウム等の不活性ガス又は減圧に調整してボールミリング操作を行うことを特徴とする水素吸蔵材料の製造方法

30

4. 凝着防止剤を10～40重量%添加することを特徴とする上記3記載の水素吸蔵材料の製造方法

5. 凝着防止剤が常温で固体である塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化ニッケル、塩化マグネシウム、塩化鉄などの金属塩化物又は水素化リチウム、水素化カルシウム、水素化マグネシウムなどの金属水素化物であること特徴とする上記3又は4記載の水素吸蔵材料の製造方法

40

6. マグネシウム又はマグネシウム基合金粉末及びニッケル、チタン、パラジウム、バナジウム、白金などの水素分子解離触媒能を有する金属粉末に凝着防止剤を被覆することを特徴とする上記3～5のいずれかに記載の水素吸蔵材料の製造方法

7. 13Pa以下の減圧下でボールミリング操作を行うことを特徴とする上記3～6のいずれかに記載の水素吸蔵材料の製造方法

8. 上記3～6記載の方法を用いて製造した水素吸蔵材料

、を提供するものである。

【0011】

【発明の実施の形態】

50

本発明は、マグネシウム単体又はマグネシウム基合金（マグネシウムをベースとする合金）粉末に凝着防止剤を添加して金属の凝着を防止しながら、酸化を防止するために不活性な雰囲気中、具体的にはミル容器内雰囲気をアルゴン、ヘリウム等不活性ガス又は減圧に調整してボールミリング操作を行う。減圧下の条件としては、13 Pa以下が望ましい。凝着防止剤の添加は10～40重量%とする。10重量%未満では添加による凝着防止効果が少なく、40重量%を超えると添加効果が飽和し、無駄となるからである。

これによって、比表面積が大きい微細な粉末にすると同時に、金属結晶内に水素原子の拡散パスとなり得る格子欠陥や歪みを多量に導入することによって、水素の吸放出速度を増大させることができる。

【0012】

一方、ニッケル、チタン、パラジウム、白金などの水素分子解離触媒能を有する金属粉末についても同様に、凝着防止剤を添加して金属の凝着を防止しながら、上記と同様に、酸化を防止するために不活性な雰囲気中、具体的にはミル容器内雰囲気をアルゴン、ヘリウム等不活性ガス又は減圧に調整してボールミリング操作を行う。減圧下の条件としては、13 Pa以下とする。

これによって、比表面積が大きくかつ水素分子解離の核となる格子欠陥を多量に含有させることができ、水素ガス解離温度を低下させることが可能となる。

前述の処理により水素の吸放出速度を増大させたマグネシウム単体又はマグネシウム基合金粉末に、前述の処理により水素分子解離温度を低下させた水素分子解離触媒能を有する金属粉末を添加し、不活性雰囲気中でボールミリングすることによって混合する。これによって、水素の吸放出温度を低下させ、吸放出速度を増大させた水素吸蔵材料を製造することができる。

本発明の水素吸蔵材料中の水素分子解離触媒能を有する金属の含有量は、0.5～50 wt %とする。0.5 wt %未満であると水素分子解離触媒能の効果が低く、また50 wt %を超えると触媒能が飽和するだけでなく、水素吸蔵材料に占める量が多すぎて逆に水素吸蔵材料としての能力を低下させるからである。より好ましくは1～10 wt %とするのが良い。

【0013】

不活性雰囲気中で酸化を防ぎながらボールミリングにより金属を微粉末に粉砕するためには、大量の凝着防止剤が必要である。凝着防止剤としては、一般にステアリン酸化合物や有機溶媒などの有機物質が用いられる。

しかし、これらを大量に加えると、摩擦の減少により粉砕速度が低下し、あるいはボールミリング中に分解し、分解産物である炭素が金属に固溶または金属と反応して炭化物を作るといった問題がある。

特に、マグネシウムと炭素が反応すると、金属内に吸蔵されている水素原子の位置を炭素原子が占めるため、水素の吸蔵量が減少するおそれが強い。

【0014】

本発明は、常温で固体である塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化ニッケル、塩化マグネシウム、塩化鉄などの金属塩化物又は水素化リチウム、水素化カルシウム、水素化マグネシウムなどの金属水素化物を添加するものである。

これらは、ボールミリングにより微粉砕され、金属粒子表面を覆うことにより、著しい凝着防止効果がある。また、大量に加えても摩擦の減少がなく粉砕速度の低下を防止できる。また、マグネシウム炭化物の形成も防止できる効果がある。

この金属塩化物及び金属水素化物の添加は、本発明の大きな特徴の一つであり、水素の吸放出温度を低下させ、吸放出速度を増大させた水素吸蔵材料を製造することができる大きな役割を有する。

【0015】

以上の製造工程により、マグネシウム又はマグネシウム基合金粉末を主成分とし、かつニッケル、チタン、パラジウム、バナジウム、白金などの水素分子解離触媒能を有する金属粉末を含有するとともに、さらに常温で固体である塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化

10

20

30

40

50

ニッケル、塩化マグネシウム、塩化鉄などの金属塩化物又は水素化リチウム、水素化カルシウム、水素化マグネシウムなどの金属水素化物を10～40重量%含有する水素吸蔵材料が得られる。

