

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 20 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560794

研究課題名(和文) 積層型水素吸蔵合金の水素吸蔵・放出特性向上因子の抽出と高機能化に関する包括的研究

研究課題名(英文) Comprehensive research about an extraction of improving factor for hydrogen absorption/desorption properties and high functionality of laminate type hydrogen storage alloys

研究代表者

田中 孝治 (Koji, Tanaka)

独立行政法人産業技術総合研究所・ユビキタスエネルギー研究部門・主任研究員

研究者番号：40357439

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：Mg/Cu超積層体(Mg:Cu=2:1)の初期水素化課程において起こる反応は、Mgの水素化、MgとCuの合金化、MgとCuの合金化により生成したMg<sub>2</sub>Cuの水素化の3つあり、この反応がより早く起こるか、より早く起こるか、より遅く起こるかにより、3つの反応プロセスが存在し、それぞれ異なる3種類の微細組織を形成し、それら3つのプロセスでは、水素吸蔵量や構成相がそれぞれ異なる事が解った。また、Mgの水素化に関しては、MgH<sub>2</sub>の脱水素化時に明瞭な潜伏期が出現する一方、Mgの水素化時には潜伏期が認められないことが分かった。

研究成果の概要(英文)：3 reactions have happened during the initial hydrogenation of Mg/Cu super-laminate composites: (1) a hydrogenation of Mg, (2) an alloying Mg with Cu to Mg<sub>2</sub>Cu, (3) a hydrogenation of Mg<sub>2</sub>Cu formed through an alloying Mg with Cu. There exist 3 reaction processes depending on the timing of the reaction (1). The reaction (1) occurs earlier than the reaction (2), earlier than the reaction (3), or later than the reaction (3). The three reaction processes make 3 types of microstructures different from each other. And about a hydrogenation of Mg, an incubation time does not appear although a clear incubation time appears during a dehydrogenation of MgH<sub>2</sub>.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学、金属物性

キーワード：積層型 水素吸蔵合金 水素吸蔵・放出特性 向上因子 初期水素化 競合反応 初期構造

### 1. 研究開始当初の背景

Mg は 7.6wt% と高容量に水素を吸蔵すること、クラーク数が大きくどこにでもあり、軽くて比較的安価で、かつリサイクルが容易な材料であることから、水素吸蔵合金として近年注目されている。しかしながら、実用上十分な反応速度を得るためには 573K 以上の温度が必要であり、実用化のためには、水素吸蔵・放出温度の低下、反応速度の向上が必須である。

ボールミルによる微細化で表面積を増大させ反応速度を向上させる試みや、触媒を添加する試みは、一定の成果を上げた。しかしながら、繰り返し吸蔵・放出すると微粉化が起り、性能劣化が起こる。さらに、量産性に乏しくハンドリングも困難であることから、実用性を考えると十分な結果を得たとは言いがたい。

一方、繰り返し圧延によって強加工された積層型水素吸蔵合金は、量産性に優れた上、バルク材でハンドリングが容易で、かつ、水素吸蔵・放出温度の低下や反応速度の向上を示し、繰り返し吸蔵・放出による微粉化も起こらず、繰り返し吸蔵・放出による劣化をほとんど示さない。例えば、 $Mg_2Cu$  粉体では、473K での水素吸蔵・放出は起こらないが、申請者らの研究グループは、不均化を伴う反応は水素吸蔵・放出を繰り返さないという従来の常識を覆し、Mg/Cu 積層型水素吸蔵合金 (Mg:Cu=2:1) で、473K で 2.7wt% の繰り返し水素吸蔵・放出を実現した【上田 完ら、日本金属学会概要 2004 年春期大会、p. 170】。そして、微細な結晶粒や高密度の欠陥、均一に分散したポアの存在が、比表面積の増大や拡散距離の減少を実現し、水素吸蔵・放出温度の低下や反応速度の向上に寄与していることを示してきた【田中孝治ら、日本金属学会誌、72 (2008) 188-194、K. Tanaka, et al., J. Mater. Sci. 43(2008)3812】。

