

令和 2 年 4 月 24 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06853

研究課題名(和文)水素化誘起自己組織化構造を利用した高容量低コスト水素貯蔵材料の開発

研究課題名(英文) Development of high capacity and low cost hydrogen storage materials using self-organization induced by hydrogenation

研究代表者

浅野 耕太 (Asano, Kohta)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・主任研究員

研究者番号：30415640

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：Mg系水素化物はその高い質量および体積水素密度と低い材料コストから水素エネルギー関連材料として魅力が高い。しかし、それらの多くは常温・常圧付近において熱力学的に安定であることから水素の放出が困難である。本研究では、立方晶系構造をもつMg₂FeH₆とMg₂Siから成るMg₂FexSi_{1-x}水素化物の合成を試みた。Si-rich組成側(x < 0.5)において、ナノメートルサイズのMg₂FeH₆がMg₂Si中に埋め込まれた構造をもち、それによってMg₂FeH₆がひずみ、熱力学的安定性を低下できることが明らかになった。この結果は軽量で低材料コストの水素貯蔵材料の実現に貢献できるものと考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、再生可能エネルギー起源のエネルギーシステム高効率化を目指して、高水素貯蔵密度かつ低コストのMgを水素貯蔵材料として利用すべく水素化物合成研究を実施した。Mgの主課題は水素化物の不安定化を図り、水素吸蔵放出反応温度を低下させることである。高い水素貯蔵量および低い原料金属コストを実現するため、Mg、FeおよびSiから成る新たな水素化物の合成に成功し、各種構造解析により特殊なナノメートル構造が水素とMgの反応温度低下に結びつくことが実験的に示された。本研究により、水素エネルギーの広い社会普及に向けた低コスト水素貯蔵材料の開発指針が得られたものと期待できる。

研究成果の概要(英文)：Mg based hydrides are attractive hydrogen energy materials because of their relative high gravimetric and volumetric hydrogen storage capacities combined with low material costs. However, most of them are too stable to release the hydrogen under moderate conditions. Here we synthesize the hydride of Mg₂FexSi_{1-x} which consists of Mg₂FeH₆ and Mg₂Si with the same cubic structure. For Si-rich hydrides (x < 0.5), Mg₂FeH₆ domains are nanometer-sized and embedded in a Mg₂Si matrix. This synthesized metallographic structure leads to a distortion of the Mg₂FeH₆ lattice, resulting in the thermal destabilization. Our results indicate that nanometer-sized Mg based transition metal hydrides can be formed by the hydrogenation of nonequilibrium Mg-Fe-Si composites. In this way, the thermodynamics of hydrogen absorption and desorption can be tuned which allows for the development of light-weight and inexpensive hydrogen storage materials.

研究分野：水素貯蔵材料

キーワード：エネルギー材料 水素貯蔵材料 構造材料 非平衡合金 クラスタ構造

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

水素と金属間の化学反応を利用して可逆的に水素を出し入れできる水素貯蔵材料は、再生可能エネルギーの導入拡大を図りつつも、高効率なエネルギーシステムの構築を目指す上で期待される用途が多い。太陽光および風力などの自然エネルギーとの需給バランスを制御するため、余剰発電時に電力を水素として貯蔵すれば、需要に応じて燃料電池により発電できる。また、災害時など電力を確保できない状況下でも水素貯蔵材料を用いることで、水素ガスの圧縮あるいは燃料電池への水素の安定供給のための圧力制御などが可能となる。しかしながら、これまでに水素貯蔵材料が広く利用されなかった主原因は高い材料コストにあり、希土類あるいは希少遷移金属の使用を低減する必要がある。本研究では、非平衡合金が水素化反応時にナノメートルオーダーで自己組織化する現象を利用して、高水素貯蔵密度かつ低コストの Mg を主成分とした新しい水素貯蔵材料を合成する。

