

令和元年6月21日現在

機関番号：34416

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14837

研究課題名(和文) 高速作動-高容量Mg水素貯蔵材料を目指した内包MgH₂生成機構の解明研究課題名(英文) Microstructural research of internal MgH₂ in Mg for rapid response and high capacity Mg base hydrogen storage materials

研究代表者

近藤 亮太 (Kondo, Ryota)

関西大学・化学生命工学部・准教授

研究者番号：60709088

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：高速作動-高容量のMg系水素貯蔵材料の開発をすべく、表面処理やMg結晶粒径、水素化条件が及ぼすMg水素化物の組織への影響を明らかにした。また、表面処理の際にTi系合金に着目し、Ti系合金において微量の触媒金属添加でも効果的に触媒能を発揮することを明らかにした。Mgにおいて、水素化反応は表面だけでなく、内部でのMgH₂生成も可能であることが示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

Mgは理論的には高容量水素貯蔵密度を有しながらも、実容量を理論容量まで到達させるには、Mg粉末の微粉化や高ひずみの導入、触媒添加など様々な処理が必要となる。本研究結果により、Mgの水素化過程は表層のみならず内部からも水素化可能であることを示し、ハンドリングの良い水素貯蔵材料開発に資する結果が得られた。特にTi系合金で触媒能を発現することが可能であることが示され、材料の高機能化の一助となると期待される。

研究成果の概要(英文)：This study revealed relationship between microstructure of MgH₂ and surface treatment, hydrogenation condition, catalyst, and grain boundary of Mg. Ti-based alloys possessed catalytic effect and the effects were investigated with chemical reactions.

研究分野：金属水素化物、触媒

キーワード：MgH₂ Ti合金 水素化物 触媒

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

Mg は資源的な偏在が無く、豊富に存在し、比較的安価に水素化物(MgH₂)を形成するため、魅力的な水素貯蔵材料である。理論容量は 7.8mass%、作動温度は 300°Cと容量-作動温度バランスが優れた材料である(例えば、LiBH₄ 系では 13.5mass%であるが、作動温度に 500°C要し、放出速度も遅い。LaNi₅ などは室温付近で作動可能だが、容量が 1.4mass%と低く、価格も高い)。また、MgH₂ は水素貯蔵材料としての用途のみならず、Li イオン電池の負極材料としても、注目されておりグラファイト負極に比べ、約 4 倍の容量増加が見込まれている。最近では、MgH₂ の脱水素化、水素化過程に着目して研究が進められている。そこで、高速作動かつ高容量 Mg 水素貯蔵材料を開発すべく、Mg 系積層体、Ti 合金系触媒、Mg の効果的な水素化法の確立の 3 本柱で研究を進めている。MgH₂ の問題点は、理論容量 7.8mass%と高重量水素密度を有しながらも、実際に Mg 粉末から MgH₂ 粉末を得ようとしても理論容量には到達せず、それよりも低い濃度で反応が停止してしまうことにある。これらの解決策として、従来から粉末のナノサイズ化、触媒添加が図られてきていた。

本研究実施者はそれらの組織的因果関係を明らかにすることを目的に、バルク状 Mg(8x5x3mm³)を水素化したところ、表層に形成する MgH₂ だけでなく(以下、MgH₂(sur)と呼称する)、残留した Mg 金属内部にも MgH₂ が生成することを発見し(MgH₂(int))、これらの生成機構を明らかにすることを目的に研究を進めた。MgH₂(int)の生成機構を明らかにすることで、比較的粒度の粗い Mg 粉末を用いても高水素重量密度を示し、ハンドリングの良い水素貯蔵材料が開発される。触媒添加に関しては、Mg 表面は H₂ に対し活性が低いため、遷移金属やその酸化物が添加された報告が多数ある。遷移金属の中でも Ti や Fe は安価かつ合金設計による新たな触媒能の発現、Mg と化合物を形成しないため、水素化-脱水素化時であっても Mg の粒子径を保つ作用が期待される。これらの背景から、高速作動かつ高容量を示す Mg 系水素貯蔵材料を開発するには、材料表面および内面双方からのアプローチで内包 MgH₂ 生成メカニズムを明らかにすることが重要であると考えた。

