

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 9 月 21 日現在

機関番号：32682

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420035

研究課題名(和文) 微細・薄膜・積層化によるMg系合金の水素吸蔵量・放出温度の改善とその機構の解明

研究課題名(英文) Hydrogen absorption and desorption amount and temperature of Mg based alloys improved with fined, thinned and multilayered.

研究代表者

納富 充雄(notomi, mitsuo)

明治大学・理工学部・教授

研究者番号：70218288

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：水素貯蔵材料として資源が豊富で安価であり、水素化物の重量水素密度が高いマグネシウム(Mg)が注目されている。ただし、Mg水素化物の生成・分解には300℃以上の高温環境が必要であり、実用化の障害となっている。Mg系水素吸蔵合金の特性を改善するための方策としては、遷移金属との合金化が必須であるが、現在知られている合金相は貯蔵能力が十分でない。そこで、メカニカルアロイングによる結晶微細化、真空蒸着による薄膜化、薄膜を冷間圧縮することによる超積層化により水素吸蔵放出特性が改善されることを示した。さらに、活性化Knudsen流を利用することによって水素吸蔵合金の特性が改善されることも示した。

研究成果の概要(英文)：Magnesium is one of alternative materials for hydrogen storage since that is abundant and reasonable resource although the high temperature more than 300 °C is needed for nucleating its hydride and dissolving and what is a barrier of the application to automobile and so on. Alloying it to some transition metals might be one of the solutions to improving the property and it has not been got the enough result for the application. It was shown that the three kinds of processing, grinding the crystal grain by mechanical alloying, thinning the film by vacuum deposition and super-layering thin film by cold pressing are effective for better hydrogen absorption and desorption. It was also shown that the activated Knudsen flow developed the amount of hydrogen absorption and desorption for LaNi5 property.

研究分野：材料力学，機械材料

キーワード：水素吸蔵合金 水素貯蔵材料

1. 研究開始当初の背景

化石エネルギーの代替物として水素が注目され、燃料電池自動車の実用化が目指されているが、水素の貯蔵・供給が問題となっている。一般に、圧縮水素タンクが使用されているが、安全性・価格・体積貯蔵密度の課題が残っている。そこで、これに代わる水素貯蔵タンクの媒体として、水素吸蔵合金の利用が期待されている。水素吸蔵合金は、水素を固溶現象や化学的結合により取り込むことで、常温・常圧付近で標準状態の 1/1000 の体積に圧縮して安全に貯蔵可能である。最も広く用いられているのは LaNi<sub>5</sub> で、常温で吸蔵・放出の可逆反応が可能で、高価である。現在までに開発された水素吸蔵合金はレアメタル/アースを含むためいずれも高価であり、さらに、体積貯蔵密度は高いものの、重量貯蔵密度が低いという課題がある。

こうしたことから、資源が豊富で安価であり、水素化合物の重量水素密度が高い Mg (マグネシウム) が注目されている。ただし、MgH<sub>2</sub> の生成・分解には 300 近い高温が必要であり、その反応速度も非常に遅く、また非常に酸化しやすいため、改善が必要である。水素吸蔵合金の特性を改善するための方策としては、遷移金属との合金化が必須であるが、現在知られている合金相は貯蔵能力が十分でない。そこで、合金の(a)結晶構造の微細化、(b)薄膜化、(c)超積層化により、水素吸蔵能のより高い結晶相・結晶構造を探索する。さらに、水素吸蔵特性の改善には、(d)水素侵入口の確保と水素分子の活性化が必要であり、上記 3 つのアプローチと合わせた効果も期待できるが、Mg 系水素吸蔵材料において系統的な研究はまだ十分に行われていない。