水素貯蔵材料としての Mg の課題は、水素の吸蔵放出に要する現状 300°C 程度以上の反応温度を低下させることである。高温が必要となる物性的な要因は、水素化物 MgH_2 の安定性が高すぎること、 MgH_2 中の水素の拡散速度が極めて遅いことである。これまでに世界中で様々な金属組成の Mg 系合金が試作されてきたが、十分な低温化には至っていない。そのため Mg を中・高温熱源近くで限定利用する選択も考えられるが、650°C の低融点ゆえに Mg 粒同士の融着が水素との反応耐久性を低下させる。研究代表者はこれらの課題を克服する方策を得るため、Mg と平衡状態では非混合性の遷移金属から成る合金を作製してその水素化物の構造を明らかにした[1,2]。一連の試作において例えば Mg - Ti 系合金の水素化物では、Ti 基質組織中に 0.5 ~ 1 nm 程度の Mg クラスタが分散した緻密な構造を形成できることを発見した。その水素吸蔵放出性能を明らかにした結果、Mg を囲む Ti との界面に発生する応力が Mg 水素化物を不安定化することが分かった(反応温度約 100°C 低下に相当)。さらに、水素の拡散距離が nm オーダーに短縮され反応速度が向上すること、非混合性の Ti が Mg 同士の融着を防ぐため、研究代表者が見出した Mg クラスタ組織は Mg 系材料の 3 つの課題すべてを解決することができる。

2. 研究の目的

本研究で主として取り扱う水素化物は、原料コストの低い $Mg_2Fe_xSi_{1-x}$ で表される非平衡合金を水素ガス中で特定の熱処理を施すことで得られ、これまでの研究によりナノメートルオーダーで局所的に Mg_2FeH_6 と Mg_2Si が生成していることが明らかになっている。注目すべきは両者は同じ立方晶系構造をもちコヒーレントに繋がっている点である。 $Mg_2Fe_{0.25}Si_{0.75} - H$ の透過型電子顕微鏡(TEM)観察および放射光 X 線全散乱実験による二体分布関数(PDF)解析では、実際に 2 nm 程度以下の Mg_2FeH_6 が Mg_2Si 中に分散した構造をもつことが示された。本研究では、種々の組成をもつ水素化物の合成条件を変えながら試作して、その詳細な構造と水素吸蔵放出性能を明らかにする。この一連の過程により、水素吸蔵放出反応温度、速度および耐久性の課題をクリアした水素貯蔵材料を目指す。

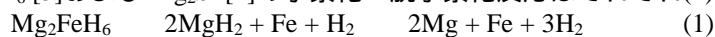
3. 研究の方法

Mg、Fe および Si から成る非平衡合金を作製し、水素化条件を最適化してナノメートルオーダーで Mg_2FeH_6 と Mg_2Si がコヒーレントな構造をもつ水素化物を合成する。その際、Fe 濃度を極力高め、高水素貯蔵量を実現する。水素を含む構造情報を固体 NMR(核磁気共鳴)実験等にて明らかにし、水素の吸蔵放出温度の低下につながる水素化物不安定化のメカニズムを材料構造的に解明する。さらに、材料の水素の吸蔵放出繰り返し耐久性を高めるため、Fe あるいは Si の拡散を抑制する元素の添加等を検討する。

4. 研究成果

(1) $Mg_2Fe_xSi_{1-x}$ 水素化物の作製と水素吸蔵放出性

Mg_2FeH_6 [3] および Mg_2Si [4] の水素化・脱水素化反応はそれぞれ(1)および(2)式で表される。



Mg_2FeH_6 は脱水素化過程、 Mg_2Si は水素化過程においてそれぞれ分解反応を伴い、室温付近において反応は遅くほぼ進行しない。 Mg_2FeH_6 および Mg_2Si は共に空間群 $Fm-3m$ の立方晶系構造をもち、両者の格子定数差は 1.4% 程度である。Mg - Fe - Si 系平衡状態図によれば[5]、 $Mg_2Fe_xSi_{1-x}$ ($0 < x < 1$) で表される金属間化合物は存在しないため、まず Mg_2FeH_6 と Mg_2Si がコヒーレントに分散した構造をもつ水素化物の合成を目指した。

図 1 はボールミリング後に水素中熱処理を行って作製した $Mg_2Fe_xSi_{1-x}$ ($x = 0, 0.15, 0.25, 0.50, 0.75, 0.90, 1$) 水素化物の X 線回折プロファイルを示したものである。 $x = 0, 1$ それぞれにおいて立方晶構造をもつ Mg_2Si および Mg_2FeH_6 が生成していることが確認された。 $x = 0.50, 0.75, 0.90$ ではこれら二相が格子定数の違いに相当して回折角がずれた位置に観測されたが、 $x = 0.15, 0.25$ では明瞭なピークの間隔は認められず、二相が生成しているようには見られない。