最近、研究代表者らのグループは、示差走査熱量測定 (DSC) 測定において興味深い結果を発見した。Mg/Cu 積層型水素吸蔵合金 (Mg:Cu=2:1) において、昇温速度 5K/min と 10K/min 場合では 600K 付近における  $Mg_2Cu$  の水素吸蔵 (発熱) ピーク形状が大きく異なる。昇温速度によるピーク形状の違いから、我々は、水素吸蔵反応が二段反応であると判断し、 $3Mg_2Cu+6H_2 \rightarrow 6MgH_2+3Cu$ 、 $Mg_2Cu+3Cu \rightarrow 2MgCu_2$  という二段反応が起こっていると推測している【田中孝治ら、日本金属学会概要 2010 年秋期大会、p. 192】。また、微細組織も大きく異なる。昇温速度 5K/min では、生成した  $MgH_2$  と  $MgCu_2$  が明瞭に相分離しているが、10 K/min 場合では明暗のコントラストがまだらで、 $MgH_2$  と  $MgCu_2$  が明瞭に相分離しているとは言いがたい。昇温速度 5K/min、20 回繰り返しの微細組織は、10K/min、20 回繰り返しの微細組織のようにややまだらになっており、DSC 曲線の 680K 付近の水素放出 (吸熱) ピークは昇温速度 5K/min、10 回繰り返しより

シャープになっている。以上のことは、水素吸蔵条件を制御すれば、適切な微細組織を得ることができ、水素吸蔵・放出速度の向上、ひいては温度低下を可能にできることを示唆している。一方、水素吸蔵過程においても、今までの研究から、厚さ 1 $\mu m$  程度の積層構造を持つこと、初期活性化後にポアが均一に生成されることが、拡散距離の減少や非表面積の増大を実現し、優れた水素吸蔵特性を示すことが分かっている。

### 2. 研究の目的

我が国が、脱石油、低カーボン、エネルギー立国を実現するためには、クリーンエネルギー社会を早期に構築しなければならない。水素エネルギーはクリーンエネルギーの代表候補の一つであるが、実用化には、水素吸蔵合金の水素貯蔵量や水素吸蔵・放出温度の低下、反応速度の向上が不可欠である。また、元素戦略が謳われている中、稀少元素を使用しない材料開発・材料設計の重要度が増している。

我々は、繰り返し圧延によって強加工された積層型水素吸蔵合金が、稀少元素を使用せずとも粒径、ポア、欠陥等、微細組織をコントロールすることにより、水素吸蔵・放出温度の低下や反応速度の向上を示す等、優れた特性を持つことを示してきた。

本研究では、積層型水素吸蔵合金の水素吸蔵・放出過程での微細組織の変化を、その場観察をはじめ包括的に解析すると共に詳細なデータベースを作ることにより、水素吸蔵・放出のメカニズムを解明し、どのような材料組織学的因子が水素吸蔵・放出温度の低下、反応速度向上に貢献するかを明らかにし、優れた特性を持つ材料開発の設計指針に資することを目的とする。

### 3. 研究の方法

Mg/Cu 積層型水素吸蔵合金では、微細な結晶粒や高密度の欠陥、均一に分散したポアの存在が、比表面積の増大や拡散距離の減少を実現し、優れた水素吸蔵・放出特性を示す。また、 $Mg_2Cu$  が  $MgH_2$  と  $MgCu_2$  に相分離して不均化するが故に、その界面が水素拡散のパスになり水素吸蔵速度が高い。 $MgCu_2$  が scaffold (骨組み) の役目を果たし、 $MgH_2$  が粒成長しにくい、あるいは  $MgCu_2$  が放出の触媒的な役割を果たしているために水素放出速度が高いと考えられる。圧延加工による集合組織や歪みの影響も考えられる。さらに、相分離と再生を繰り返すが故に、微粉化しない可能性もある。本研究では、水素吸蔵を途中で中断し、低加速電圧 SEM で各過程における  $MgH_2$  の分布を調べ、水素吸蔵のメカニズムを詳細に解析する。また、TEM 内で加熱実験を行い、水素放出過程を詳細に観察し、核生成サイトの同定等、放出メカニズムを解明する。さらに、電子線後方散乱回折図形 (EBSD) により結晶方位関係や歪みが水素吸蔵・放出