2. 研究の目的

本研究では水素吸蔵量の増加と水素放出温度の低下を目的とした微細化・薄膜化・積層化による Mg 系水素吸蔵合金を製造し、そのメカニズムの解明を目指す。水素吸蔵量を増加させるために、メカニカルアロイング(MA)法による合金化や、真空蒸着法による薄膜を作製する。放出温度を低下させるために、MA法では結晶構造の微細化およびグラファイトによる複合化を、真空蒸着法では超積層化を試みる。さらに、多孔質材料に水素吸蔵薄膜を創製し、多孔質中に侵入する水素分子の活性化による吸蔵促進効果を検討する。これら試料に対して示差走査熱量(DSC)測定、x線回折(XRD)、走査型電子顕微鏡(SEM)観察等の化学分析を行い、その微細化・薄膜化・積層化がもたらしたこれら効果とそのメカニズムを解明する。

3. 研究の方法

(1) 微細化 Mg-Cu 合金

微細化の効果を調べるために Mg と Cu を MA 法で合金化した。その際、Graphite を添加した Mg-Cu-Grp 粉末も作製し、SEM 観察、

XRD, DSC を実施した。MA 条件を表 1 に示す。各試料は 60 あるいは 300 , 2.5MPa で 17 時間の水素化を行った。なお、水素化後の試料には試料番号にダッシュを付す。また、比較のために市販の MgH<sub>2</sub> に対しても一部解析を実施した。

Table 1 Conditions of MA

Samples	I	II	III	IV
Mg-Cu				
Mg-Cu-Graphite				
Ball filling factor [%]	10			
PB ratio	30			
Milling time [h]	20	40	80	40
Atmosphere[MPa]	0.15(Ar)			
Rotation speed [rpm]	200			
Ball	Stainless ball			

(2) Mg/Cu 薄膜

Mg を薄膜化することによる水素吸蔵放出特性の改善を検討する。Mg 等の粉末を抵抗加熱法でポリイミドフィルム(PI, 東レ・デュポン株式会社) 基板に真空(5.0×10<sup>-5</sup>Pa)蒸着し、Mg/PI (試料 I)および、Pd/Cu/Mg/Cu/Pd/PI (試料 II)の 2 種類の試料を作製した。詳細については表 2 に示す。試料 I は 200 と 300 , 試料 II は 25 , 100 , 200 で 2.5MPa で水素化を行った。

Table 2 The Mg and Mg/Cu thin films

No.	I	II
Type	Mg/PI	Pd/Cu/Mg/Cu/Pd/PI
Thickness [μm]	21.2 (13.7/7.5)	22.3 (23.7nm/0.291/14.0/0.484/47.6nm/7.5)
Cu content [at.%]	-	9.85

(3) Mg/Cu 超積層体

Mg 薄膜を多層化することによる水素吸蔵放出特性の改善を検討する。真空蒸着法にて Mg/Cu 多層膜を作製する。これら薄膜は作製条件によりアモルファス構造や微細結晶構造を持つ。さらに、この多層膜を繰り返し積層圧縮することで、超積層体を作製する。積層圧縮のプロセスは結晶粒を微細化させ、水素導入となる微小き裂が導入される。これが水素吸蔵・放出特性を改善すると考えられる。

Mg/Cu 超積層体の作製方法の概略図を図 1 に示す。ここでは Pd/Cu/Mg/Cu/Pd 超積層体および Pd/Cu/Mg/Cu/Pd/Polyimide 超積層体の 2 種類の試料を作製した。次に、作製した多層膜を 20mm 四方で切り出し、それを 2 枚重ねて圧縮試験機(AYC-300, JT トーション株式会社(現株式会社東京試験機))を用いて 200kN の荷重で 60s 保持して冷間圧縮を行った。そして、冷間圧縮した多層膜を半分に裁断して、それらを重ねて再び冷間圧縮を行った。この行程を 10 回繰り返して超積層体を作製した。

(4) 多孔質膜水素吸蔵合金積層体

多孔質材料は細孔を利用して気体分離を主

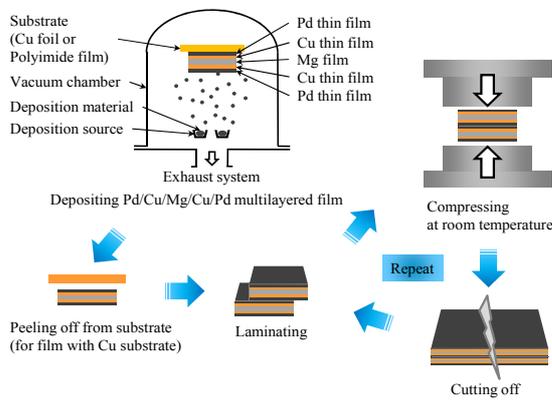


Fig. 1 The schematic illustration of the method of preparing a Mg/Cu super-laminate

