

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 28 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K14183

研究課題名(和文) ナノ結晶粒を有する高性能Mg₂Ni水素貯蔵合金の開発研究課題名(英文) Development of High Performance Mg₂Ni Hydrogen Storage Alloy with Nano-Grained Structure

研究代表者

堀田 善治 (Horita, Zenji)

九州大学・工学研究院・教授

研究者番号：20173643

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：高圧巨大ひずみ(HPT)加工を利用してMg系合金に大量ひずみを導入し、結晶粒をナノ結晶化し、水素圧力組成等温測定装置にて水素吸脱特性を評価した。X線回折や透過電子顕微鏡を用いて組織観察や構造解析を行い、水素吸脱特性との相関を調べた。Mg₂NiではHPT加工試料やその後の焼鈍試料で423 Kの温度でも3.3wt%の水素を初期活性化なしで吸蔵した。また、MgZrは室温で吸蔵速度が速くなることを確認した。さらに、水素との親和力もとに、Mg₄NiPdとMg₄NiSnをHPT加工で原子オーダーでの混合を図り水素吸脱特性を評価した。室温付近の短時間の反応で水素が吸蔵できることを確認した。

研究成果の概要(英文)：Mg alloys were processed by high-pressure torsion so that the grain refinement occurred to the nanosize. Hydrogen absorption became feasible at 423 K with faster hydrogen kinetics. This was due to the introduction of high densities of planar lattice defects such as grain boundaries and stacking faults. High rotation numbers of HPT processing for an MgZr alloy led to atomic order mixture of the elements and it was possible to absorb ~1 wt.% of hydrogen under 9 MPa in ~20 s at room temperature and fully desorb the hydrogen in the air. Two Mg alloys, Mg₄NiPd and Mg₄NiSn of which compositions were determined based on binding energy engineering, were also processed by HPT. Hydrogen absorption of 1.3% and 0.4%, respectively, was achieved after short time exposure to hydrogen atmosphere at 353 K.

研究分野：材料組織学

キーワード：水素貯蔵合金 Mg合金 超微細結晶粒 巨大ひずみ加工 結晶粒界

1. 研究開始当初の背景

水素は次世代エネルギー源として有望視されているが、いかにコンパクトで安全に貯蔵するかは大きな課題である。特に自動車用としては、軽量で安価な水素貯蔵タンクの開発は重要となる。実際に、気体や液体状態よりも Mg_2NiH_4 や $LaNi_5H_6$ のような水素化物として貯蔵することが効果的である。このような水素化物は、室温付近でしかも大気圧に近い状態で利用できることが強く望まれる。 Mg_2Ni は $LaNi_5$ と異なって、高価な La の希土類元素を使わないことから特に注目されるが、 Mg_2Ni は水素吸脱温度が $250^\circ C$ 以上で高く、低温では反応速度が極めて遅い問題がある。このような問題を解決するために、結晶粒界が水素の高速拡散通路になりうることに着目し、本研究では Mg_2Ni に高密度の結晶粒界を導入(ナノ結晶化)することを計画した。ナノ結晶化には、硬くて脆い材料でも適用できる高圧ねじり(HPT: High-Pressure Torsion)加工を用いることにした。

2. 研究の目的

代表的な水素貯蔵合金として知られる Mg 系合金を HPT 加工でナノ結晶粒化し、高密度の結晶粒界を導入し、水素吸蔵・放出温度の低温化 ($100^\circ C$ 以下) と、吸脱反応の高速化を目指す。高分解能電子顕微鏡法を用いて、結晶粒径分布、粒角度、粒界構造を調べ、ナノ結晶粒組織が水素吸脱特性に及ぼす影響を明らかにする。

3. 研究の方法

Mg_2Ni に HPT 加工を 6 GPa のもと室温で施し、大量ひずみを導入し、水素圧力組成等温測定装置(PCI)にて水素吸脱特性を評価した。比較のために、HPT 加工を施していない焼鈍材や HPT 加工後に焼鈍を施した試料においても同様の測定を行った。組織観察や構造解析には X 線回折、走査電子顕微鏡、透過電子顕微鏡を用い、水素吸脱特性との相関を調べた。また、 Mg_2Ni 以外に Mg_2Ti や $MgZr$ の化合物にも HPT 加工を行って水素吸脱特性を評価した。本研究では、さらに水素化し易い元素と水素放出を速める元素を適宜混合し水素結合エネルギーが全体でゼロになる状態にする、いわゆる Binding Energy Engineering のもとに研究を進めた。代表的な組成として Mg_4NiPd と Mg_4NiSn を選択し、HPT 加工を行って水素吸脱特性を調べた。