特性に及ぼす影響を検討する。これにより、上記仮説の真偽を確かめ、優れた水素吸蔵・放出特性を得るための材料組織学的因子を抽出し、材料設計指針を得る。

### (1) Mg/Cu 積層型水素吸蔵合金における微細組織や歪みが水素吸蔵・放出特性に与える影響

図1は、初期活性化後の  $Mg_2Cu$  粉体と Mg/Cu 積層型水素吸蔵合金の透過型電子顕微鏡写真である。粉体では、ポアは表面酸化層直下にしか存在しないが、積層型水素吸蔵合金では、均一に分散していることが分かる。また、Mg/Cu 積層型水素吸蔵合金では、転位密度が非常に高いことも分かる。このような微細組織の違いが、比表面積の増大や拡散距離の減少を実現し、573K、 $H_2$  3.3MPa における水素吸蔵実験では、初期活性化後でも  $Mg_2Cu$  粉体では 24 時間経過後も平衡状態に達しないにも関わらず、Mg/Cu 積層型水素吸蔵合金では、わずか 5 分程度で吸蔵反応が完了する【K. Tanaka, et al., J.Mater. Sci. 43(2008)3812】。また、Mg 積層型水素吸蔵金属と焼鈍した Mg 箔と比較して、水素放出温度が 30K 程度低温化することも確認している【佐々木勇介ら、日本金属学会概要 2008 年春期大会, p. 440】。さらに、Mg 積層型水素吸蔵合金と  $MgH_2$  粉体の、駆動力を同じにした水素吸蔵・放出特性の比較から、Mg 積層型水素吸蔵合金において、吸蔵初期における吸蔵速度の増大および放出初期における潜伏期の減少が認められた。これらの結果は、強加工により導入された大きな歪みや欠陥が、熱力学的特性を変化させる可能性を示唆している。

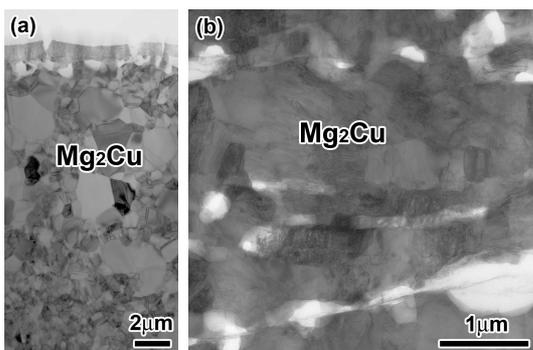


図1  $Mg_2Cu$  粉体(a)と Mg/Cu 積層型水素吸蔵合金 (Mg:Cu=2:1) (b) の初期活性化後の TEM 写真。粉体は表面酸化層直下にしかポアがない。超積層合金は均一にポアが分散していて、しかも、層構造を保ち、転位密度も高い。

### (2) Mg/Cu 積層型水素吸蔵合金における課題と克服のための手法

Mg/Cu 積層型水素吸蔵合金は特異な微細構造を持つため、吸蔵速度に関しては 573K、 $H_2$  3.3MPa ですでに良好な結果が得られているが、 $Mg_2Cu$  の水素化反応における H/M の理

論値が 1 であるにもかかわらず、0.6 程度にとどまっている。圧力 - 組成 - 等温 (PCT) 実験では 473K で H/M=0.9 程度の結果を得られているので、反応温度や水素圧を制御すれば H/M を 1 に近づけることが可能であるはずである。一方、図2は、初期活性化後  $H_2$  3.3MPa、573K にて 48h 水素吸蔵させた Mg/Cu 積層型合金の一定温度での TG 測定である。質量減少に潜伏期が存在することから、放出過程は核生成・成長機構であると推測される。573K 以下では放出速度が急速に低下し、473K では、水素放出していない。PCT では、473K で水素放出したことから、微細組織が放出特性に大きい影響を及ぼしていることが分かる。放出温度の低下と放出速度向上の為には潜伏期間の縮小と拡散距離の減少が有効であると考えられる。