な用途とする材料である．多孔質材料を透過する気体はその平均自由行程と材料の細孔径との関係から透過速度が変化する．この速度は分子量の平方根に逆比例することが知られている．このように，透過速度が分子量に依存するような流れを Knudsen (クヌッセン) 流と呼ぶ．細孔径が小さくなるにつれて Knudsen 流は純粋な Knudsen 流から表面流が加わった活性化 Knudsen 流となる．活性化 Knudsen 流では，細孔壁との相互作用からポテンシャルエネルギーが与えられる．各気体分子の平均自由行程が分かれば，細孔径を選択することによって活性化 Knudsen 流を生み出すことができる．そこで，水素吸蔵合金薄膜の表面に多孔質膜を積層して多孔質膜水素吸蔵合金積層体を作製し水素吸蔵放出特性の改善を検討する．

ここでは標準的な水素吸蔵合金である  $\text{LaNi}_5$  合金を薄膜化し，多孔質膜を積層する．これにより水素が多孔質膜を透過して  $\text{LaNi}_5$  に侵入するときに活性化 Knudsen 流が生じるように設計した．多孔質膜は，イミド樹脂に多孔質であるメソポラスシリカ膜を積層したポリイミドフィルムとなっている．

基板として stainless steel (SS) polyimide (PI) , mesoporous silica (MS) / PI 積層体の 3 種類の基板を準備し， $\text{LaNi}_5$  を真空蒸着法にて積層した．ここで作製した 4 種類の積層体の状態を模式的に図 2 に，各層の状態を表 3 に示す．試料 2 は基板の水素吸蔵量を評価するためのリファレンスとなっている．MS / PI 積層体の MS 側に  $\text{LaNi}_5$  を積層した試料 3 と PI 側に積層した試料 4 も試験に供した．

Table 3 Mesoporous silica/polyimide multi-layer

Name	1	2	3	4
Layer	LN/SS	MS/PI	LN/MS/PI	LN/PI/MS
Sub. Mass [g]	0.308	0.419	0.511	0.492
Dep. Mass [g]	0.034	-	0.039	0.033
Thick. $\text{LaNi}_5$ [ $\mu\text{m}$ ]	1.142	-	1.309	1.107

SS: stainless steel, LN:  $\text{LaNi}_5$ , MS: mesoporous silica, PI: polyimide

#### 4. 研究成果

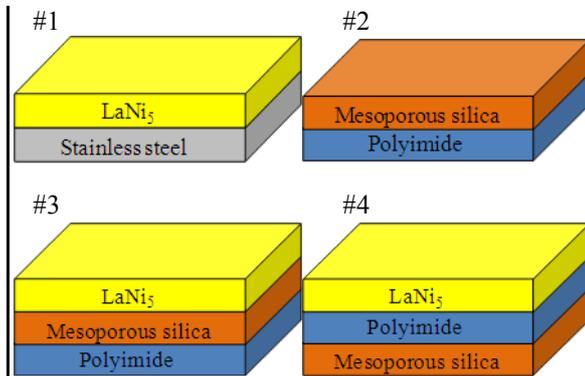


Fig. 2 Schematic figures of the order of layers

#### (1) 微細化 Mg-Cu 合金

MA 後の SEM 画像を図 3 に示す．ミリング時間が 20h の試料 I は粒径が大きく，ミリング時間 40h, 80h の試料 II, III と比較すると層状にはなっておらず扁平化している．一方，ミリング時間 20h 以上の試料では粒径は小さくボールやミル容器に付着するような形で回収された．