4. 研究成果

HPT 試料では結晶粒はナノレベルに微細化し $423 K$ の温度でも 3.3wt% の水素を初期活性化なしで吸蔵した。結晶粒界は水素の高速移動に有効であることが分かった(Fig.1)。HPT 加工後に焼鈍した試料では結晶粒がミクロンレベルに粗大化するにもかかわらず、HPT 試料と同様に水素の吸収が起こった。高

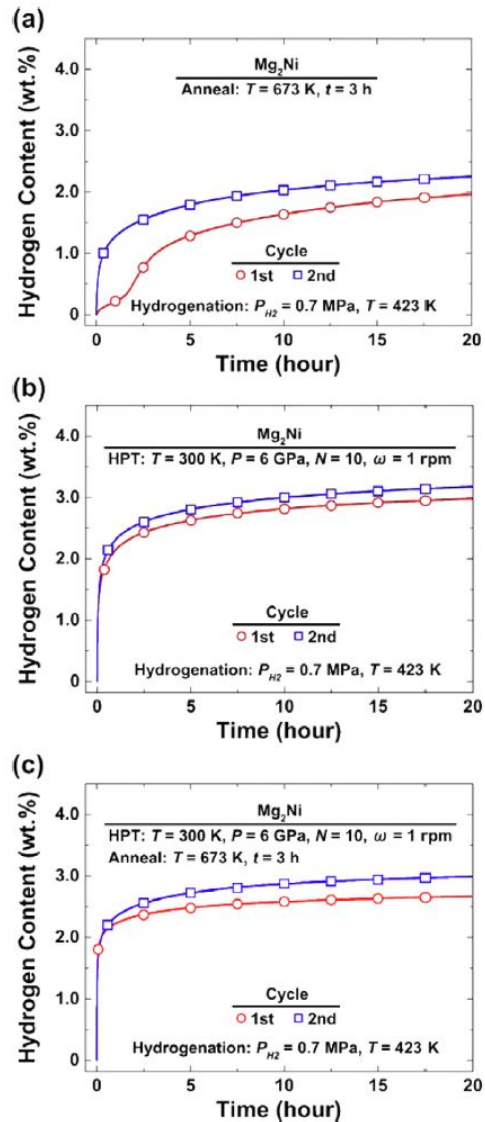


Fig.1 Variation of hydrogen content against hydrogenation time at 423 K under hydrogen pressure of 0.7 MPa for samples after (a) annealing at 673 K, (b) HPT processing for 10 turns at room temperature and (c) HPT processing for 10 turns at room temperature followed by annealing at 673 K

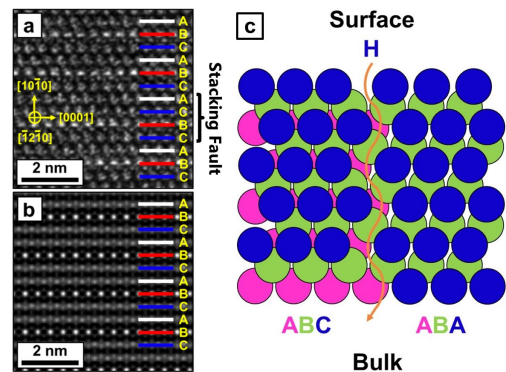


Fig.2 (a) Formation of stacking faults by HPT processing followed by annealing compared with (b) ideal stacking in Mg_2Ni , where (a) is TEM image and (b) is simulated TEM image. (c) Schematic illustration on effect of stacking faults on hydrogen transport and enhancement of kinetics

分解能電子顕微鏡観察によれば、積層欠陥が多数生じていて、水素の高速拡散経路になったものと判断した(Fig.2)。

Mg₂Ni 以外に、Mg₂Ti や Mg₂Zr の化合物も HPT 加工を行い結晶粒がナノ化することを確認した。特に Mg₂Zr は室温で吸蔵速度が速くなることを確認した(Fig.3)。