次にまず、得られた水素化物の熱力学的安定性を評価することとした。 $x = 0.15, 0.25, 0.75, 0.90$ の水素化物の 350 における水素放出過程の平衡水素圧力 P - 水素濃度 C 等温線を図 2(a) に示す。各等温線にはプラトー領域が観測され、このプラトー圧力が水素化物の分解圧力、すなわち

水素化物相の安定性と相関をもつ。 $x = 0.75, 0.90$ については、過去の文献等から Mg_2FeH_6 とほぼ同じプラトー圧力であることが確認され、図 1 で示されていた Mg_2FeH_6 相の脱水素化反応に相当するものと考えられる。他方、 $x = 0.15, 0.25$ ではプラトー圧力が $x = 0.75, 0.90$ のものに比べて高いことが分かった。プラトー圧力の上昇は脱水素化反応が容易に起こることを示しており、 $x = 0.15, 0.25$ で生成した水素化物は Mg_2FeH_6 よりも熱力学的安定性が低いことに相当する。しかし、よりプラトー領域が明瞭である $x = 0.25$ に着目してみると、そのプラトー圧力は約 0.55 MPa でありこれは同温度における MgH_2 のものと近い。したがって、プラトー圧力の大きさからは $x = 0.15, 0.25$ で生成した水素化物が Mg_2FeH_6 あるいは MgH_2 であることを判別することはできなかった。

$P - C$ 等温線により見積もられた水素放出前の水素化物の水素濃度を図中に化学式として記載したが、Fe 組成 x が高いほど水素濃度は高いことが分かる。図 2(b) は $Mg_2Fe_xSi_{1-x}$ 水素化物の水素濃度 y の x 依存性をまとめたものである。 $Mg_2Fe_xSi_{1-x}$ 水素化物中に Mg_2FeH_6 および Mg_2Si の二相のみが生成していると仮定すると、図中の赤の点線のように $y = 6x$ の比例関係になるはずである。一方で Mg_2FeH_6 ではなく単に MgH_2 が生成している場合は、青の点線のように $y = 4x$ となる。本研究にて作製された $Mg_2Fe_xSi_{1-x}$ 水素化物をプロットしてみると、 $x = 0.15$ については不明瞭であるものの、 $y = 4x$ に比べて大きい y を示し、特に $x = 0.25$ は $y = 6x$ に近い。よってこれらの水素化物は、主に Mg_2FeH_6 および Mg_2Si によって形成されており、 $x < 0.5$ の Si-rich 組成側では Mg_2Si マトリックス中にナノメートルサイズの Mg_2FeH_6 が分散していることが考えられる。

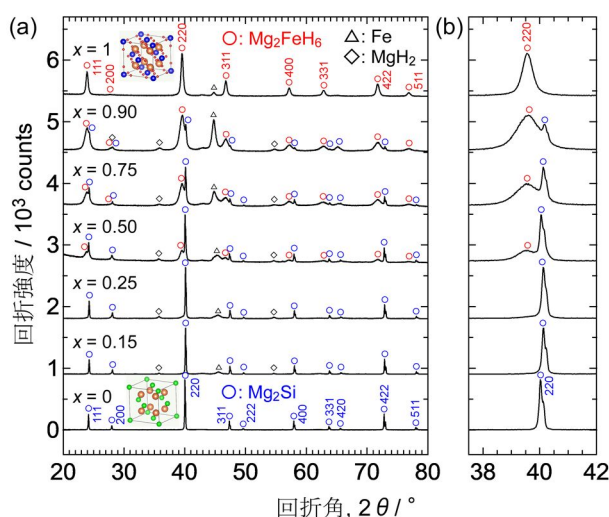


図 1: $Mg_2Fe_xSi_{1-x}-H$ ($x = 0, 0.15, 0.25, 0.50, 0.75, 0.90, 1$) の X 線回折プロファイル: (a) $20.0^\circ \sim 80.0^\circ$; (b) $37.5^\circ \sim 42.0^\circ$.

