

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 16 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760566

研究課題名(和文)優れた水素吸放出特性を発揮する共連続構造マグネシウムナノコンポジット材料の開発

研究課題名(英文)Development of bicontinuous Mg nanocomposites with superior hydrogen storage performances

研究代表者

和田 武 (Takeshi, Wada)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：10431602

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：Mg金属浴を用いたデアロイング法によって共連続構造を有するMg/X(X:Fe, Cr, Ti, Zr)ナノコンポジット材料の作製に成功した。共連続コンポジット構造はデアロイング温度、時間および前駆体組成によって様々な形態に変化させることができた。本研究で得られたMg/X共連続ナノコンポジット材料は純Mg粉末に比べてより低い水素圧力で大きな水素化反応速度を示した。

研究成果の概要(英文)：A Mg/X (X:Fe, Cr, Ti, Zr) nanocomposite with unique bicontinuous structure was successfully prepared by dealloying treatment using Mg metallic melt. The microstructure of the composite can be controlled by dealloying temperature, dealloying time and alloy composition of the precursor. The bicontinuous Mg/X composite exhibited higher hydrogenation kinetics at lower hydrogen pressure compared to that of commercial pure Mg powder.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：コンポジット材料

## 1. 研究開始当初の背景

### (1.1) Mg 水素吸蔵合金

Mg は地球に豊富に存在する元素で安価であり、理論最大水素吸蔵量が 7.6 wt.% と高いことから水素吸蔵合金としての応用が研究されてきた。しかしながら、純 Mg は水素吸蔵放出圧力が低いために水素放出に高温を要する、および、水素化脱水素化速度が遅いという問題を抱えている。この課題を克服するために、結晶粒微細化、触媒添加、合金化などの手法によって水素吸蔵放出特性を改善する研究がなされている。一方で、Mg コンポジット材料を作製し、水素吸蔵放出特性を改善する試みもなされている。スパッタ法、焼結法、繰り返し重ね接合圧延法、ナノポーラステンプレートへの Mg 溶湯の含浸法などによって積層薄膜体、粉末成形体、ラミネート構造体、ナノ複合体などの人工的な Mg コンポジット材料が作製され、水素吸蔵放出特性が報告されている。これらの過去の研究によれば、コンポジット中の第二相もしくは界面が水素分子の解離を促進したり Mg 水素化物の容易核生成サイトとなるために水素化・脱水素化速度が向上する場合がある、コンポジット構造から生じる力学的拘束によって、Mg 相に圧縮ひずみが生じ、水素が不安定化されるため Mg の水素放出圧力が通常の純 Mg のものよりも上昇する場合がある、の 2 つの現象が確認されており、Mg をコンポジット材料として用いることで純 Mg が抱える問題を解決できる可能性を示している。

### (1.2) 共連続構造コンポジットの優位性

上記の二つの現象を効果的に発現するためにはコンポジットの組織形態やサイズを適切に制御する必要があると考えられる。申請者らは最近、Ti-Cu 合金固体を Mg 溶湯に浸漬すると、Ti 相と Mg 相が数十から数百 nm スケールで三次元的に絡み合ったナノコンポジット体を自己形成する現象を見出した。これは Mg-Ti が不混和系であるのに対し、Mg-Cu が混和系であることから、Ti-Cu 合金体から Cu が選択的に Mg 溶湯に溶出し、残された Ti が Mg 溶湯中で特定の場所に凝集し組織を形成する金属溶湯でのデアロイング現象である。一般に、デアロイング現象では固液界面が固体内部に向かって進行するため、液体成分も固体成分も完全に連続構造（共連続構造）を形成する特徴がある。不混和系である Mg と Ti は融点が大きく異なるうえ、Mg の蒸気圧がかなり高いため、その合金の単相液相を得ることは事実上不可能であり、熔融凝固プロセスでこのような Mg/Ti ナノコンポジット組織が形成されたという報告は無い。このような Mg/Ti ナノコンポジットの共連続構造は Mg の水素吸蔵放出特性を改善させる可能性を有している。

## 2. 研究の目的

共連続構造によって生み出される莫大な

界面が水素化物の容易核生成サイトとして作用すれば、Mg 相の水素化脱水素化速度の大幅な改善(上記「」の効果)が期待される。さらに、この共連続構造 Mg/Ti ナノコンポジットを水素化すると共連続構造によって生じる三次元的な力学的拘束によって Mg 相に高い圧縮弾性ひずみが生じると考えられる。これによって Mg 相中の水素が不安定化されれば、水素の放出温度の低減(上記「」の効果)が期待できる。