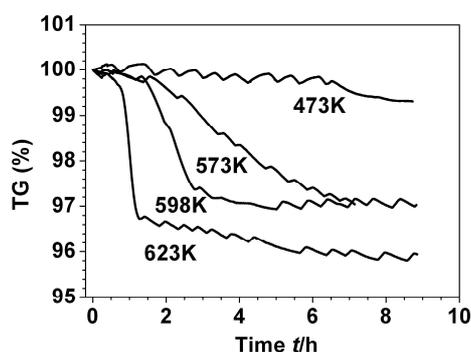


図2 初期活性化の後、573K、 $H_2$  3.3MPa で 48h 再度水素吸蔵させた Mg/Cu 積層型水素吸蔵合金の定温での熱重量測定。潜伏期が存在する。

### (3) 課題克服確認のための実験

低加速電圧 SEM: 種々の実験条件において水素吸蔵過程のその場 X 線回折実験により吸蔵過程で生成する相の同定を行い、二段反応の有無を確認する。さらに、水素吸蔵を途中で中断し、低加速電圧 SEM で各過程における  $MgH_2$  の分布を調べ、水素吸蔵のメカニズムを詳細に解析し、最適な吸蔵組織を得る条件を検討する。これは、低加速電圧 (2kV 以下) における導体 Mg と絶縁体  $MgH_2$  の電子放出率の違いを利用して Mg と  $MgH_2$  の区別を付ける新しい観察法で、本研究における一つの重要手法である。

EBSD 測定: 水素吸蔵前後での EBSD 測定を行い、圧延集合組織における方位関係がどのように変化するかを観察すると同時に、粒界や結晶粒内部での歪みの分布も測定し、方位関係や歪みが水素吸蔵・放出反応に及ぼす影響も検討する。

### (4) データベース化のための実験

水素吸蔵・放出反応の熱力学的・速度論的測定を、数種類の測定を組み合わせで行う。PCT 装置を用いて、一定の初期駆動力を取るよう初期圧力を所定の値にして水素吸蔵・放出圧力の時間変化の測定と平衡圧測定を行

い、平衡到達までの時間と水素吸蔵（放出）量を測定する。また、熱重量 - 示差熱 - 質量分析装置(TG-DTA-MS)を用いて、水素放出時の重量変化、放出ガス種と放出速度の測定を行う。DSC 装置を用いて熱量測定を行い、水素吸蔵・放出反応のエンタルピー測定も行う。基礎データを多角的に集積し、高機能化に向けての材料設計指針を構築する基盤とする。

#### 4. 研究成果

圧延組織の微細さ(純 Mg と純 Cu の層の厚さ)の異なる 3 種類(Fine, Medium, Coarse)の Mg/Cu 超積層体(Mg:Cu=2:1)を作製し、ジューベツ装置で H<sub>2</sub> 圧 3.3MPa、573K での初期水素化、hp-DSC 装置を用いた繰り返し水素化・脱水素化を行い、試料の水素吸蔵・放出特性、構成相、微細組織を調べた。理想的な水素化過程では、純 Mg と純 Cu が反応して Mg<sub>2</sub>Cu になり、その Mg<sub>2</sub>Cu が水素化して 1.5MgH<sub>2</sub>+0.5MgCu<sub>2</sub> の混合物となると考えられている。Fine な試料では、hp-DSC 装置でわずか 1 サイクルの加熱・冷却で、純 Mg と純 Cu の初期構造から最終状態である 1.5MgH<sub>2</sub>+0.5MgCu<sub>2</sub> の混合物となり、10 サイクルまでの繰り返し水素放出・吸蔵に関して Mg<sub>2</sub>Cu の水素吸蔵・放出一段階反応が安定かつ速やかに継続できた。一方、Medium, Coarse な試料では、10 サイクル後でさえ Cu と未反応の Mg の残留を示唆する M 単独の水素吸蔵・放出反応を含む Mg<sub>2</sub>Cu と Mg の水素吸蔵・放出二段階反応であり、Mg<sub>2</sub>Cu の水素化を示す発熱ピークが低温側にテールを引くなど、明らかに水素化が遅いことが分かった。さらに XRD 測定より 20 サイクル後の Coarse の試料には未反応の Cu が残存し、Mg<sub>2</sub>Cu の生成が完了しないことも分かった。初期構造の微細さの違いにより、Mg<sub>2</sub>Cu の水素化と Mg の水素化のどちらが支配的か変化し、それに応じて吸蔵量、水素吸蔵・放出特性も異なることが明らかになった。