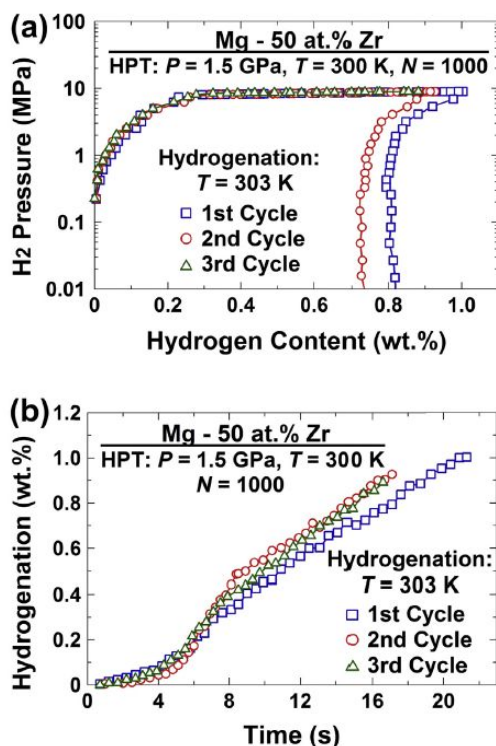


Fig.3 (a) PCI results and (b) corresponding hydrogenation kinetic plots for sample processed by HPT for N = 1000 turns.

水素化し易い元素と水素放出を速める元素を適宜混合し水素結合エネルギーが全体でゼロになる状態にする、いわゆる Binding Energy Engineering のもとに研究を進めた。代表的な組成として Mg₄NiPd と Mg₄NiSn を選択し、HPT 加工で多量の格子欠陥を導入し原子オーダーでの混合を図った。X 線回折、走査電子顕微鏡、透過電子顕微鏡を用い、前者では bcc 構造に変態し、後者ではアモロファス構造に変化することを観察した。また、それぞれにおいて水素吸脱特性を評価し、Mg₄NiPd では 1.3%の水素が、Mg₄NiSn では 0.4%の水素が吸蔵できることを確認した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 13 件)

1. H. Iwaoka, M. Arita, Z. Horita Philosophical Magazine Letters, 97, 158-168, (2017). "Hydrogen Diffusion in Ultrafine-Grained Iron"

2. H. Razavi-Khosroshahi, K. Edalati, M. Hirayama, H. Emami, M. Arita, M. Yamauchi, S. Ida, T. Ishihara, E. Akiba, Z. Horita, M. Fuji, ACS Catalysis, 4, 5103-5107, (2016). "Visible-Light-Driven Photocatalytic Hydrogen Generation on Nanosized TiO₂-II Stabilized by High-Pressure Torsion"
3. H. Razavi-Khosroshahi, K. Edalati, M. Arita, Z. Horita, M. Fuji: Scripta Materialia, 124, 59-62, (2016). "Plastic Strain and Grain Size Effect on Phase Transformations in TiO₂ Ceramics Processed by high-pressure Torsion"
4. Y. Takizawa, T. Masuda, K. Fujimitsu, T. Kajita, K. Watanabe, M. Yumoto, Y. Otagiri, Z. Horita, Metallurgical and Materials Transactions A, 47, 4669-4681, (2016). "Scaling up of High-Pressure Sliding (HPS) for Grain Refinement and Superplasticity"
5. K. Edalati, M. Matsuo, H. Emami, S. Itano, A. Alhamid, A. Staykov, D. J. Smith, S. Orimo, E. Akiba, Z. Horita, Scripta Materialia, 124, 108-111, (2016). "Impact of severe plastic deformation on microstructure and hydrogen storage of titanium-iron-manganese intermetallics"
6. K. Edalati, H. Shao, H. Emami, H. Iwaoka, E. Akiba, Z. Horita, International Journal of Hydrogen Energy, 41, 8917-8924, (2016). "Activation of titanium-vanadium alloy for hydrogen storage by introduction of nanograins and edge dislocations using high-pressure torsion"
7. F. Zhang, R. Yonemoto, M. Arita, Z. Horita, Journal of Materials Research, 31, 775-782, (2016). "Hydrogen generation from pure water using Al-Sn powders consolidated through high-pressure torsion"
8. R.Z. Valiev, Y. Estrin, Z. Horita, T.G. Langdon, M.J. Zehetbauer, Y.T. Zhu, JOM, 68, 1216-1226, (2016). "Producing Bulk Ultrafine-Grained Materials by Severe Plastic Deformation: Ten Years Later"
9. H. Emami, K. Edalati, A. Staykov, T. Hongo, H. Iwaoka, Z. Horita, E. Akiba, Royal Society of Chemistry (RCS) Advances, 6, 11665-11674, (2016). "Solid-state reactions and hydrogen storage in magnesium mixed with various elements by high-pressure torsion: experiments and first-principles calculations"
10. R.Z. Valiev, Y. Estrin, Z. Horita, T.G. Langdon, M.J. Zehetbauer and Y.T. Zhu, Material Research Letters, 4, 1-21, (2016) "Fundamentals of Superior Properties in Bulk NanoSPD Materials"
11. K. Edalati, H. Emami, A. Staykov, D. J. Smith, E. Akiba, Z. Horita, Acta Materialia, 99, 150-156, (2015). "Formation of Metastable Phases in Magnesium-Titanium System by High-Pressure Torsion and Their