本研究では、金属溶湯デアロイング現象を利用して、より低温で迅速に水素を吸蔵放出できる Mg 共連続ナノコンポジット材料の開発を目的としている。

## 3. 研究の方法

### (3.1) 金属溶湯デアロイングによる Mg/不混和元素の共連続ナノコンポジットの試作とその組織制御法確立

金属溶湯デアロイングは金属液体と前駆合金固体の成分元素同士の混和・不混和性を起源とする。元素同士の混和性は元素間混合エンタルピー ( $H_{mix}$ ) を指標に判断することができる。Mg との  $H_{mix}$  が正に大きい Ti、Zr、V、Cr、Nb、Fe、Co(以後これら元素をまとめて X と記す) は Mg と不混和であるが、負に大きい Ni、Cu とは混和する。従って (X)-(Ni, Cu) 前駆合金を Mg 溶湯に浸漬すると、前駆合金から Ni もしくは Cu だけが Mg 溶湯に溶出し、Mg/X の共連続構造コンポジットが生成すると考えられる。金属溶湯デアロイングでは固液界面における原子拡散が組織形成の支配的因子であると考えられるため、温度および時間によってコンポジット組織が系統的に変化すると考えられる。また、コンポジット組織に含まれる各相の割合は前駆合金の組成に依存すると考えられる。上記の系において、処理温度、処理時間、前駆合金組成を変化させた試料のポーラス構造を観察しこれらの作製条件が及ぼす影響を明らかにする。

### (3.2) Mg/X 共連続ナノコンポジットの水素吸蔵放出試験

上記の実験にて作製した様々な組織を有する Mg/X 共連続ナノコンポジット試料を用いて、水素雰囲気中熱分析装置によって水素吸蔵放出特性(水素化速度など)を調べる。水素を吸蔵しない場合には水素の解離を促進させるためにスパッタ法によって試料表面に Pd 被膜を作製する。水素化した試料の SEM および TEM 観察を行い、共連続構造が Mg の水素吸蔵特性に及ぼす影響を明らかにする。

### (3.3) 添加元素による水素吸蔵放出特性への影響

Mg の水素吸蔵放出特性は元素添加によって改善することが報告されている。例えば Ni、Si、C を添加した Mg は添加元素の触媒作用によって水素吸蔵放出速度が向上することや

水素化物の不安定化によって水素放出温度が低下する。Mg 溶湯にこれらの元素 A を添加し前駆合金を浸漬すると、例えば(Mg-A)/Ti、Mg/(Ti-A)、(Mg-A)/(Ti-A)の等の合金として共連続構造が形成すると考えられる。これらの Mg 合金コンポジット材料の水素吸蔵放出特性を評価し、添加元素の効果を明らかにする。同時にこれらの添加元素がコンポジット組織に及ぼす影響も調査する。

#### (3.4) Mg の水素吸蔵および放出に及ぼす弾性ひずみの影響

水素吸蔵コンポジット材料においては、弾性ひずみによって水素の安定性が変化し、水素の吸蔵放出圧力が変化することが報告されている。Mg/Pd 積層薄膜においては相互拡散によって両層の合金化が起こり界面が強固に結合する。Mg 層は Pd 層から二次元的拘束を受けるため、水素化によって Mg 層には圧縮弾性ひずみが生じ、Mg 相の水素吸蔵放出圧力が純 Mg 単膜に比較して約 200 倍増大することが実験により確認されている。さらに、3次元的な拘束条件下では約 2000 倍もの放出圧力の増大が理論によって予測されている。本研究で用いる Mg/X 共連続ナノコンポジットでは X 相に含まれる元素によって水素化の際に生じるひずみが異なると考えられる。つまり、X 相が Fe や Co の場合には X 相ほとんど水素化されないため X 相自体は変化せず、Mg は単純に X 相の力学的拘束を受けた状態で水素化されると考えられる。一方で X 相が Zr や Ti である場合、Mg の水素化に加えて X 相も水素化されるため Mg は上記の場合に比べてさらに大きなひずみが生じると考えられる。X 線回折法等で Mg 相のひずみを定量的に調べ、さらにコンポジットの水素吸蔵放出特性を調査し、それらを比較検討することによって Mg の水素吸蔵および放出に及ぼす弾性ひずみの影響を明らかにする。

### 4. 研究成果

#### (4.1) 金属溶湯デアロイングによる Mg/X 共連続コンポジットの組織制御法

Fe-Ni 前駆合金、Cr-Ni 前駆合金、Ti-Cu 前駆合金、V-Ni 前駆合金、(Ti-Cr-Zr)-Cu 前駆合金をそれぞれ Mg 溶湯に浸漬した際に生じるデアロイング反応とそれによって生じる Mg-X 複合組織について調べた。その結果、上記の前駆合金に含まれる Ni もしくは Cu が Mg 浴に溶出し、残された X 原子同士が凝集することによって X 相が Mg 溶湯中で連続的組織を生成した。この原理によって、Mg/Fe、Mg/Cr、Mg/Ti、Mg/V、Mg/(Ti-Cr-Zr)のコンポジット材料を得ることに成功した。これらのコンポジット材料の組織は数百ナノメートルから数ミクロン幅の X 相リガメントと Mg 相が互いに絡み合った共連続構造を有していた。コンポジット中に含まれる Mg 相と X 相の体積割合は前駆合金中の X と Ni もしくは Cu の割合によって変化することが分かった。また、