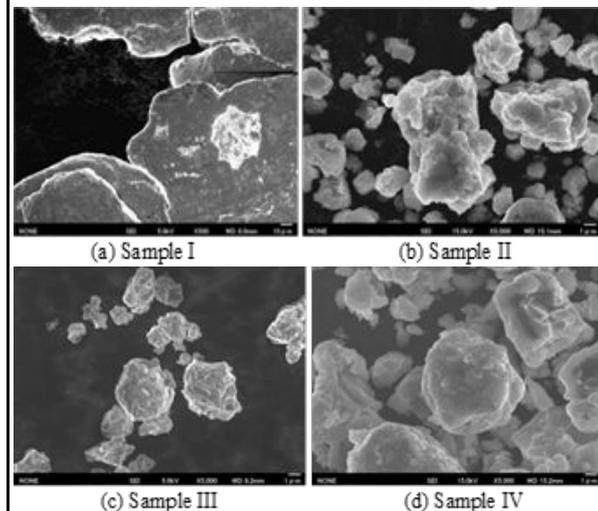


Fig. 3 Mg-Cu and Mg-Cu-Gr particles just after the MA

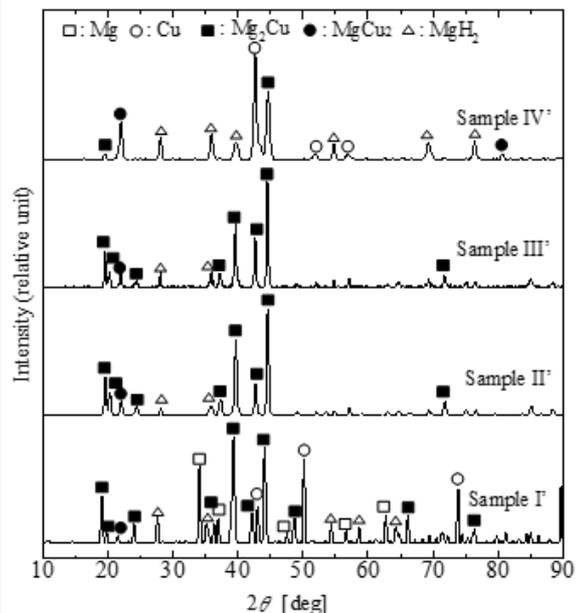


Fig. 4 XRD profiles after the hydrogenation at 300°C

300 水素化後の試料 I' から IV' に対して XRD を行った . そのプロファイルを図 4 に示す . いずれの試料でも Mg 水素化物の生成を確認した . なお , 水素化温度を 60 とした試料に対して XRD を行ったが , 全ての試料で Mg 水素化物の生成を確認できなかった .

DSC により試料 I' から IV' と市販 MgH<sub>2</sub> の降温時の比熱測定を行い 結果を図 5 に示す . プロファイル上に見られる吸熱ピークが水素放出によるものである . この結果から水素放出温度を同定し , 表 4 に示す . MgH<sub>2</sub> は最も高い 400 で水素を放出した . 一方 , 試料 I' は 350 で放出した . 微細化により約 50 の低下した . さらに , IV' は 290 で放出した .

