

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 4 月 10 日現在

機関番号：17102

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2011～2012

課題番号：23860034

研究課題名（和文） マグネシウム基BCC型水素貯蔵材料の構造と特性

研究課題名（英文） Structure and properties of Mg-based BCC type hydrogen storage materials

研究代表者

シャオ ファイユ (Shao Huaiyu)

九州大学・カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所・助教

研究者番号：20614697

研究成果の概要（和文）：

本研究では、定置型水素貯蔵に向けた Mg 系材料の開発を行った。異なる方法で合成したナノ構造 MgH<sub>2</sub>-Mg 系化合物の水素貯蔵性について実験を行い、水素放出エンタルピー及びエントロピーは5-300 ナノメートル以内のナノサイズでは変化しない一方、粒子サイズの減少による反応速度の劇的な改善があった。

前述の Mg 系ナノ構造材料とマイクロメートルスケール材料における熱伝導性を比較すると、ボールミル試料及びナノ構造試料はマイクロメートルスケール試料よりも良好な反応速度が認められたが、熱伝導性は電子/フォノンの散乱のための界面や粒界の増加により低下したことが分かる。このジレンマの解決が今後の研究課題である。

研究成果の概要（英文）：

In this work, we are trying to develop Mg-based materials for stationary hydrogen storage. During study of hydrogen storage properties of nanostructure MgH<sub>2</sub>-Mg based materials synthesized by different techniques, we found the desorption enthalpy and entropy does not change with nanosize in the range of 5-300 nm, while the kinetics can be dramatically improved by downsizing. During thermal conductivity study of the above Mg-based nanostructure materials and micrometer scales one, we found that ball milled samples and nanostructured samples are with better kinetics than micrometer ones, but the thermal conductivity is worse due to more interfaces and boundaries for electron/phonon scattering. How to solve this dilemma situation is our future research direction.

交付決定額

(金額単位：円)

|         | 直接経費      | 間接経費    | 合計        |
|---------|-----------|---------|-----------|
| 2011 年度 | 1,300,000 | 390,000 | 1,690,000 |
| 2012 年度 | 1,200,000 | 360,000 | 1,560,000 |
| 年度      |           |         |           |
| 年度      |           |         |           |
| 年度      |           |         |           |
| 総計      | 2,500,000 | 750,000 | 3,250,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：構造・機能材料

キーワード：水素貯蔵材料

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

1. 研究開始当初の背景

Mg 系材料は、車両搭載型や定置型など様々な水素貯蔵を目的として研究が進められているが、これまでの研究では、Mg 系材料構造がどのように速度や熱伝導性等の熱力学の特性に影響を及ぼすか、そのメカニズムは解明されていない。

2. 研究の目的

当研究では、材料構造、水素貯蔵性及び熱物性の相関性を明らかにする。

3. 研究の方法

- (1) ボールミリング、プラズマ反応等異なる方法で、Mg 系材料の合成を行った。
- (2) 透過型電子顕微鏡 (TEM)、走査型透過電子顕微鏡 (SEM) を使い、観察を行った。X 線回折及び電子回折により、合金及び水素化物におけるメタルフレームの結晶構造に関するデータを収集した。
- (3) 熱重量分析 (TG)、示差走査熱量測定 (DSC)、水素吸蔵放出測定、圧力組成等温線 (PCI) 等を用いて、水素貯蔵性を測定した。また、レーザーフラッシュ法により Mg 系材料の熱伝導性を測定した。
- (4) 上記(2)と(3)の研究結果に基づき、構造と特性の相関性を考察した。