共連続構造は Mg 浴温度が高いほど粗大になる傾向があった。Mg 金属浴中で共連続構造が生成するメカニズムを調査するためにコンポジット組織とデアロイング温度および時間の関係を系統的に調べた結果、共連続構造は X 原子が前駆合金と Mg 溶湯との界面において拡散・凝集することによって発達することが示唆された。

#### (4.2) Mg/X 共連続コンポジット試料の組織に及ぼす合金化の影響

Mg/X 共連続コンポジットにおいて X に Mo などを微量添加することでコンポジット組織を微細化できることが分かった。このように元素を添加して共連続組織が微細化する理由は添加元素の拡散への影響によるものと考えられる。Mo など添加元素は単体の融点が高く、かつ原子サイズが大きいため、これらを添加することによって X 相の融点が上昇し、かつ原子サイズのミスマッチによって拡散に大きな活性化エネルギーを要するため、原子の移動が困難になると考えられる。この結果、同一温度におけるデアロイングによって X 相を生成する際の原子の移動が添加元素の無い場合に比べて狭い範囲に制限されることで、より微細な共連続コンポジット構造を形成すると考えられる。

#### (4.3) Mg/X 共連続コンポジット試料の水素吸蔵放出特性

本研究で得られたリガメント幅が 500 ~ 1000 nm 程度の Mg/Fe 共連続コンポジットはバルク形状であるにもかかわらず、1 MPa の水素雰囲気下で 10 K/min で 400 °C まで加熱すると容易に水素化された。一方で比較試料として用いた市販純 Mg 粉末 (粒径 250 ミクロン) は同条件下で全く水素化できなかった。次に水素化した試料を加熱して水素の放出温度を調べたところ、1 MPa の水素雰囲気下における水素の放出温度は約 300 °C であり文献で報告されている値とほぼ同じであった。これらの結果から、本研究で得た Mg/Fe 共連続ナノコンポジット材料では共連続構造特有の試料外界から試料深部に至る連続した Mg 相と X 相の界面が存在しており、これらが水素の高速拡散パスとして働いているものと推察される。この効果によって水素原子が試料深部まで速やかに浸透する結果、水素化反応速度が大きく向上したと考えられる。一方で当初予想していた共連続構造の力学的拘束から生じる弾性ひずみが水素吸蔵放出温度に及ぼす影響はこの試料においてはほとんど見られなかった。

### 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 5 件)

J.W. Kim, T. Wada, S.G. Kim, H. Kato,

Sub-micron porous niobium solid electrolytic capacitor prepared by dealloying in a metallic melt, *Materials Letters*, 査読有, 116 (2014) 223-226.

doi:10.1016/j.matlet.2013.11.036

T. Wada, H. Kato, Three-dimensional open-cell macroporous iron, chromium and ferritic stainless steel, *Scripta Materialia*, 査読有, 68 (2013) 699-702.

doi:10.1016/j.scriptamat.2013.01.011

加藤 秀実、和田 武、津田 雅史、卑・半金属およびそれらの合金によるオープンセル型ポーラス材料の開発、査読有、52 (2013) 395-403.

<https://www.jim.or.jp/>

M.Tsuda, T. Wada, H. Kato, Kinetics of formation and coarsening of nanoporous titanium dealloyed with Mg melt, *Journal of Applied Physics*, 査読有, 114 (2013) 113503.

doi:10.1063/1.482106

Y.C.K. Chen-Wiegart, T. Wada, 以下 7 名省略, 3D morphological evolution of porous titanium by x-ray micro- and nano-tomography, *Journal of Materials Research*, 査読有, 28 (2013)2444-2452.

doi: 10.1063/1.4821066

〔学会発表〕(計4件)

和田 武、湯蓋 邦夫、加藤 秀実、瀬川春彦、吉田浩一、金属溶湯デアロイング法によるナノポーラスシリコンの作製、日本金属学会秋季講演大会、2013年9月17日、石川

T. Wada, K. Yubuta, H. Kato, Preparation of Nanoporous Ti by Dealloying with Metallic Melt, IUMRS-ICA2012, August 27 2013, Korea  
J.W. Kim, T. Wada, H. Kato, Nano Open Porous Nb Metal by Dealloying Reaction in Metallic Melt Bath, IUMRS-ICA2012, August 27 2013, Korea

和田 武、加藤 秀実、金属溶湯デアロイング法によるオープンポーラス Fe および Cr の作製、日本金属学会春季講演大会、2013年3月29日、東京

〔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〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

和田 武 (WADA, TAKESHI)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号: 10431602