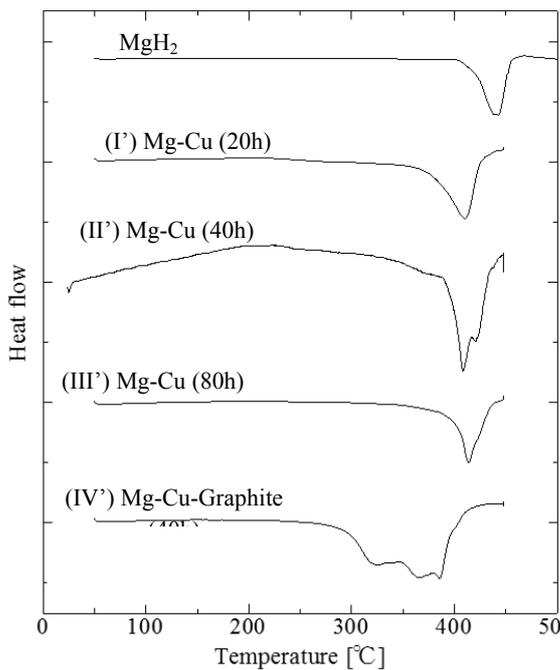


Fig. 5 DSC profiles of the Mg-Cu alloys and MgH<sub>2</sub>

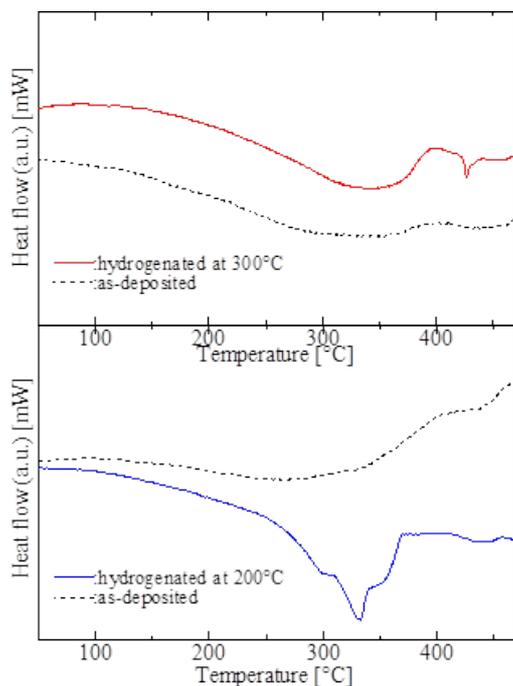


Fig. 6 DSC profiles of the Mg film and the Mg/Cu layer

これは graphite の効果であると考えられる . Graphite はミリング助剤として用いられ , ここでは Mg-Cu の固相合金化に寄与したと考えられる .

Table 4 Desorption temperature of the samples

Sample	I'	II'	III'	IV'	MgH <sub>2</sub>
Temp. [°C]	350	380	350	290	400

まとめると , 微細化した Mg-Cu 合金は 300 で水素化物を生成し , 350 で水素を放出する . さらに graphite を添加すると , 290 で水素を放出する .

### ( 2 ) Mg/Cu 薄膜

DSC 測定より , 300°C で水素化した試料 I と 200°C で水素化した試料 II では水素の放出が確認された . しかし , 200°C で水素化した試料 I や 100°C 以下で水素化した試料 II では水素の放出が確認されなかった . ここで , 各試料の作製直後と水素放出が確認された DSC 測定の結果を図 6 に示す . 試料 I の放出温度は 425 , 試料 II の放出温度は 290 であり , 後者の水素放出温度は 160 低下した .

まとめると , 薄膜化した Mg は 425 で水素を放出する . これは MgH<sub>2</sub> 粉末と比較して放出温度が約 25°C 低下している . さらに , 薄膜化した Mg に Cu と Pd を積層することで , 放出温度が 290 となる .