4. 研究成果

- (1) 様々な技術を用いて合成した異なるナノ構造を持つ MgH<sub>2</sub>-Mg システムの熱力学特性の変化を検証し、エネルギー貯蔵用 Mg 系材料について概念実証ディスカッションを行った。様々な Mg 系システムを実験した結果、5-300nm の範囲では熱的安定性は触媒の添加やナノ構造の変化によらず一定である。この結果は、高温におけるエネルギー貯蔵の際、サイクル中の容量変化によって起こる温度や圧力のシステム制御不安を解消するものである。
- (2) MgH<sub>2</sub>-SOFC システムに基づく熱バランスの算定とモデリングを行い (図 1)、電気交換効率 65% でも熱バランスは達成可能であることが判明した。
- (3) ミリングプロセスにおける Mg-Co 合金の形態及び構造形成について研究を行った結果、Mg-Co 合金や粒子に残存する Co のように、0.5 h から 400 h への形成メカニズムにおいて、異なる組成物や形態は、水素貯蔵性に大きく影響を及ぼすことが判明した。

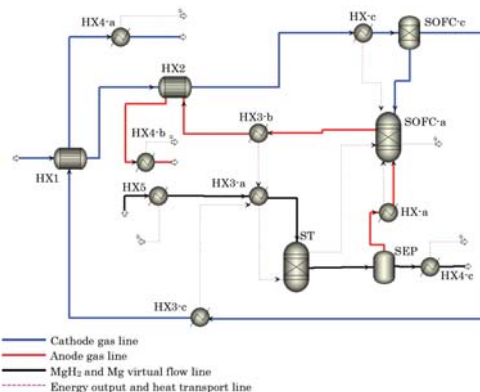


図 1. SOFC-MgH<sub>2</sub> 複合システムの概略モデリング

- (4) 金属ナノ粒子から Mg 系水素貯蔵材料を合成し、Ni、Cu の触媒効果を比較し、高圧 DSC 技術による熱脱着特性評価を行った。

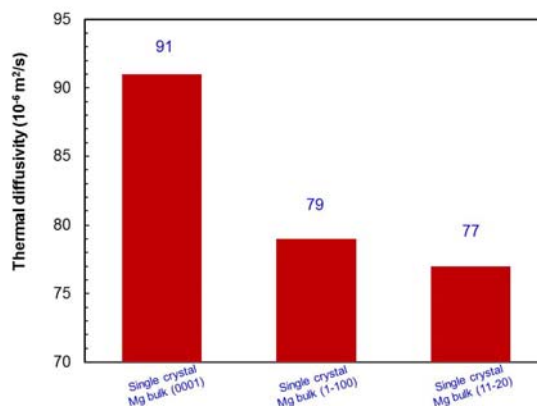


図 2. 異なる配向における Mg 単結晶の異方的熱拡散率

- (5) Mg 系材料の熱伝導率は、エネルギー貯蔵への適用において極めて重要である。前述した合成物質の熱伝導性について実験したところ、Mg 単結晶の熱伝導率は (0001)、(1-100)、(11-20) と配向異方性が認められたが (図 2)、金属結晶のように電子熱伝導の解明までには至っていない。またボールミル試料とナノ構造試料の反応速度は良好であるが、熱伝導性は依然として悪い。ナノ結晶試料は、反応速度は良いが熱伝導率は低い。しかし、ナノシート モルフォロジー試料は、ダウンサイジングにより反応速度も熱伝導率も改善することが判明した。

