

令和 3 年 6 月 24 日現在

機関番号：34416

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15278

研究課題名(和文)バルク状Mgに生成する特異的内包MgH<sub>2</sub>生成メカニズムの解明研究課題名(英文)Study of MgH<sub>2</sub> in bulk Mg formation mechanism

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) 4,799,300円

研究成果の概要(和文)：Mgは7.6mass%と高い水素吸蔵量を示すが、その反応速度が遅く、触媒の添加やサブミクロン化による改善が提案されてきた。Mgの水素化組織を注意深く観察すると、バルク状のMg内部には表層で生成したMgH<sub>2</sub>(sur)に加えて未反応のMg内部でもMgH<sub>2</sub>(int)が生成することがわかった。このMgH<sub>2</sub>(int)の成長は反応場となるMg母相に影響し、核生成頻度は水素の供給量と欠陥が影響することが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水素ガス-Mgの気-固相反応で生成すると考えられていたMgH<sub>2</sub>は、Mg中へ固溶した水素とMgの固-固相反応によってもMgH<sub>2</sub>が生成することが明らかとなった。多くの場合の反応は気液、固液界面を議論とするため、気相や液相の圧力を無視するケースが多いが、固相内反応で反応が進むため、反応場となるMgの影響が議論されることになる。固相内での濡れを考える必要があり、界面反応の新たな分析に役立つものと期待される。

研究成果の概要(英文)：Mg shows a high hydrogen storage amount of 7.6 mass%, however formation rate of MgH<sub>2</sub> is very slow. Conventional approaches were proposed such as adding a catalyst or sub-micronization of Mg powder. Careful observation of the hydrogenated microstructure of Mg revealed that in addition to MgH<sub>2</sub> (sur) produced on the surface layer, MgH<sub>2</sub> (int) was also produced inside unreacted Mg. It was found that the growth of this MgH<sub>2</sub> (int) affected the Mg matrix, and the nucleation frequency was affected by the hydrogen supply and defects.

研究分野：水素貯蔵材料

キーワード：Mg 水素 化学反応 触媒

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 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( $MgH_2$ )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 7.6mass% と高いが、0.1MPa $H_2$ での作動温度は 300°C と高温を要するといった問題がある。また、Mg は水素化物を形成する条件下であっても、 $Nb_2O_5$  などの触媒を添加しなければ、水素化反応が進行しない<sup>1)</sup>。そのため、これまで機械的粉碎によるサブミクロン化や触媒添加といった手法によって水素化速度の改善が図られてきた。そこで、バルク状 Mg の水素化組織から、Mg の水素化反応のメカニズムを解決しようとしたところ、水素-Mg の気-固相反応に対し、バルク状 Mg 表面上に生成した  $MgH_2(sur)$ に加え、バルク状 Mg 内部にも  $MgH_2(int)$ が生成することを明らかにしてきた。この  $MgH_2(int)$ の成長は試料全体が  $MgH_2(sur)$ で覆われると止まること、H の拡散速度は  $MgH_2$ 中よりも Mg 中が 10 桁程度速いことから、金属 Mg 中の H が拡散することで達成されるもの推察されていた。 $MgH_2(int)$ は Al 濃度の増加と共に粒子径が大きくなるという結果が得られており、その理由は  $MgH_2(sur)$ で覆われるまでの時間が Al 濃度の増加と共に長時間側へ推移すること、生成する  $MgH_2(sur)$ の厚さが Al 濃度の増加と共に薄くなること が要因となっていた。これらの結果と H の拡散パスが金属 Mg 中であることに着目すると、純 Mg 中であっても H の拡散パスを作ることで  $MgH_2(int)$ の継続的な成長が見込める。