- Hydrogen Storage Performance”
12. T. Hongo, K. Edalati, M. Arita, J. Matsuda, E. Akiba, Z. Horita, *Acta Materialia*, 92, 46-54, (2015). “Significance of Grain Boundaries and Stacking Faults on Hydrogen Storage Properties of Mg₂Ni Intermetallics Processed by High-Pressure Torsion”
 13. K. Edalati, H. Emami, Y. Ikeda, H. Iwaoka, Isao Tanaka, E. Akiba, Z. Horita, *Acta Materialia*, 108, 293-303, (2015). “New Nanostructured Phases with Reversible Hydrogen Storage Capability in Immiscible Magnesium-Zirconium System Produced by High-Pressure Torsion”.

[学会発表](計 19 件)

1. Zenji Horita, “Upsizing of Severe Plastic Deformation Process under High Pressure”, 7th Latin American Conference on Metastable and Nanostructured Materials (NANOMAT 2017), Brotas, SP, Brazil. 2017.3.19-22. **【Plenary Lecture】**
2. 堀田善治, 「巨大ひずみ加工による多機能性合金の開発」, 公益社団法人 日本金属学会 2017年春期(第160回)講演大会 超微細粒材料(バルクナノメタル) 首都大学東京南大沢キャンパス A 会場. 2017.3.17. **【増本量賞受賞講演】**
3. Yoichi Takizawa, Takahiro Masuda, Kazushige Fujimitsu, Takahiro Kajita, Kyohei Watanabe, Manabu Yumoto, Yoshiharu Odagiri, Zenji Horita, “Severe Plastic Deformation under High Pressure: Scaling-up of high-pressure sliding for grain refinement and enhanced mechanical properties”, Engineering Mechanics Institute Conference (2016EMI-IC), Metz, France. 2016.10.25-27. **【Keynote Lecture】**
4. Zenji Horita, “Production of high-performance hydrogen storage materials using process of severe plastic deformation under high pressure” 9th NATIONAL SEMINAR OF METALLURGY AND MATERIALS (SENAMM IX), Center of Excellence (CoE) Building, Faculty of Engineering, University of Sultan Ageng Tirtayasa, Jl. Jend, Sudirman Km 3, Cilegon, Banten, Indonesia. 2016.10.11. **【Plenary Lecture】**
5. 堀田善治, 「巨大ひずみ加工による材料改質と高性能化に関する研究」公益社団法人 日本金属学会 2016年秋期(第159回)講演大会 超微細粒材料(バルクナノメタル) 大阪大学豊中キャンパス C会場. 2016.9.23 **【村上記念賞受賞講演】**
6. Hideaki Iwaoka, Makoto Arita, Zenji Horita, “Role of Grain Boundary for Hydrogen Diffusion in FCC-Pd and BCC-Fe”, 2016 International Hydrogen Conference, Materials Performance in Hydrogen Environments, Grand Teton Lodge, Moran, WY, USA. 2016.9.11-14.
7. 堀田善治, 「巨大ひずみ加工を利用した材料組織制御と高機能化」, SPring-8 シンポジウム 2016、関西学院大学 神戸三田キャンパス VI号館 101 教室. 2016.8.29. **【紫綬褒章受章記念講演】**
8. Kaveh EDALATI, Motoaki MATSUO, Hoda EMAMI, Shota ITANO, Ali ALHAMIDI, Aleksandar STAYKOV, David J. SMITH, Shin-ichi ORIMO, Etsuo AKIBA, Zenji HORITA, “Hydrogen storage performance of TiFe-based compounds processed by HPT”, The 9th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM-9), Kyoto International Conference Center, Kyoto, Japan. 2016.8.1-5.
9. Takahiro Masuda, Zenji Horita, “Scaling up of high-pressure torsion and production of superplastic Mg alloys”, The 9th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM-9), Kyoto International Conference Center, Kyoto, Japan. 2016.8.1-5.
10. Zenji Horita, “Severe plastic deformation under high pressure for enhanced mechanical and functional properties” 2016 Nanomaterials Workshop, The Third Seminar Hall, Conference Center, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing, China. June 6-8, 2016. **【Keynote Lecture】**
11. Zenji Horita, “Hydrogen storage materials for energy saving and low CO₂ emission: microstructural refinement by HPT for high performance”, International Symposium, Energies marines: dégradation des matériaux et stockage, Caen, France, May 12, 2016 **【Invited Lecture】**
12. Kaveh Edalati, Motoaki Matsuo, Hoda Emami, Ali Alhamidi, Aleksandar Staykov, David J. Smith, Shin-ichi Orimo, Etsuo Akiba, Zenji Horita, “Influence of HPT on Hydrogen Storage Performance of TiFe-Mn Compounds”, 日本金属学会 2016年春期(第158回)講演大会 東京理科大学 葛飾キャンパス, 2016. 3.23-25.
13. 植弘量子, Kaveh Edalati, Hoda Emami, 李海文, 有田誠, 秋葉悦男, 堀田善治, “Development of New Mg₄NiPd Hydrogen Storage Materials Using High-Pressure Torsion Method”, 日本