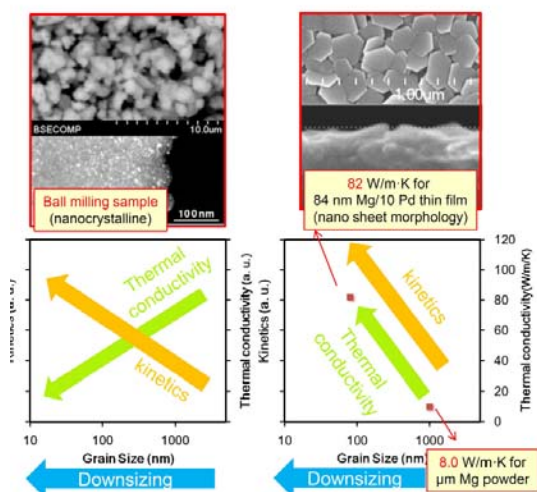


図 3. 粉碎した Mg 系ナノ結晶試料及びナノシート状試料の反応速度及び熱伝導率におけるダウンサイジング効果

(図 3). これらの実験結果により、3D カーボンナノフレームにおける Mg/MgH<sub>2</sub> 系材料が、最も反応速度が速く熱伝導性及びサイクル性が良好であることがわかった。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① Huaiyu Shao, Gongbiao Xin, Xingguo Li, and Etsuo Akiba, Thermodynamic Property Study of Nanostructured Mg-H, Mg-Ni-H, and Mg-Cu-H Systems by High Pressure DSC Method, Journal of Nanomaterials, Vol. 2013 (2013), Article ID 281841, 7 pages <http://dx.doi.org/10.1155/2013/281841> 査読有
- ② Huaiyu Shao, Gongbiao Xin, Jie Zheng, Xingguo Li, Etsuo Akiba, "Nanotechnology in Mg-based materials for hydrogen storage", Nano Energy, 1 (2012) 590-601. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211285512001127> 査読有
- ③ Huaiyu Shao, Junko Mastuda, Hai-Wen Li, Etsuo Akiba, Ankur Jain, Takayuki Ichikawa, Yoshitsugu Kojima, "Phase and morphology evolution study of ball milled Mg-Co hydrogen storage alloys", International Journal of Hydrogen Energy, accepted. 査読有

[学会発表] (計 12 件)

- ① Huaiyu Shao (招待講演), Nanotechnology and catalysis in Mg-based materials for on-board and energy storage, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, China, Nov. 9, 2012.
- ② Huaiyu Shao, A new challenge -nano processing and properties of Mg based materials for energy storage, I2CNER Interest seminar, Oct. 17, 2012.
- ③ Huaiyu Shao (招待講演), Development of Mg-based nanomaterials for onboard and stationary hydrogen storage, Shanghai Jiaotong University, Shanghai, China, Sep. 24, 2012.
- ④ Huaiyu Shao, Development of Mg-based nanomaterials for energy storage, Nanjing Hydrogen Conference, China, Sep. 23, 2012.
- ⑤ Huaiyu Shao, Development of Mg-based high-temperature energy storage system, Japan Institute of Metals Fall meeting, Matsuyama, Japan, Sep. 18, 2012.
- ⑥ Huaiyu Shao (招待講演), Development of Mg-based nanomaterials for onboard and stationary hydrogen storage, Ford Motor Company, Dearborn, MI, USA, Sep. 7, 2012.
- ⑦ Huaiyu Shao, Development of Mg-based systems for energy storage, Asian Symposium on Hydrogen Storage Materials 2012, Jeju, Korea, April 23, 2012.
- ⑧ Huaiyu Shao, Application of Metal Hydrides for Energy Storage, I2CNER International Workshop on Hydrogen Storage Materials, Fukuoka, Japan, Feb. 2, 2012.
- ⑨ Huaiyu Shao (招待講演), Development of nanostructure Mg-based materials for energy storage, Peking University, China, Dec. 8, 2011.
- ⑩ Huaiyu Shao (招待講演), Development of nanostructure Mg-based materials for energy storage, Shanghai University, China, Dec. 6, 2011.
- ⑪ Huaiyu Shao (招待講演), Nanotechnology and catalysis in Mg-based materials for

energy storage, The 10th China International Nano-Science and Technology Symposium, Hangzhou, China, Oct. 28, 2011.

⑫ Huaiyu Shao (招待講演), Research on nanostructure Mg-based materials for energy storage, Zhejiang University, China, Oct. 28, 2011.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://i2cner.kyushu-u.ac.jp/~h.shao/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

シャオ ファイユ (Shao Huaiyu)  
九州大学・カーボンニュートラル・エネルギー  
国際研究所・助教  
研究者番号：20614697