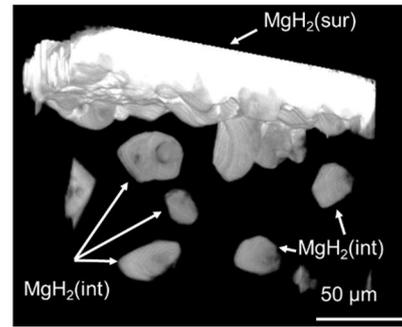


Fig. 1 バルク状 Mg を水素化した時に生成する  $MgH_2(sur)$ と  $MgH_2(int)$

### 2. 研究の目的

本研究では、 $MgH_2(int)$ の生成メカニズムを明らかにするために、異種金属元素による欠陥導入、H 供給パスの解明と局所的水素解離触媒蒸着による異方的 H 供給が及ぼす  $MgH_2(int)$ 生成起点への影響の 2 つを明らかにする。Mg から高効率に  $MgH_2$ を得るための手法を模索していたところ、水素化後に残留した Mg 内部に  $MgH_2$ が生成することを見出した。この  $MgH_2(int)$ は水素ガスや表面の  $MgH_2(sur)$ と直接界面を持たず生成するため、縁部と内部双方から水素化を実現できる可能性を秘めており、水素実容量の高容量化へ寄与する。 $MgH_2(int)$ は、Mg の結晶粒内では生成しておらず結晶粒界上で生成していることが確認されており、また Mg 中の H の拡散は結晶粒界を優先的な経路とすることが知られている。 $MgH_2(int)$ は結晶粒界上で生成するため、Mg の結晶粒径との関係性を明らかにする必要がある。結晶粒界は欠陥の一つであり、界面エネルギーを有しているため、核生成が起きやすいものと予測される。そのため、結晶粒界が核生成サイトとして優先的に働いているのではないかと推察される。そこで Mg の結晶粒径を小さくし、Mg の結晶粒界を増やすことで、 $MgH_2(int)$ の核生成・成長に影響を及ぼすことが考えられる。そこで Mg の結晶粒径が  $MgH_2(sur)$ 及び  $MgH_2(int)$ の生成・成長に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。また、異種金属間接合は Mg と AZ 合金の拡散対を作製することで界面での  $MgH_2(int)$ 生成への影響を明らかにすることができる。本研究では、Mg/(Mg or AZ)拡散対を作製し、接合界面を作製し、接合界面及び相互拡散による欠陥の導入が  $MgH_2(int)$ 生成成長へ及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。水素の供給量は Mg 表面に水素解離触媒となる Pd を蒸着することによって明らかにする。また、内部応力の影響を明らかにする目的で、Mg 中にラインコンパウンドである  $Mg_2Si$ を析出させ、水素化の評価を行った。

### 3. 研究の方法

#### 3.1 Mg 結晶粒径の影響

電気炉を用いて Mg を 723 K で 1.8 ks に加熱した。その後、熱間圧延により Mg の結晶粒径の微細化を行った。圧延条件は圧下率 30% で 1 回圧延した後、723 K で再度 0.3 ks 加熱した。その後、もう一度圧下率 30% で 1 回圧延を行った。圧延ロールは室温で、すべて大気中で行った。冷却は空冷で行った。その後、試料を研磨によって幅: 8 mm、横: 5 mm、厚さ: 2.4 mm に調整し、耐熱ガラスに挿入し、真空排気させ、ターボ分子ポンプで  $2 \times 10^{-5}$  Pa まで真空排気した。真空排気後、ステンレス容器内に 3 kPa のアルゴンガスを導入して焼鈍した。焼鈍は温度: 723 K、処理時間: 1.8 ks, 10.8 ks, 20.2 ks, 259.2 ks, 475.2 ks で行い、焼鈍時間により、結晶粒径の制御を行った。冷却は氷水にて急冷した。急冷後の試料は断面の研磨を行い、精密研磨後、硝酸: 無水メタノール=20 ml: 80 ml の溶液にて 3 s 化学研磨を施し、結晶粒界を観察できるようにした。結晶粒界の観察には光学顕微鏡を用いて観察を行った。Mg の結晶粒径を評価する際には切片法を用いて評価を行った。Mg の結晶粒径の評価を行う際、200 個以上の結晶粒を評価するようにした。

水素化処理前に、試料の酸化被膜の除去を行った。酸化被膜の除去作業はグローブボックス内で行い、この時のグローブボックス内の雰囲気は酸素濃度: 0.0ppm (< 0.1 ppm)、露点: -70 ~ -55 °C であり、雰囲気は不活性ガスであるアルゴンガスを充填した。酸化被膜は耐水性の SiC 紙(#600)で乾式研磨することにより除去した。試料を平坦に研磨するため、ステンレス製のジグを用いて試料を固定し、平行に研磨を行った。研磨した試料はステンレス製の試料管に封入し、グローブボックスから取り出した。

続いて、グローブボックスから取り出した試料管はジーベルツ型装置に接続し、接続後、ロータリーポンプを用いて試料管内を真空排気した。真空排気中、排気ラインを液体窒素で冷却してオイルの逆流を防いだ。真空排気は水素ガスによる置換を3回行い、また脱水処理として、真空雰囲気中で温度を423 Kまで加熱し、氷水で冷却する操作を3回行い、試料管内に水分が残らない状態にした。真空排気後、水素ガス(純度:7N)を試料管内に導入した。水素化条件は水素圧力:4.0 MPa、温度:673 K、処理時間:64.8 ksで行った。また、加熱は定温測定(温度:673 K)の管状炉を試料管にすばやく差し込んで加熱で行った。水素化後、管状炉を取り外し、試料管を氷水で急冷した。