### ( 3 ) Mg/Cu 超積層体

図 7 に試料 I および試料 II の断面 SEM 像(組

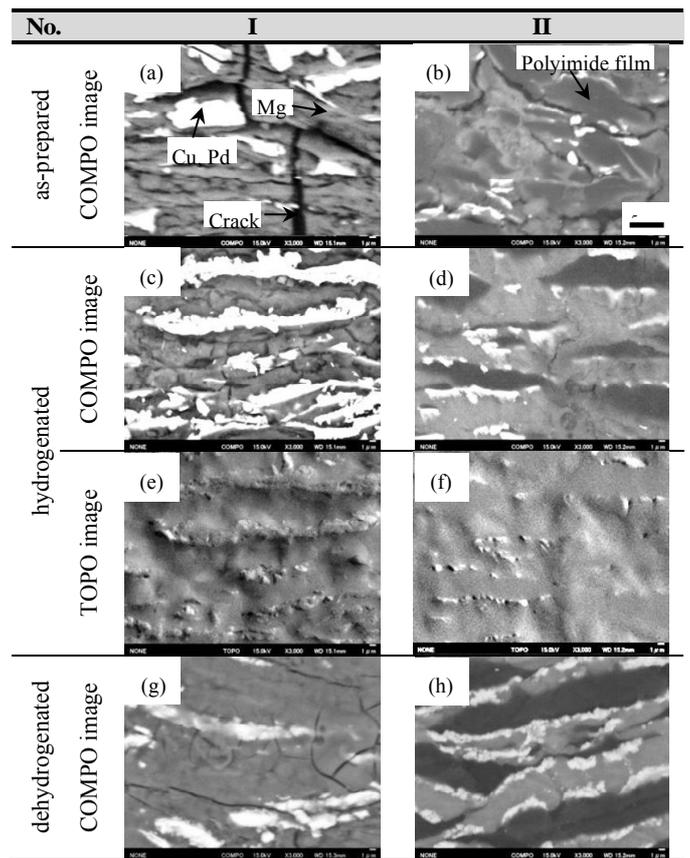


Fig. 7 SEM images of sample I and sample II

成画像(COMPO 像), 凹凸像(TOPO 像))を示す. COMPO 像は元素番号が大きい元素ほど明るい像となる. 作製直後の試料 I (図 7(a)) は Mg 層がサブ  $\mu\text{m}$  オーダーで積層しており, き裂が多く存在することが分かる. このき裂が表面積や水素拡散経路が増加し, 水素の吸蔵放出温度および速度の改善に期待できる. また, Cu/Pd 層が塊を形成しているが, これは Cu と Pd の触媒効果が減少する可能性がある.

作製直後の試料 II (図 7(b)) も Mg 層がサブ  $\mu\text{m}$  オーダーで積層し, き裂が多く存在する. 一方, 試料 I (図 7 (a)) よりもき裂は少ないが, Cu/Pd 層がサブ  $\mu\text{m}$  オーダーでポリイミドフィルムとともに分散しており, Cu と Pd の触媒効果が期待できる.

図 8 に試料 I および試料 II の DSC 測定による水素放出温度の測定結果を示す. 試料 I は水素放出に相当する吸熱反応が認められない. これは, 試料 I は, 25 で水素化しないことを示している. 一方, 試料 II は 200°C に吸熱反応があり, これは水素放出温度の改善を示している.

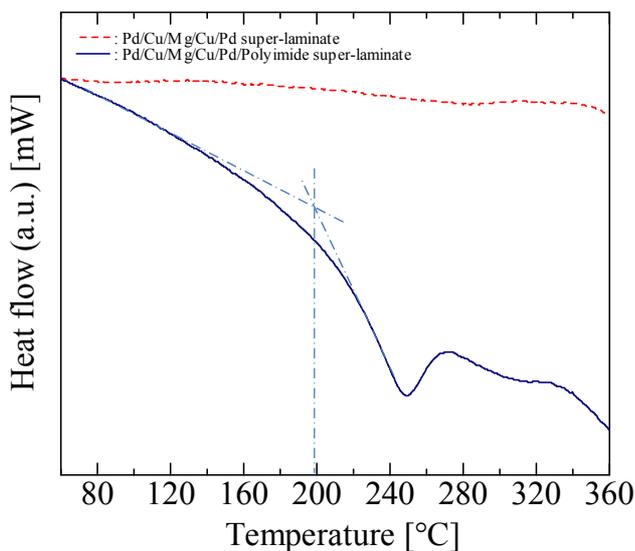


Fig. 8 DSC trace showing the dehydrogenation behavior of sample I and sample II

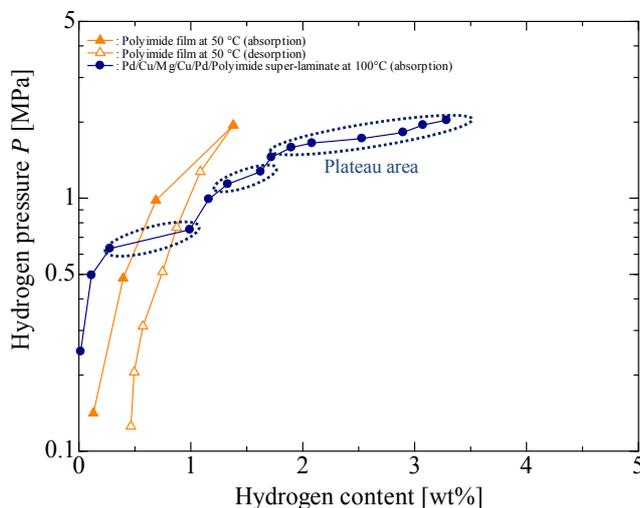


Fig. 9 PCT diagram of Polyimide film (at 50°C) and sample III~V (at 100°C)

している.