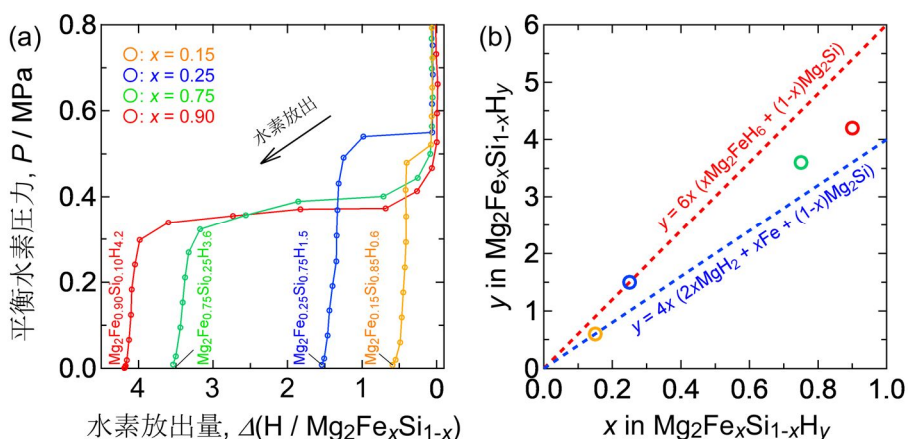


図 2: (a) $Mg_2Fe_xSi_{1-x}-H_2$ ($x = 0.15, 0.25, 0.75, 0.90$) 系の 350 K における水素放出過程の $P - C$ 等温線および (b) $Mg_2Fe_xSi_{1-x}H_y$ における水素濃度 y の Fe 濃度 x 依存性。

(2) Mg_2Si マトリックス中のナノメートルサイズの Mg_2FeH_6 の構造

$Mg_2Fe_xSi_{1-x}$ 水素化物の Si-rich 組成側 ($x < 0.5$) において $P - C$ 等温線におけるプラトー圧力の上昇が明瞭であった $x = 0.25$ について特に集中してその構造を明らかにすることとした。図 3(a) および (b) は図 1 で示した X 線回折プロファイルのうち、 $x = 1$ および 0.25 のそれぞれについてリートベルト解析を行った結果である。 $x = 1$ については、 Mg_2FeH_6 の他に少量の原料の Fe が検出

され、二相モデルで解析したところそれぞれの格子定数は文献値とよく一致した。他方、 $x=0.25$ すなわち $\text{Mg}_2\text{Fe}_{0.25}\text{Si}_{0.75}\text{H}_{1.5}$ については、 Mg_2FeH_6 , Mg_2Si , MgH_2 , Fe の四相モデルでの解析を行った。実験プロファイルはこのモデルによりよく再現されたが、 Mg_2FeH_6 相からの回折は微小な上に Mg_2Si 相の回折ピークに重なっているようにも見え、やはり Mg_2FeH_6 相の生成を強く主張することはできない。 Mg_2FeH_6 は Mg^{2+} および $(\text{FeH}_6)^{4-}$ からなるイオン性の化合物であり、 Fe 原子の周りに6つの H が配置する構造をもつ。固体核磁気共鳴 (NMR) 実験により H 周りの状態を明らかにすることを目指したが、 Fe のもつ磁性により NMR シグナルがブロードになり、構造の詳細に関する情報を引き出すことは困難であった。

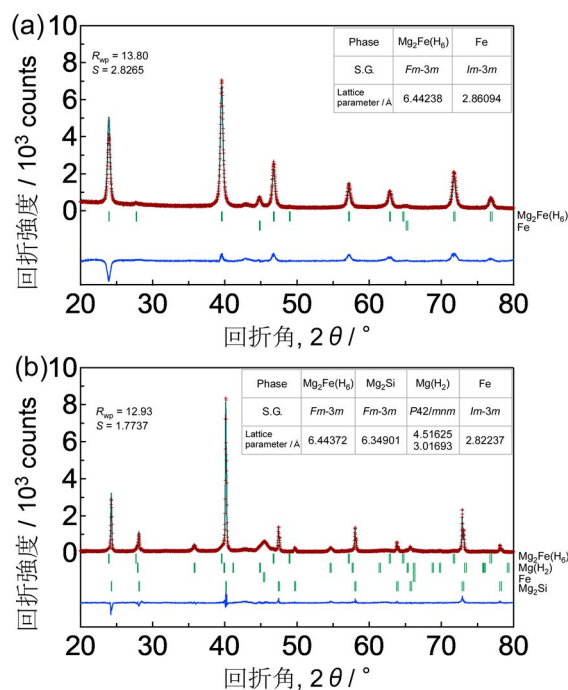


図 3: $\text{Mg}_2\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x}\text{H}$ ($x =$ (a) 1, (b) 0.25) の X 線回折プロファイルのリートベルト解析結果。

