様　式　C－19、F－19－1、Z－19　（共通）

科研費
KAKENHI

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

令和　５ 年　６ 月 １５ 日現在

機関番号：１３９０１
研究種目：若手研究
研究期間：2018～2022
課題番号：１８Ｋ１４０８９

研究課題名（和文）ナノ界面を制御したMg複合ナノ粒子の創製による常温付近での高密度水素貯蔵

研究課題名（英文）Hydrogen storage of Mg composite nanoparticles by controlling of the nano-interface

研究代表者
小川　智史（Ogawa, Satoshi）

名古屋大学・工学研究科・助教

研究者番号：７０７３９１０１

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　3,200,000円

研究成果の概要（和文）：安価かつ高密度に水素吸蔵可能なMgを非混合性金属と複合化することで生じる異相界面によって、水素化物生成及び分解エンタルピーを変調させることができる。さらにナノ粒子化による比表面積の著しい増大によって効率的な水素吸放出が見込まれる。本研究では室温付近での水素吸放出可能な材料開発指針を得ることを目的として、ガス中蒸発法によってMgとTiやMnなどからなる複合ナノ粒子を作製し、その異相界面での局所構造をX線吸収微細構造（XAFS）によって調べた。これまでにない特異な構造を有するナノ材料の創製に成功し、Mgの水素吸放出温度低下に向けた重要な指針が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義
再生可能エネルギーによる発電量は気候による変動を受けるため、電力を直接利用するのではなく一時的に水素などの化学エネルギーに変換及び貯蔵することで総合的なエネルギー効率が向上する。水素吸蔵材料は水素を安全かつコンパクトに貯蔵できる点で他の手法に対して優位性があり、中でもMgは安価な水素吸蔵材料として実用が期待されている。Mg系水素吸蔵材料の研究開発における最大の難点はその酸化のしやすさであり、本研究で対象にしているMg系ナノ粒子は低真空下でも酸化してしまう。これを解決するために、本研究では高真空下で試料作製からその評価までを可能にする実験系の整備を行い、その高い実用性を示した。

研究成果の概要（英文）：In this study, Mg and the immiscible metals (Ti, Mn, etc…) are utilized and down-sized to nanometric scale for the efficient hydrogen storage. Mg is the most promising candidate of the base material for the hydrogen storage. The problem for the practical application is that the high temperature is required for the hydro-/dehydrogenation of Mg. The formation and decomposition enthalpies Mg hydride (MgH2) can be modulated by the hetero interface between Mg and the immiscible metals. Furthermore, the significant increase of the specific surface area by the down-sizing to nanometric scale improve the hydrogenation and dehydrogenation of MgH2. The bimetallic Mg-Mn nanoparticles were fabricated by the gas evaporation method and X-ray absorption fine structure (XAFS) measurements were carried out in order to investigate the interface between Mg and Mn.

研究分野：ナノ材料科学

キーワード：水素吸蔵材料　ナノ粒子　XAFS　ガス中蒸発法　マグネシウム

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

１．研究開始当初の背景

気候の影響を受けやすい再生可能エネルギーの有効活用には水素などの化学エネルギーに変換及び貯蔵することが有効であり、その要素技術開発は喫緊の課題である。水素吸蔵材料は水素を安全かつコンパクトに貯蔵できる点で高圧ガスボンベなどの他の手法に対して優位性があり、再生可能エネルギーの長期的かつ安定した保存に最も適している。すでに希土類元素を含むAB5系合金が実用されており[1)]、今後は常温付近で水素吸放出するという性能を維持しつつも、低コスト化を実現することが望まれる。

Mgは安価かつ高い水素吸蔵密度を示す有望な材料であるが、水素吸放出に300 °C以上の高温条件を要する。これは①Mg表面上での水素分子解離活性が低いこと、②Mg中での水素拡散がMg水素化物（MgH_2）によって妨げられること、③MgH_2の熱的安定性が高いことが原因である。この課題を克服するために本研究では遷移金属との複合化[2)]とナノ粒子化を提案する。第4族から第7族にかけての遷移金属は水素分子解離活性を示すと共に、Mgと非混合性であることから、Mgナノ粒子同士の凝集を防ぐ緩衝材として働く。特にTiやMnは比較的安価で、その酸化物でさえも水素分子解離活性を示すため[3)]、大気酸化による失活の恐れがない。加えて、ナノ粒子化することで遷移金属中及びMg中での水素拡散距離を短距離化することができると共に、MgH_2の結晶サイズが微細化することで熱的不安定化が生じることも相まって[4)]、迅速かつ常温付近での水素吸放出が期待できる。

上述の利点に加えて、Mgと非混合性金属間で生じる異相界面によっても水素吸放出能の向上が見込まれる。TiやMnなどの第4~7族遷移金属元素はMgと非混合性であり、金属間化合物を形成しない。これら非混合性金属とMgとの界面で生ずる高い界面エネルギーはMgH_2の生成及び分解エンタルピーを変調させ、熱力学的な不安定性をもたらすことがMg-Ti系薄膜で報告されている[2)]。

1) ㈱東芝 HP: https://www.toshiba-clip.com/detail/p=500（2023年6月9日最終閲覧）.
2) K. Asano *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **119**, 12157 (2015).
3) W. Oelerich *et al.*, *J. Alloys Compd.* **315**, 237 (2001).
4) R. W. P. Wagemans *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 16675 (2005).