図 9 にポリイミドフィルム単体(測定温度 50°C) および試料 III~V(測定温度 100°C)の PCT 線図を示す. ポリイミドフィルムの最大水素吸蔵量は 1.380wt%であり, 0.464wt%まで水素を放出した. また, プラトー領域は確認できないことから, ポリイミドフィルム中では水素は水素化物を形成せず, 固溶していると考えられる.

試料 III~V は 2.50 MPa まで測定しその時の水素吸蔵量は 3.286wt%に到達した. さらにプラトー領域は平衡水素圧 0.75MPa, 1.14~1.27MPa, 1.49MPa~の 3 段階となった. 純 Mg は水素吸蔵・放出に 300°C 以上の高温を必要とするのに対し, 試料 III~V は 100°C で 3.286wt%の水素を吸蔵した.

まとめると, Pd/Cu/Mg/Cu/Pd/Polyimide 超積層体は 100°C, 2.50MPa で 3.286wt%の水素を吸蔵し, 室温にて水素化した場合には約 200°C で水素を放出する.

#### (4) 多孔質膜水素吸蔵合金積層体

試料室温度が 40 のときの PCT 曲線測定結果を図 10 に示す. 図の横軸は水素吸蔵量  $W$  (LaNi<sub>5</sub> 薄膜重量に基板重量を加えた総重量に対する吸蔵された水素原子重量) 縦軸は平衡水素圧である. 水素吸蔵合金と多孔質材料を積層させた試料 3, 4 は水素吸蔵量が増加している. 表 5 に各試料の最大水素吸蔵量を示す. 試料 1 に対して, 試料 3 は 1.88 倍, 試料 4 は 1.71 倍ほど水素吸蔵量が増加した.

Knudsen 流は細孔径と平均自由行程の比が 0.1 ~ 10 の範囲にあると生じる. 水素の平均自由行程は 112.3 nm, メソポーラスシリカの細孔径は 30 nm であり, その比は 3.74 で Knudsen 流が生じる. 試料 2 ではポリイミド側では水素は水素分子のまま吸蔵される.

一方, 試料 3 ではポリイミド側から水素分子が吸蔵され, 吸蔵しきれなくなった水素原子は再び水素分子となり, メソポーラスシリカ膜に飛び出す. そして, Knudsen 流により活性化され, LaNi<sub>5</sub> 薄膜表面で通常よりも多く水素原子に解離し, 水素化物として吸蔵される. さらに, 試料 4 では, メソポーラスシ

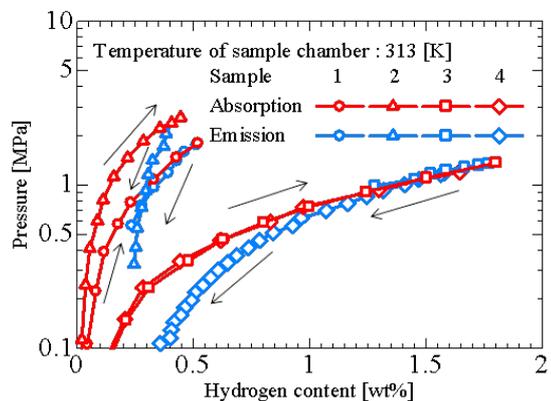


Fig. 10 PCT curve of LaNi<sub>5</sub>/mesoporous silica measured at 313 K

リカ膜で活性化した水素分子がイミド樹脂を透過中でも活性化したままで LaNi<sub>5</sub> 薄膜表面に接触し、通常よりも多く水素原子に解離して水素化物として吸蔵される。このように Knudsen 流れにより水素分子が活性化したと考えられる。