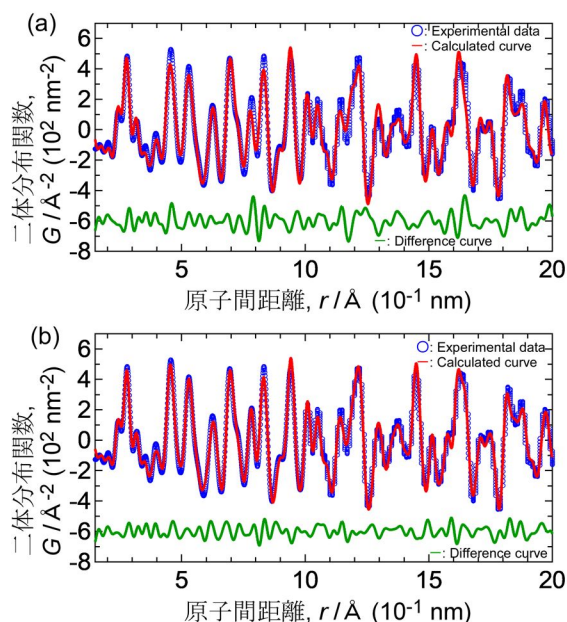


図 4: $\text{Mg}_2\text{Fe}_{0.25}\text{Si}_{0.75}\text{H}_{1.5}$ の放射光 X 線原子二体分布関数 (PDF): (a) Mg_2Si , MgH_2 , Fe の三相モデル、(b) Mg_2FeH_6 , Mg_2Si , MgH_2 , Fe の四相モデル。

そこで $\text{Mg}_2\text{Fe}_{0.25}\text{Si}_{0.75}\text{H}_{1.5}$ について、本研究では当初計画していなかった透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察およびメスbauer分光実験を実施したところ[6]、 Mg_2Si マトリックス中に数 \sim 数 10 nm の大きさの Fe -rich 化合物が多数分散していることが示され、その Fe は FeH_6 イオンを生成していることが示された。この情報を基にして、さらに詳しい構造解析を試みるべく、放射光 X 線全散乱実験を行った。図 4 は $\text{Mg}_2\text{Fe}_{0.25}\text{Si}_{0.75}\text{H}_{1.5}$ の放射光 X 線全散乱実験から得られた原子二体分布関数 (PDF) を示したものである。図 4(a)は Mg_2Si , MgH_2 , Fe の三相モデル、図 4(b)は

Mg₂FeH₆, Mg₂Si, MgH₂, Fe の四相モデルを用いてそれぞれ同じ PDF データをフィッティングした結果であるが、四相モデルの方が緑線で表される実験データとモデルの残差が小さく、結果がよいことが分かった。これは四相すなわち Mg₂FeH₆ 相が含まれていることを支持する結果であり、Mg₂Fe_{0.25}Si_{0.75}H_{1.5} 中の Fe の大半は Mg₂FeH₆ 相を生成していることを示すものである。メスバウアー分光実験より、FeH₆ イオンは非対称にひずんでいることも示唆されたことを総合すると、Si-rich 組成の Mg₂Fe_xSi_{1-x} 水素化物中にはナノメートルオーダーの微小かつひずんだ Mg₂FeH₆ が生成しており、そのために水素化物相としての熱力学的安定性が低下して、脱水素化反応が起こりやすくなったものと考えられる。

(3) まとめ

本研究により、Mg₂FeH₆ と Mg₂Si から成る Mg₂Fe_xSi_{1-x} 水素化物を作製することができ、特に Si-rich 組成側 ($x < 0.5$) では Mg₂Si マトリックス中にナノメートルサイズでひずんだ Mg₂FeH₆ が生成していることが各種構造解析実験により明らかになった。そのような特殊な構造により、本研究の目的である Mg₂FeH₆ 相の熱力学的安定性の低下に至った。水素貯蔵材料として社会で広く利用されるためには、さらなる水素化物の不安定化が重要であり、合金あるいは水素化物作製の条件、添加または置換元素を検討することで、Mg 系水素化物サイズ縮小と結晶中のひずみを考慮した材料開発を引き続き継続する。