詳細な SEM 観察の結果、次の事がわかった。初期水素化課程において起こる反応は、Mg の水素化、Mg と Cu の合金化、Mg と Cu の合金化により生成した Mg<sub>2</sub>Cu の水素化の 3 つあり、の反応がより早く起こるか、より早く起こるか、より遅く起こるかにより、3 つの反応プロセスが存在し、それぞれ異なる 3 種類の微細組織を形成する。すなわち、プロセス 1 : Mg と Cu の合金化とその後の Mg<sub>2</sub>Cu の水素化が Mg の水素化に先んじる場合。4Mg(s) + 2Cu(s) = 2Mg<sub>2</sub>Cu(s) (1)、2Mg<sub>2</sub>Cu(s) + 3H<sub>2</sub>(g) = 3MgH<sub>2</sub>(s) + MgCu<sub>2</sub>(s) (2)という反応が起こり、3MgH<sub>2</sub>(s) + MgCu<sub>2</sub>(s) の 3 次元網目組織となる。この場合、網目組織はオープンな組織で、クローズしていない。プロセス 2 : Mg と Cu の合金化は水素化が Mg の水素化に先んじるが、Mg<sub>2</sub>Cu の水素化が Mg の水素化より遅い場合。プロセス 1 と同様の反応により、3MgH<sub>2</sub>(s) + MgCu<sub>2</sub>(s) の 3 次元網目組織となる。しかしながら、この場合、Mg<sub>2</sub>Cu

の周りには MgH<sub>2</sub> が存在し、3MgH<sub>2</sub>(s) + MgCu<sub>2</sub>(s) 網目組織は、周りの MgH<sub>2</sub> にエピタキシャルに成長する事が優先し、オープンな組織にならず、クローズした鞘構造をなす。プロセス 3 : Mg の水素化が Mg と Cu の合金化に先んじる場合。4Mg(s) + 4H<sub>2</sub>(g) = 4MgH<sub>2</sub>(s) (3)、4MgH<sub>2</sub>(s) + 2Cu(s) = 3MgH<sub>2</sub>(g) + MgCu<sub>2</sub>(s) + H<sub>2</sub>(g) (4) という反応が起こり、MgCu<sub>2</sub> が層状に成長する。反応(2)は、良く知られた Mg<sub>2</sub>Cu の水素化反応であるが、反応(4)は、水素雰囲気下での水素化物の分解反応で有り、一般には知られていない。そこで、MgH<sub>2</sub> と Cu の混合ペレットを水素雰囲気下で加熱し、MgH<sub>2</sub> と Cu の間に MgCu<sub>2</sub> が生成することを SEM ならびに XRD で確認し、実際に反応(4)が起こることを証明した。DSC 測定での水素吸蔵・放出特性は、上記 3 種の微細組織の特徴から矛盾なく説明できる事もわかった。

次に、反応(3)の Mg の水素化に関しては、MgH<sub>2</sub> の脱水素化時に明瞭な潜伏期が出現する一方、Mg の水素化時には潜伏期が認められないことが分かった。MgH<sub>2</sub> の水素放出時の潜伏期と水素放出速度についての情報を得るため、一定温度での水素放出量 - 時間測定を行った。駆動力一定の測定では、温度の上昇とともに潜伏期が著しく短くなる傾向があり、構成原子の拡散の影響が大きいことが伺えた。そこで、MgH<sub>2</sub> の脱水素化過程を測定して古典的な核生成モデルに基づいて、潜伏期に関するデータ解析を実施した。その結果、MgH<sub>2</sub> の脱水素化過程において、潜伏期は、古典的な核生成モデルからの予測と実験誤差の範囲で一致すること、と拡散の活性化エネルギー Ea の関係から求められた Ea は、水素放出速度のデータから求められた Ea と一致すること、潜伏期は、駆動力 rG の 1.2 乗に逆比例し、球形核モデルから得られる (rG) の -2 乗の関係からは、やはずれる事が分かった。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 6 件)