Table 5 Maximum hydrogen absorption content

Name	1	2	3	4
Max. HA [wt%]	0.52	0.44	1.80	1.54

まとめると、stainless steel を基板とした LaNi<sub>5</sub> の薄膜に対して、mesoporous silica / polyimide 積層体を基板とした LaNi<sub>5</sub> 薄膜は 1.5 倍から 1.8 倍の水素を吸蔵する。これは、Knudsen 流による水素の活性化によると考えられる。

#### 4. 研究成果

Mg 系合金をメカニカルアロイングによる微細化および複合化、また真空蒸着法による薄膜化、さらに冷間圧縮による超積層化によって、水素吸蔵温度および放出温度が低下することが示された。

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

1. PLD 法により作製した Mg/Fe 積層体の水素吸蔵放出特性, 中島 洋平, 納富 充雄, 日本機械学会論文集, 81, 823, 1-14, 2015

〔学会発表〕(計 10 件)

1. TiFe<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.2</sub> 合金の添加による Mg の水素吸蔵・放出特性改善, 前田 直樹, 納富 充雄, 日本機械学会関東支部第 22 期講演会, No.160-1, GS0411, 1-2, 2016
2. 圧延 Mg 箔に Fe が積層されたフィルムの水素吸蔵放出特性評価, 山崎 大輔, 納富 充雄, 2015 年度年次大会, No.15-1, G0400604, 1-5, 2015
3. Development For Hydrogen Storage Mg - Ti Solid Solution By Mechanical Alloying, Naoki MAEDA, Mitsuo NOTOMI, 4th Asian Symposium on Materials and Processing, 2015
4. Hydrogen Absorption-Desorption Properties of Mg/Ti Multi-Layer, Takuma Hashimoto, Mitsuo Notomi, TMS2015, 2015
5. The influence of Ti layer on the hydrogen desorption properties of Mg in multi-layer, T. Hashimoto, M. Notomi, Recent Advances in Structural Integrity Analysis: Proceedings of the International Congress (APCFS/SIF-2014), 396-400, 2014
6. Hydrogen Desorption Property of Mg/Ti Laminate with Pulsed Laser Deposition, Takuma HASHIMOTO, Mitsuo NOTOMI, Proceedings of the 9th International Symposium on Mechanics, Aerospace and Informatics Engineering 2014, 99-102, 2014
7. Improved of hydrogen desorption properties

of Mg-based Alloys prepared with Mechanical Alloying, Yuichiro YAMADA, Mitsuo NOTOMI, Proceedings of the 9th International Symposium on Mechanics, Aerospace and Informatics Engineering 2014, 123-126, 2014

8. Hydrogen Storage Properties of Mg/Fe Multilayer Film with Ultra Vacuum Deposition Method, Daisuke Yamazaki, Mitsuo Notomi, Proceedings of the 9th International Symposium on Mechanics, Aerospace and Informatics Engineering 2014, 123-126, 2014
9. ボールミリングにより作製した Mg-Cu-Graphite の水素吸蔵特性, 伊藤 秀平, 納富 充雄, 吉平 拓朗, 日本機械学会第 21 回機械材料・材料加工技術講演会(M&P2013) CD-ROM 論文集, 13-31, 509, 3, 2013
10. PLD 法により作製した Mg/Fe 積層体の水素吸蔵特性, 中島 洋平, 納富 充雄, 日本機械学会第 21 回機械材料・材料加工技術講演会(M&P2013) CD-ROM 論文集, 13-31, 513, 3, 2013

〔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

#### 6. 研究組織

(1)研究代表者

納富 充雄 (Mitsuo NOTOMI)

明治大学・理工学部・教授

研究者番号: 70218288

(2)研究分担者

( )

研究者番号:

(3)連携研究者

( )

研究者番号:

(4)研究協力者

中島 洋平, 前田 直樹, 山崎 大輔,

橋本 卓磨, 伊藤 秀平, 吉平 拓朗,

山田優一朗