参考文献

- [1] K. Asano, H. Kim, K. Sakaki, K. Page, S. Hayashi, Y. Nakamura, E. Akiba, J. Alloys Compd. 593 (2014) 132-136.
- [2] K. Asano, R. J. Westerwaal, A. Anastasopol, L. P. A. Mooij, C. Boelsma, P. Ngene, H. Schreuders, S. W. H. Eijt, B. Dam, J. Phys. Chem. C 119 (2015) 12157.
- [3] J.-J. Didisheim, P. Zolliker, K. Yvon, P. Fischer, J. Schefer, M. Gubelmann, A. F. Williams, Inorg. Chem. 23 (1984) 1953-1957.
- [4] J. J. Vajo, F. Mertens, C. C. Ahn, R. C. Bowman, Jr., B. Fultz, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 13977-13983.
- [5] V. Raghavan, J. Phase Equil. Diff. 33 (2012) 236-237.
- [6] K. Asano, H. Kim, K. Sakaki, Y. Nakamura, Y. Wang, S. Isobe, M. Doi, A. Fujita, N. Maejima, A. Machida, T. Watanuki, R. J. Westerwaal, H. Schreuders, B. Dam, Inorg. Chem. 59 (2020) 2758-2764.

5. 主な発表論文等

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

1. 著者名 Asano Kohta, Kim Hyunjeong, Sakaki Kouji, Nakamura Yumiko, Wang Yongming, Isobe Shigehito, Doi Masaaki, Fujita Asaya, Maejima Naoyuki, Machida Akihiko, Watanuki Tetsu, Westerwaal Ruud J., Schreuders Herman, Dam Bernard	4. 巻 59
2. 論文標題 Metallurgical Synthesis of Mg ₂ FexSi _{1-x} Hydride: Destabilization of Mg ₂ FeH ₆ Nanostructured in Templated Mg ₂ Si	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 2758 ~ 2764
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.9b03117	査読の有無 有
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 該当する

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 2件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Kohta Asano
2. 発表標題 Destabilization of Mg Hydride: Self-Organized Nanoclusters in Immiscible System
3. 学会等名 The 16th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems (MH2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 浅野耕太, Hyunjeong Kim, 榊浩司, 中村優美子, 王永明, 磯部繁人, 土井正晶, 藤田麻哉, 前島尚行, 町田晃彦, 綿貫徹, Ruud J. Westerwaal, Herman Schreuders, Bernard Dam
2. 発表標題 Mg ₂ FexSi _{1-x} -Hの合成と構造
3. 学会等名 「水素化物に関わる次世代学術・応用展開研究会」第5回研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 浅野耕太, Kim Hyunjeong, 榊浩司, 町田晃彦, 綿貫徹, 土井正晶, 藤田麻哉
2. 発表標題 Mg ₂ Fe _{0.25} Si _{0.75} -Hの合成および構造モデル
3. 学会等名 日本金属学会春期大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kohta Asano, Yanshan Lu, Hyunjeong Kim, Kouji Sakaki, Yumiko Nakamura, Herman Schreuders, Bernard Dam
2. 発表標題 Destabilization of Mg Hydride by Self-Organized Nanoclusters embedded in Immiscible Metals
3. 学会等名 15th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids (DSL2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kohta Asano, Hyunjeong Kim, Kouji Sakaki, Yumiko Nakamura, Yongming Wang, Shigehito Isobe, Masaaki Doi, Asaya Fujita, Naoyuki Maejima, Akihiko Machida, Tetsu Watanuki, Ruud J. Westerwaal, Herman Schreuders, Bernard Dam
2. 発表標題 Metallurgical Synthesis of Mg ₂ Fe _x Si _{1-x} Hydride: Destabilization of Mg ₂ FeH ₆ Nanoconfined in Templated Mg ₂ Si
3. 学会等名 Gordon Research Conference Hydrogen-Metal Systems (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 浅野耕太、Kim Hyunjeong、榊浩司、中村優美子、王永明、磯部繁人、土井正晶、藤田麻哉、前島尚行、町田晃彦、綿貫徹
2. 発表標題 Mg ₂ Si中に埋め込まれたMg ₂ FeH ₆ の不安定化
3. 学会等名 日本金属学会秋期大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 浅野耕太、Lu Yanshan、Charbonnier Veronique、Kim Hyunjeong、榊浩司、中村優美子
2. 発表標題 ナノ構造を利用した低コストMg系水素貯蔵材料の開発
3. 学会等名 日本金属学会春期大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
研究協力者	キム ヒョンジョン (Kim Hyunjeong)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・主任研究員 (82626)	
研究協力者	榎 浩司 (Sakaki Kouji)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・グループリーダー (82626)	
研究協力者	ダム ベルナルド (Dam Bernard)	デルフト工科大学・応用科学科・教授	