### 3.2 MgとAZ合金の拡散接合

接合表面をSiC研磨紙#2000で乾式研磨し、その後硝酸メタノール(硝酸:メタノール=1:30)で30s超音波洗浄にて酸洗浄を行った。その後、無水メタノールで3次洗浄し、窒素ガスにて乾燥を行った。MgとMg, AZ31, AZ61, AZ91をステンレス製の治具を用い、h1面で加工度5%与え、変形させることにより密着させた。加熱時、ステンレス治具にMgが溶着しないよう間にMo箔を挟み込んだ。その後ステンレス容器に治具を装着したまま挿入し、ターボ分子ポンプで $2 \times 10^{-6}$  Paに真空排気を行った。真空排気後、Arガスを3 kPa導入し、723 K, 86.4 ks保持することで拡散接合を行った。冷却は空冷で行った。空冷後試料は治具から取り外した。拡散接合した試料はそれぞれ、Mg/Mg 拡散対, Mg/AZ31 拡散対, Mg/AZ61 拡散対, Mg/AZ91 拡散対と呼称する。また同様の方法でAZ31/AZ91 拡散対の作製も行った。試料の残留ひずみを除去するために、拡散接合後の試料の焼鈍を行った。試料はステンレス容器に挿入し、ターボ分子ポンプで $2 \times 10^{-6}$  Paに真空排気した。真空排気後、ステンレス容器内に3 kPaのアルゴンガスを導入して焼鈍を行った。焼鈍は温度:723 K、処理時間:32.4 ksで行った。水素化の条件は3.1と同様の手順で行った。

### 3.3 Pd蒸着させたMg

$5^w \text{ mm} \times 8^l \text{ mm} \times 3^t \text{ mm}$ に切り出した板状の純Mg(99.9%)をAr雰囲気下で全面研磨して酸化皮膜を除去した後、スパッタ蒸着装置を用い、Ar雰囲気、圧力4~5 Pa、蒸着電流10 mAの条件で試料のwl面にPt, Pdを蒸着した試料を用意した。酸化被膜を除去した純Mg、Pt蒸着したMg、Pd蒸着したMgをそれぞれ水素化処理した。処理条件は温度673 K、導入水素圧力4.0 MPa、処理時間10.8 ks、21.6 ks、64.8 ksとした。水素化後、試料をlt面に平行に約2.5 mmまで研磨し、光学顕微鏡(OM)を用いて断面観察を行った。

### 3.4 Mg<sub>2</sub>Siを析出させたMg

Mg-Si合金の原料として純Mg(純度99%)のインゴット及びMg<sub>2</sub>Si(純度99%)の塊状を使用した。純Mgはマイクロカッターで切り出し、Mg<sub>2</sub>Siは超硬乳鉢で粉末にした。目標組成となるように秤量し、Ar雰囲気(0.1 MPa)でステンレス鋼管(SUS430)内に封入した。Mg-Si合金は電気炉で1373 Kまで昇温後3.6 ks保持し炉冷することで作製した。作製したMg-Si合金を角柱状 $5^w \times 8^l \times 3^h \text{ mm}$ に切り出し、酸化皮膜の除去をした。酸化被膜の除去はArガス循環型グローブボックス(酸素濃度0.1 ppm未滿、露点210~223 K)内で6面すべて乾式研磨し、速やかにステンレス鋼製の反応容器内に封入した。反応容器内を大気に曝すことなくジーベルツ型装置に取り付けた。水素化条件はPH<sub>2</sub>=4.0 MPa、T=673 K、t=10.8 ksで行った。昇温時は昇温時間を短時間にすためと再現よく実験するため、電気炉を673 Kにしてから試料管を昇温した水素化後は試料管を氷水で急冷し、取り出した。