2. 研究の目的

実施者らは Mg を水素化した際に発現する、表層の MgH₂(sur)と残留した Mg 内部に生成する MgH₂(int)の生成に及ぼす影響を明らかにし、特に内包された MgH₂(int)の生成機構を明らかにすることを目的とした。これまでの研究成果から、Mg や Mg-Al-Zn(AZ)合金を水素化した際、MgH₂(int)の生成には、次のような結果が得られたことを報告してきた。表層を研磨せずに水素雰囲気中で水素化処理を施したとしても、表層においても内部においても MgH₂ の生成はほとんど認められない。一方、表面を高純度の Ar 雰囲気中で満たしたグローブボックス中で研磨した上程で水素化処理を施すと、MgH₂(sur)、(int)共に生成する。表面にブリネル硬さ試験機を用いて圧痕を打ち込み、その直下を観察すると粗大な MgH₂(int)の生成が認められた。Ti に Pd や Pt を微量添加した場合、触媒としての機能があることが示唆された。これらの結果から、MgH₂(int)の生成には Mg の欠陥、結晶粒界や析出物、表面の触媒が影響していることが示唆された。そのため、本研究では Mg 結晶粒界が及ぼす MgH₂(int)生成への影響、Ti に Pd を微量添加した合金の触媒能を明らかにすることを目的とした。また、MgH₂(sur)と MgH₂(int)の成長過程を注意深く観察したところ、試料表面全てが MgH₂(sur)で覆われると MgH₂(int)の成長も止まることがわかった。MgH₂(sur)や MgH₂(int)の生成・成長速度は反応のギブズエネルギー変化($\Delta_r G$)の大小によって変化することが予測されたため、 $\Delta_r G$ が及ぼす MgH₂(int)生成・成長への影響を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

純 Mg (99.9%) を試料寸法: 5h x 8l x 6t mm の板状に切り出したものを原料として使用した。熱間圧延(温度: 723 K, 圧下率 30%, 圧延回数: 2 回)により Mg の結晶粒径の微細化を行った。その後焼試料を耐熱ガラス容器に挿入し、Ar 雰囲気中で温度: 723 K にて焼鈍した。焼鈍時間により Mg の結晶粒径の制御を行った。最終的に試料の形状を 5h x 8l x 2.5t mm に整えた。水素化後の組織を観察するため、温度 T=673 K で水素圧力 P=4.0 MPa、処理時間 t=64.8 ks にて水素化処理を行った。水素化後の試料は lt 面に平行に約 2.5 mm で切出し、断面の組織観察には光学顕微鏡、構成相は X 線回折装置を用いて評価した。

試料は板状の純 Mg 鋳造材および AZ31, 61, 91 合金の熱間圧延材を用いた。マイクロカッターを用いて試料を 5mm x 8 mm x 3mm³ に切り出した。試料は切り出した後、ガラス管に Ar とともに封入後、焼鈍を行った(温度: 723 K, 保持時: 32.4 ks)、T= 653 K を一定で水素圧力 P_{H₂}:2.70 MPa ($\Delta_r G$:-4.15 kJmol⁻¹), P_{H₂}:4.00 MPa ($\Delta_r G$:-6.23 kJmol⁻¹), P_{H₂}:5.87 MPa ($\Delta_r G$:-8.31 kJmol⁻¹)に制御し、反応ギブズエネルギー $\Delta_r G$ を制御した。水素化処理は、それぞれの条件で 10.8, 64.8, 259.2 ks 保持した。水素化後断面観察のために lt 面に平行に約 2.5 mm 切り出し、研磨を行い水素化物の観察には光学顕微鏡(OM)を用いて行った。構成相は X 線回折装置を用いて評価した。

Ti-Pd 合金の触媒能の評価には、Pd 触媒で反応が進行する鈴木-宮浦クロスカップリング反応を用いて実施した。合金全体に 0.2mol%の Pd を含んだ Ti-Pd 合金を用意し、ヨードベンゼン 0.5mmol またはプロモベンゼン 0.25mmol、フェニルボロン酸 0.75mmol、炭酸カリウム 1mmol、メタノール 2ml を加え、アルゴン雰囲気の下、120、24 時間の条件で反応をみた。

4. 研究成果

水素化後の組織を観察すると、Mg の結晶粒径が小さくなるほど、MgH₂(int)の粒径は減少、生成数は増加、MgH₂(sur)の厚さは低下、MgH₂(sur)の粒とみなせる数が増加した。MgH₂(sur)は Mg の粒界が増えることにより、MgH₂の核生成サイトが増加し、MgH₂の結晶粒のハードインピンジメントが早期に起る。そのため、試料表面が MgH₂(sur)で早期に覆われ、H の供給が停止し、薄い MgH₂(sur)を形成したものと考えられる。MgH₂(int)も同様に、Mg 結晶粒界の増加によって核生成サイトが増加し、その生成数が増加したものと考えられた。MgH₂(int)の粒径が結晶粒径の減少と共に低下した理由に関しても、MgH₂(sur)の成長と同様に、H の供給が停止したことで MgH₂(int)の成長が早期に止まったことによると説明された。