また、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化ニッケル、塩化マグネシウム、塩化鉄などの金属塩化物又は水素化リチウム、水素化カルシウム、水素化マグネシウムなどの金属水素化物は、上記ニッケル、チタン、パラジウム、バナジウム、白金などの水素分子解離触媒能を有する金属粉末を含有するマグネシウム又はマグネシウム基合金粉末を被覆する形態で含有されている水素吸蔵材料を得ることができる。

【0016】

【実施例及び比較例】

以下に、本発明の実施例を示すが、これらはあくまで本発明の一例に過ぎず、下記の実施例の条件に本発明が制限されることはない。すなはち、本発明は明細書に記載する技術思想の範囲で、構成上の変更、変形又は他の実施例は当然含まれるものである。

【0017】

(実施例1)

マグネシウム粉末(粒子径0.18mm以下、純度99.9%)に、水素化カルシウム粉末を30重量%添加し、アルゴンガス雰囲気中で遊星ボールミルを用いて20時間ボールミリングした。

これとは別に、ニッケル粉末(粒子径0.003mm以下、純度99.9%)に水素化カルシウム粉末を30重量%添加し、アルゴンガス雰囲気中で遊星ボールミルを用いて20時間ボールミリングした。

その後、これらの粉末をアルゴンガス雰囲気中で1:1の重量比で混ぜ、30分間遊星ボールミルでボールミリングして十分に混合した。この粉末は、短時間であれば大気中でも安定であった。

このようにして得た粉末を1MPaの水素ガス中で加熱したところ、96°Cの温度から水素を吸蔵し始めた。

水素吸蔵後の粉末を室温まで冷却し、真空中で加熱したところ232°Cの温度から水素を放出し始めた。

【0018】

(実施例2)

マグネシウム粉末(粒子径0.18mm以下、純度99.9%)に塩化ナトリウム粉末を20重量%添加し、アルゴンガス雰囲気中で遊星ボールミルを用いて20時間ボールミリングした。

これとは別に、チタン粉末(粒子径0.15mm以下、純度99.9%)に塩化ナトリウム粉末を20重量%添加し、アルゴンガス雰囲気中で遊星ボールミルを用いて20時間ボールミリングした。

これらの粉末をアルゴンガス雰囲気中でマグネシウム粉末10:チタン粉末1の重量比でまぜ、20時間遊星ボールミルでボールミリングして十分に混合した。この粉末は大気中では直ちに燃焼し、きわめて活性であった。

これを、1MPaの水素ガス中で353°Cまで加熱後、真空中で400°Cに加熱することによって活性化した後、室温で0.1MPaの水素ガス中に放置した。室温で直ちに水素吸蔵し始めた。

水素を吸蔵した粉末を、真空中で加熱したところ、252°Cの温度から水素を放出し始めた。

【0019】

(比較例1)

市販マグネシウム粉末(削り状)を乳鉢で軽く粉碎後、1MPaの水素ガス中で400°Cまで加熱したが、水素の吸蔵は生じなかった。

【0020】

(比較例2)

10

20

30

40

50

市販水素化マグネシウム粉末を真空中で熱分解して得た活性なマグネシウム粉末を 1 MPa の水素ガス中で加熱したところ、282 °C から水素を吸蔵し始めた。その後、室温まで冷却し、真空中で加熱したところ、353 °C の温度から水素を放出し始めた。この粉末は水素を吸蔵する温度が高すぎて実用的でないという問題がある。

【0021】

上記比較例に示すように、水素化マグネシウムの熱分解によって得た活性なマグネシウム粉末でも水素吸蔵温度は 282 °C、水素放出温度は 355 °C と吸放出温度が極めて高い。

これに対して、本発明により得たマグネシウム及びマグネシウム基合金粉末は、水素吸蔵温度は室温であり、著しい吸蔵性能を有する。放出温度は 232 °C であり、水素の吸放出温度も低いという優れた効果を有する。

10

なお、上記の実施例以外の水素分子解離触媒能を有する金属粉末を使用した場合及び常温で固体である塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化ニッケル、塩化マグネシウム、塩化鉄などの金属塩化物又は水素化リチウム、水素化カルシウム、水素化マグネシウムなどの金属水素化物を使用した場合及びそれらの組合せにおいても同様の効果を得ることができた。

【0022】

【発明の効果】

マグネシウム単体又はマグネシウム基合金粉末に水素分子解離触媒能を有する金属粉末及び凝着防止剤を添加し、これらをボールミリングすることによって水素の吸放出温度が低く、吸放出速度が大きい水素吸蔵材料を作製することができるという著しい効果を有する。特に、本発明の材料の選択によって、水素吸蔵温度が室温であるという劇的な効果を有する。

20

これによって、軽量でかつ大量の水素を貯蔵できる材料として、特に燃料電池に有用な水素吸蔵材料を提供することができるという優れた効果を有する。

フロントページの続き

(72)発明者 阿部 利彦

宮城県仙台市宮城野区苦竹4丁目2番1号 独立行政法人産業技術総合研究所東北センター内

Fターム(参考) 4K018 AA13 AB10 AC01 BA03 BA04 BA07 BB04 BC12 BC28 BC29

BD07