- 金属学会 2016 年春期(第 158 回)講演大会, 東京理科大学 葛飾キャンパス. 2016. 3.23-25
14. 堀田善治, 巨大ひずみ加工による 材料の高性能化 第 48 回材料研究会研究発表会, 富山大学工学部 大会議室 2016.2.9. 【招待講演】
15. Kaveh Edalati, Aleksandar Staykov, David J.Smith, Etsuo Akiba, Zenji Horita. "Potential of Metastable Mg-Ti Phases Produced by HPT for Hydrogen Storage" 2015 Fall Annual (157th) Meeting, JIM Kyushu University Ito Campus. 2015. 9.16-18
16. 堀田善治, "巨大ひずみ加工を利用した水素貯蔵特性の向上", 日本金属学会 2015 年秋期講演大会. 九州大学伊都キャンパス 2015. 9.16-18 【基調講演】
17. Zenji Horita, "Severe plastic deformation under high pressure for enhanced performance of bulk nanomaterials: Introduction of International Research Center", International Workshop of Giant Straining Process for Advanced Materials in 2015 (GSAM2015), Dai-hakata Bldg. Room 1204, Fukuoka, Japan. 2015.9. 3-6. 【Keynote Lecture】
18. Zenji Horita, "Developing High-Performance Structural and Functional Materials Using Severe Plastic Deformation under High Pressure" International Materials Research Congress (IMRC), Cancun, Mexico, 2015.8.16-20. 【Plenary Lecture】
19. Kaveh Edalati, Hoda Emami, Aleksander Staykov, David J Smith, 秋葉 悦男, 堀田善治, "Production of Mg-Ti alloys by HPT for hydrogen storage" 日本金属学会九州支部・日本鉄鋼協会九州支部・軽金属学会九州支部・北九州市 共催 平成 27 年度合同学術講演会、北九州国際会議場 2015. 6. 6

〔図書〕(計 2 件)

1. Proceedings of the International Workshop on Giant Straining Process for Advanced Materials (GSAM2016), "Promoting Functionality by Severe Plastic Deformation : Significance of Lattice Defects and Phase Transformation" (ISBN978-4-944005-22-2) Edited by Kaveh Edalati, Yoshifumi Ikoma and Zenji Horita IRC-GSAM Press, Fukuoka (2016)
2. Proceedings of the International Workshop on Giant Straining Process for Advanced Materials (GSAM2015) "Exploring SPD Potential: Innovative Approach for

Production of High-Performance Materials" (ISBN978-4-944005-18-5) Edited by Kaveh Edalati, Yoshifumi Ikoma and Zenji Horita IRC-GSAM Press, Fukuoka (2015)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 2 件)

1. 名称: 相当ひずみ付与材料の作製方法
発明者: 小田切吉治、瀧沢陽一、湯本学、堀田善治
権利者: 長野鍛工株式会社、堀田善治
番号: 特願 2016-26442
出願年月日: 平成 28 年 2 月 15 日
国内外の別: 国内

2. 名称: 相当ひずみ付与装置
発明者: 小田切吉治、瀧沢陽一、湯本学、堀田善治
権利者: 長野鍛工株式会社、堀田善治
番号: 特願 2016-26443
出願年月日: 平成 28 年 2 月 15 日
国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ

<http://zaiko6.zaiko.kyushu-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

堀田善治 (HORITA, Zenji)

九州大学・工学研究院・教授

研究者番号: 20173643