温度一定(653 K)で水素圧力により $|\Delta_r G|$ を制御した際の水素化後の MgH₂(int)の組織は Mg, AZ 合金いずれにおいても水素化処理時間の増加とともに MgH₂(int)の粒径が増大する傾向があった。また $|\Delta_r G|$ が小さいほど MgH₂(int)が大きくなる傾向が確認された。AZ31, 61, 91 の $|\Delta_r G|=4.14\text{kJmol}^{-1}$ 以外の試料においては水素化処理時間 64.8 ks を境に MgH₂(int)の成長が穏やかになっていた。MgH₂(int)の成長が穏やかになっている時間と試料表面が MgH₂(sur)で覆われる時間がほぼ一致する結果となった。 $|\Delta_r G|$ が小さいほど MgH₂(sur)の平均厚さと MgH₂(int)の平均粒径が大きくなった。

$|\Delta_r G|=-4.15\text{kJmol}^{-1}$ での MgH₂(int)は 259.2 ks まで成長し続けたが、 $|\Delta_r G|=-6.23\text{kJmol}^{-1}$, -8.31kJmol^{-1} では水素化処理時間 64.8 ks を境に MgH₂(int)の成長は穏やかになった。試料表面が MgH₂(sur)で覆われる時間に注目すると、MgH₂(int)の成長が穏やかになる時間とほぼ一致した。このことから、 $|\Delta_r G|$ が小さいほど MgH₂(int)の平均粒径が大きくなった理由は、MgH₂(sur)で試料表面が被覆されるまでの時間が長くなることによって、MgH₂(int)へ供給される H の量が増加したためであると考えられる。また、MgH₂(sur)も同様の理由で $|\Delta_r G|$ が小さいほど、厚くなったものと考えられる。このような現象は、H の拡散速度が Mg(拡散係数 $D=7.0 \times 10^{-11}\text{m}^2\text{s}^{-1}$ (300 K)よりも MgH₂(拡散係数 $D=1.1 \times 10^{-20}\text{m}^2\text{s}^{-1}$ (305 K)の方が数桁オーダーで低いことに起因し、同様に MgH₂(int)の生成、成長を調べた結果と一致した。

これより $|\Delta_r G|$ が大きい時すなわち水素分圧が高い時、Mg の表層は早期に MgH₂(sur)で覆われ MgH₂(int)の生成及び成長が抑制されてしまう。一方 $|\Delta_r G|$ が小さい時すなわち水素分圧が低い時、MgH₂(sur)が Mg の表層を完全に覆うまでの時間が長くなり、その結果 MgH₂(int)の粒径は $|\Delta_r G|$ が大きい時と比べると大きくなった。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計6件)

Takahashi Yuya, Kondo Ryota, Utsunomiya Masayoshi, Suzuki Takeyuki, Takeshita Hiroyuki T., Obora Yasushi, "Ti-Pd Alloys as Heterogeneous Catalysts for the Hydrogen Autotransfer Reaction and Catalytic Improvement by Hydrogenation Effects" ChemCatChem, 11(2019)2432. (査読あり)

Azuma Ryusei, Takahashi Yuya, Kondo Ryota, Suzuki Takeyuki, Takeshita Hiroyuki T., Obora Yasushi, "Bulk Ti-Pd Alloys as Easily Recyclable and Preactivation-Free Heterogeneous Catalysts for Cross-Coupling Reactions" Bulletin of the Chemical Society of Japan, 92 (2019) 710. (査読あり)

Tanaka Koji, Kondo Ryota, Takeshita Hiroyuki T., "Competitive Reactions and Formation Mechanism of Microstructures in Mg/Cu Super-Laminate Composites during Initial Hydrogenation" Materials Science Forum, 941(2018)1927. (査読あり)

Kondo Ryota, Nakamichi Seiya, Azuma Ryusei, Takahashi Yuya, Obora Yasushi, Takeshita T. Hiroyuki, "Surface Properties of Air-Exposed -Ti-Pd Alloys via XPS and Cross-Coupling Reaction" MATERIALS TRANSACTIONS, 59 (2018) 1911. (査読あり)

Tanaka K, Nishino D, Kondo R, Takeshita HT, "Relationship between initial hydrogen absorption properties and microstructures of Mg/Cu super-laminate composites with different accumulative roll bonding cycles" IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 375 (2018) 012032. (査読あり)

Azuma Ryusei, Nakamichi Seiya, Kimura Jungo, Yano Hiroki, Kawasaki Hideya, Suzuki Takeyuki, Kondo Ryota, Kanda Yasuharu, Shimizu Ken-ichi, Kato Kazuo, Obora Yasushi, "Solution Synthesis of N,N-Dimethylformamide-Stabilized Iron-Oxide Nanoparticles as an Efficient and Recyclable Catalyst for Alkene Hydrosilylation" ChemCatChem, 10 (2018) 2378. (査読あり)