## 4. 研究成果

### 4.1 Mg結晶粒径の影響

熱間圧延によりMgの結晶粒径が微細化していることが確認できた。また、焼鈍時間が延びるにつれ、結晶粒の成長が確認できた。焼鈍時間の対数とMgの結晶粒径の対数の関係からほぼ直線であることからMgの結晶粒径の成長は時間に対し、対数関数的に成長していることがわかった。MgH<sub>2</sub>(int)は結晶粒界上に生成していた。しかしにMgH<sub>2</sub>(int)が連なって生成している粒界とMgH<sub>2</sub>(int)の生成が少ない粒界、生成していない粒界も観察された。Mgの結晶粒径が大きくなるほど、MgH<sub>2</sub>(sur)結晶粒の間隔も大きくなる傾向が確認された。結晶粒界は欠陥の一つであり、界面エネルギーを有しているため、核生成が起きやすいと考えられる。そのため、Mgの粒界が表面のMgH<sub>2</sub>の核生成サイトの1つとして働いていることが予測された。また、結晶粒界が小さいほどMgH<sub>2</sub>(sur)は薄くなり、またMgH<sub>2</sub>(int)は生成数が大きくなり、粒径は小さくなることが、確認された。Mgの結晶粒界がMgH<sub>2</sub>の核生成サイトの1つとして働いていると予測された。また、試料表面がMgH<sub>2</sub>(sur)で覆われるとMgH<sub>2</sub>(int)の生成・成長が抑制される。このことからMgの結晶粒微細化による生成・成長への影響は次のように考えることができる。MgH<sub>2</sub>(sur)はMgの粒界が増えることにより、MgH<sub>2</sub>の核生成サイトが増加し、MgH<sub>2</sub>の結晶粒のハードインピンジメントが早期に起こったため、表面のMgH<sub>2</sub>(sur)の層が薄くなったと考えられる。MgH<sub>2</sub>(int)は核生成サイトと考えているMgの粒界が増加したため、MgH<sub>2</sub>(int)の生成数は増加したと考えられる。またMgの結晶粒径が小さいほどMg表面がMgH<sub>2</sub>(sur)で早期に覆われることにより、MgH<sub>2</sub>(int)の成長が抑制されたため、MgH<sub>2</sub>(int)の粒径は小さくなったと考えられる。

#### 4.2 Mg と AZ 合金の拡散接合

Mg/Mg 拡散対では特に変化は見られなかったが、Mg/AZ 拡散対においては接合界面付近の Mg 側に粗大な  $MgH_2(int)$  が確認された。EDS 分析の結果、Al の拡散終了点の Mg 側に粗大な  $MgH_2(int)$  が生成していることが確認された。そこで連続点分析を複数点行なうことにより、拡散層の測定を試みた結果、Mg/AZ31 拡散対、Mg/AZ61 拡散対、Mg/AZ91 拡散対いずれの試料においても、Al 拡散層内に粗大な  $MgH_2(int)$  の生成は確認されず拡散層も外側の Mg 側に粗大な  $MgH_2(int)$  が生成していることが確認された。Zn の影響も考えられるため、Zn の拡散の影響を除くため、AZ31/AZ91 拡散対を作製し水素化を試みた。AZ31/AZ91 においても接合界面付近の Al が低濃度の AZ31 側に粗大な  $MgH_2(int)$  が生成していた。このことから Zn の影響よりも Al の影響が大きいと考えられる。接合界面から Mg 側に生成する粗大な  $MgH_2(sur)$  の距離と Al の拡散距離が近い値を示すことから、 $MgH_2(int)$  と同様に  $MgH_2(sur)$  も Al の拡散終了点の Mg 側において粗大化していると考えられる。また、Mg に接合する AZ 合金の Al 濃度が増加するほど接合界面付近の Mg 側に生成する  $MgH_2(int)$  の平均粒径は増加する傾向があることがわかった。

#### 4.3 Pd 蒸着させた Mg

Pd 蒸着材は純 Mg に比べ、 $MgH_2(sur)$  の平均厚さ、最大・最小厚さが増加することがわかった。Pd 蒸着材は純 Mg に比べ、蒸着膜厚を 5nm ~ 250nm とした場合でも、 $MgH_2(sur)$  の最大厚さ、平均厚さが増大した。また、蒸着膜厚が増大するにつれ試料表面の  $MgH_2(sur)$  の最小厚さも増しているため  $MgH_2(sur)$  の被覆率が増したとわかる。Pd 蒸着の有無および蒸着膜厚による  $MgH_2(int)$  の粒径に有意な差は見られなかったが、Pd 蒸着により  $MgH_2(int)$  の生成量は増加した。この結果より、Pd 蒸着により  $MgH_2$  生成速度が増すことがわかった。Pd は水素解離触媒として機能したため、水素分子解離速度が向上し、 $MgH_2(int)$  の生成頻度の向上に影響を及ぼすことが明らかとなった。