Koji Tanaka, Hiroyuki T. Takeshita, Ho Shin, Kosuke Kurumatani, Tetsu Kiyobayashi, Nobuhiko Takeichi, Hiroshi Miyamura and Shiomi Kikuchi, "Micro/Nano-Structural Transition and Hydrogen Absorption Mechanism in Mg/Cu Super-Laminate Composites", *Materials Transactions* 55(2014) in press, 査読有り。  
<http://www.jim.or.jp/journal/e/>  
Nobuhiko Takeichi, Yasuhiro Sakaida, Tetsu Kiyobayashi and Hiroyuki T. Takeshita, "Hydrogen Absorption and Desorption Behavior of Magnesium Hydride: Incubation Period and Reaction Mechanism", *Materials Transactions* 55(2014) in press, 査読

有り。http://www.jim.or.jp/journal/e/  
柴田和也、田中孝治、車谷孝介、近藤亮  
太、竹下博之、「MgCu<sub>2</sub>の水素化特性:Mg/Cu  
超積層体の水素化におけるMgCu<sub>2</sub>の生成  
機構について」、日本金属学会誌  
77(2013)631-635、査読有り。

http://www.jim.or.jp/journal/j/77/12  
/631-635.html

Koji Tanaka, Hiroyuki T. Takeshita,  
Kosuke Kurumatani, Hiroshi Miyamura,  
Shiomi Kikuchi, “The effect of  
initial structures of Mg/Cu  
super-laminates on hydrogen  
absorption/desorption properties,  
Journal of Alloys and Compounds  
580(2013)S222-S225, 査読有り。  
http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.  
2013.03.155

〔学会発表〕(計 43 件)

Koji Tanaka, “A Variety of  
Microstructures in Mg/Cu  
Super-laminate Composites Caused by  
Competitive Reactions during  
Hydrogenation”, The 14th  
International Symposium on  
Metal-Hydrogen Systems, 2014/8/25,  
Dresden, Germany

Koji Tanaka, Formation Mechanism of  
Micro/nano-structures through  
Competitive Reactions in Mg/Cu  
Super-laminate Composites during  
Initial Hydrogenation, The 14th  
International Symposium on  
Metal-Hydrogen Systems, 2014/7/22,  
Manchester, UK.

田中孝治、積層型水素吸蔵合金の水素吸  
蔵・放出特性と微細構造、2014年(第154  
回)日本金属学会春期講演大会、  
2014/3/22、東京工業大学大岡山キャン  
パス (東京都)

Koji Tanaka, Evidence for Existence  
and Generality of Competitive  
Reactions during Hydrogenation of  
Mg/Cu Super-laminate Composites, 8th  
Pacific Rim International Congress on  
Advanced Materials and Processing  
(PRICM-8), 2013/8/6, Waikoloa, Hawaii,  
USA

Koji Tanaka, Proposal for Formation  
Mechanism of Microstructures in Mg/Cu  
Super-laminate Composites Related to  
Competitive Reactions during  
Hydrogenation, XIV International  
Conference on Intergranular and  
Interphase Boundaries in Materials  
(iib2013), 2013/6/26, Sithonia,  
Halkidiki, Greece

Koji Tanaka, About Changes of Hydrogen  
Absorption/desorption Properties

depending on the Initial Structures of  
Mg/Cu Super-laminates, International  
Symposium on Metal-Hydrogen Systems  
-Fundamentals and Applications-,  
2012/10/22, 京都テルサ(京都府)  
Hiroyuki Takeshita, Relation between  
hydrogenation properties and initial  
microstructures for Mg-Cu  
super-laminate composites prepared by  
accumulative cold rolling, 7th  
International Symposium in Science and  
Technology, 2013/8/30, Penang,  
Malaysia

Koji Tanaka, Effects of Initial  
Structures of Mg/Cu Super-laminates on  
Hydrogen Absorption/desorption  
Properties, The 2nd Asian Symposium on  
Hydrogen Storage Materials 2012,  
2012/4/23, 済州島、大韓民国

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕  
出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

無し。

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

田中 孝治 (TANAKA Koji)  
独立行政法人産業技術総合研究所・ユビキ  
タスエネルギー研究部門・主任研究員  
研究者番号: 40357439

### (2) 研究分担者

竹下 博之 (TAKESHITA Hiroyuki)  
関西大学・化学生命工学部・教授  
研究者番号: 20351497

### (3) 連携研究者

宮村 弘 (MIYAMURA Hiroshi)  
滋賀県立大学・工学部・准教授  
研究者番号: 90275165