[学会発表](計17件)

近藤亮太, 竹下博之、高実水素容量 Mg/Fe 超積層体作製のための Fe めっき条件の検討、公益社団法人日本金属学会 2019 年春期講演大会(2019)。

田中 孝治, 近藤 亮太, 竹下 博之、積層型水素吸蔵合金の初期活性化時の組織形成過程における異相界面の役割、公益社団法人日本金属学会 2019 年春期講演大会(2019)。

明貝 佳洋, 近藤 亮太, 竹下 博之、H₂O₂ 浸漬した Ti-xmol%Pt 合金(x = 0-1.0)の Ti 溶出量と水素化特性との関係、公益社団法人日本金属学会 2019 年春期講演大会(2019)。

津守 俊彰, 近藤 亮太, 竹下 博之、Mg/Mg 層間への Fe 層の形成が Mg の水素化に及ぼす影響、公益社団法人日本金属学会 2019 年春期講演大会(2019)。

明貝 佳洋, 近藤 亮太, 竹下 博之, 七原 大樹、Ti-Pd 合金の H₂O₂ 浸漬と水素吸蔵への影響、材料物性工学談話会(2019)。

近藤亮太, 竹下博之、反応ギブズエネルギーとバルク状 Mg 中に生成する MgH₂ との関係、第 5 回「公益社団法人日本金属学会研究会 水素化物に関わる次世代学術・応用展開研究会」(2018)。

明貝 佳洋, 近藤 亮太, 竹下 博之, 七原 大樹、Ti-Pd 合金の H₂O₂ 浸漬による水素化特性への影響、第 5 回「公益社団法人日本金属学会研究会 水素化物に関わる次世代学術・応用展開研究会」(2018)。

Ryota Kondo, Hiroyuki T. Takeshita, Effect of $\Delta_r G$ for microstructure of hydrogenated Mg plate、The 16th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems (MH2018)(2018)。

近藤亮太, 竹下博之、水素化したプレート状 Mg の組織に及ぼす水素分圧の影響、公益社団法人日本金属学会 2018 年秋期講演大会(2018)。

明貝 佳洋, 近藤 亮太, 竹下 博之, 水垣 欽奈、水素化前後の Ti-xPt 合金(x=0-1.0)の H₂O₂ 浸漬による表面性状への影響、公益社団法人日本金属学会 2018 年秋期講演大会(2018)。

明貝佳洋, 近藤亮太, 竹下博之、H₂O₂ 浸漬による Ti-xPt(x = 0~1.0)表面性状への影響、第 13 回水素若手研究会(2018)。

Ryota Kondo, Hiroyuki T. Takeshita, Effect of grain size for microstructure of hydrogenated Mg plate、The 2nd International Symposium on Fuels and Energy(2018)。

高橋佑弥, 近藤亮太, 大洞康嗣, 鈴木健之、Ti Pd 合金触媒を用いた水素移動反応による C N 結合形成、日本化学会春季年会(2018)。

田中孝治, 近藤亮太, 竹下博之、繰り返し圧延法により作製されたナノ積層構造を有する水素吸蔵合金の創製とその特徴、公益社団法人日本金属学会 2018 年春期講演大会(2018)。

近藤亮太, 高橋里奈子, 竹下博之、高水素容量を目指した Mg/Fe 超積層体開発のための要素技術、公益社団法人日本金属学会 2018 年春期講演大会(2018)。

山本 展章, 近藤 亮太, 田中 孝治, 竹下 博之、Mg/(Mg または AZ 合金)拡散対の水素化処理時間が及ぼす内部の MgH₂ 成長への影響、日本金属学会 2017 年秋期講演大会(2017)。

Ryota kondo, Hiroyuki T. Takeshita, Surface properties and catalytic property of Ti-Pt alloys、5th Nano Today Conference(2017)。

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称：表面被覆した水素吸蔵合金水素化物含有複合体、その製造方法および使用

発明者：近藤亮太、大洞康嗣、竹下博之、高橋裕也

権利者：近藤亮太、大洞康嗣、竹下博之、高橋裕也

種類：特許

番号：特願 2018-087502

出願年：2018

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://mhes.chemmater.kansai-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(2)研究協力者

研究協力者氏名：竹下 博之

ローマ字氏名：TAKESHITA, Hiroyuki

研究協力者氏名：大洞 康嗣

ローマ字氏名：OBORA, Yasushi

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。