#### 4.4 $Mg_2Si$ を析出させた Mg

4.3 より、Pd 蒸着により、 $MgH_2(int)$  の生成頻度には内部への H の供給量が影響していることがわかったが、成長には影響を及ぼさないことがわかった。これは、反応場となる Mg の影響により、界面エネルギーが高く  $MgH_2(int)$  が十分成長できていないことを示唆している。そこで、この仮説を明らかにするため、Mg とラインコンパウンドを形成する  $Mg_2Si$  を内部に導入することで欠陥を導入し、 $MgH_2(int)$  の生成頻度、成長速度を調べた。その結果、 $Mg_2Si$  の界面長さとも  $MgH_2(int)$  の粒子径との関係は、次のようになった。 $MgH_2(int)$  の最大粒子径は Mg-3mol%Si が最も大きく、純 Mg が最も小さかった。 $MgH_2(int)$  の平均粒子径は Mg-1.5 mol%Si が最も大きく、0Si が最も小さかった。 $MgH_2(int)$  の最小粒子径は 3Si が最も大きく、1.5Si が最も小さかった。また、1.5Si、3Si、4.5 mol%Si 中の  $MgH_2(int)$  の最大粒子径、平均粒子径は Mg に比べ大きく、それぞれの粒子径の差がなかった。 $Mg_2Si$  の界面長さによる  $MgH_2(int)$  の最大粒子径との間には有意な関係性がなかった。ただし、 $MgH_2(int)$  の最小粒子径は OM 写真内で  $MgH_2(int)$  を観察可能な最大の粒子径に依存するため、OM の解像度、倍率によって変化するため、数え落としがあることも考慮しなければならない。生成量、生成頻度、最大粒子径どちらを反応速度数としても、Mg-Si 合金では拡散律速である  $n = 0.5$  になったものはなかった。生成量を反応速度数とした場合は生成頻度、最大粒子径を反応速度数とした場合よりも  $n = 0.5$  に近い値を示しており、4.5Si が最も近い値を取ることがわかった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 0件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Utsunomiya Masayoshi, Kondo Ryota, Oshima Toshinori, Safumi Masatoshi, Suzuki Takeyuki, Obora Yasushi	4. 巻 57
2. 論文標題 Cross-arylmethylation of alcohols catalysed by recyclable Ti-Pd alloys not requiring pre-activation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 5139 ~ 5142
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D1CC01388B	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 北浦孝直, 近藤亮太, 竹下博之
2. 発表標題 バルク状Mgの水素化組織に及ぼすMg <sub>2</sub> Si生成割合の影響
3. 学会等名 公益社団法人日本金属学会 2019年秋期講演大会(第165回)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 北浦孝直, 近藤亮太, 竹下博之
2. 発表標題 第6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
3. 学会等名 Mg-Si内部に生成するMgH <sub>2</sub> 成長への影響
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ryota Kondo, Hiroyuki T. Takeshita
2. 発表標題 Relationship between fabrication process and hydrogen capacity of Mg/Fe laminate
3. 学会等名 World Hydrogen Technologies Convention(WHTC2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 北浦 孝直, 近藤 亮太, 竹下 博之
2. 発表標題 バルク状Mgの熱履歴およびSi添加が及ぼすMgH <sub>2</sub> 生成への影響
3. 学会等名 公益社団法人日本金属学会 2020年春期講演大会(第167回)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 近藤 亮太, 竹下 博之
2. 発表標題 Mg/Mg-Al-Zn 拡散対の熱処理時間とMgH <sub>2</sub> 生成量との関係
3. 学会等名 第40回水素エネルギー協会大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 池 勇也, 近藤 亮太, 竹下 博之
2. 発表標題 Ni添加したMg合金の水素化組織に及ぼすMg <sub>2</sub> Niの影響
3. 学会等名 公益社団法人日本金属学会 2021年春期講演大会(第168回)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 宮武 護, 近藤 亮太, 竹下 博之
2. 発表標題 Mg/Fe積層体の水素化組織と熱伝導性との関係
3. 学会等名 公益社団法人日本金属学会 2021年春期講演大会(第168回)
4. 発表年 2021年

## 〔図書〕 計1件

1. 著者名 Manoj Gupta	4. 発行年 2020年
2. 出版社 London : IntechOpen	5. 総ページ数 112
3. 書名 Magnesium : the wonder element for engineering/biomedical applications	

## 〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 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、秋月孝之、瀬尾尚之、松本教介	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2021-2553	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

## 〔取得〕 計0件

## 〔その他〕

ホームページ等 <a href="https://www2.kansai-u.ac.jp/mhes/index.html">https://www2.kansai-u.ac.jp/mhes/index.html</a>
--

## 6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

## 7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

## 〔国際研究集会〕 計0件

## 8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------