２．研究の目的

本研究では、常温付近で水素吸放出可能かつ安価な実用材料の開発を指向して、Mgナノ粒子をその非混合性金属中に単分散させたMg複合ナノ粒子を作製する。ナノサイズ化に伴う表面原子数の増加やサイズ効果に起因する水素吸蔵能の向上に加えて、異相界面エネルギーによってMgナノ粒子の熱力学的性質を制御することを目的とする。Mgと非混合性金属との異相界面における局所構造分析を、元素選択的な構造分析が可能なX線吸収微細構造（XAFS）分析によって詳細に調べ、ナノ複合材料中のミクロスコピックな物性とマクロスコピックな物性との関連を明らかにする。

３．研究の方法

Mg複合ナノ粒子はガス中蒸発法によって作製した[5)]。図1にナノ粒子作製装置の概念図を示す。装置はナノ粒子形成室と固着室の2つで構成されており、これらは外径3 mm程度の細い管を介して接続されている。ナノ粒子形成室にてヘリウムなどの雰囲気下で目的の金属元素を蒸発させる。蒸発した金属原子は周囲のガスによって急冷され、互いに凝集することでナノ粒子が形成される。ナノ粒子は周囲のガスとともにナノ粒子固着室に輸送され、基板に固着されることで各種測定用試料としている。

Mg複合ナノ粒子の形態および粒径の分析は走査型透過電子顕微鏡（STEM）によって行った。また、化学状態および局所構造分析を目的として、Mg K吸収端における広域X線吸収微細構造（EXAFS）の測定をAichi SR BL1N2で行った。測定にあたっての大きな課題として、試料輸送時の大気酸化が挙げられる。Mgが空気中で酸化されやすいことはよく知られており、これをナノ粒子化することで比表面積が著しく増大するため大幅に酸化されやすくなる。試料の大気酸化を抑制するために、作製直後のMg複合ナノ粒子試料を高真空中でトランスファーベッセルに格納し、大気非曝露のままAichi SRに輸送した。このトランスファーベッセルには非蒸発型ゲッター（NEG）ポンプが備えられてお

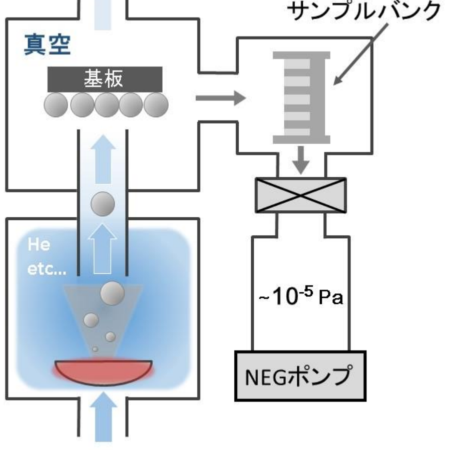

図１　Mg複合ナノ粒子作製装置の概念図.

り、ベッセル内部はおおよそ 10^{-5} Pa オーダーの真空度を保っている。そのため、酸化の影響を排した EXAFS 分析を可能とした。

5）小川智史 他，*日本金属学会誌* **79**， 3，118 (2015).

４．研究成果

Mg 複合ナノ粒子の一例として、Mg と Mn の複合ナノ粒子（Mg-Mn ナノ粒子）について報告する。図２に Mg-Mn ナノ粒子の STEM 像とエネルギー分散型分光（EDS）測定によって得られた元素マッピングを示す。Mg-Mn ナノ粒子の粒子径は 10 nm から 50 nm の範囲内に分布しており、いびつな粒子状の形態をしている。元素マッピングと STEM 像を比較すると、粒子全体に Mg と Mn が均一に分散しているように見える。Mg と Mn は非混合性であり、原子レベルで均一に混ざり合っているとは考えにくく、そのため Mg-Mn ナノ粒子中で Mg と Mn がそれぞれ微細なクラスターを形成して分散していると考えている。これは当初目指していた Mg と Mn の異相界面を含むナノ材料創製の目的の達成を示唆する結果だが、より確かな証左を得る必要がある。

異相界面の有無に関してより詳細に調べることを目的として、Mg-Mn ナノ粒子に対して Mg K-edge EXAFS 測定を行い、その EXAFS 振動から得られた動径分布関数を図３に示す。EXAFS 振動は X 線を吸収した原子から発せられる光電子波と、それが近隣の原子によって散乱されることで生じる散乱波との干渉によって生じる。エネルギーに対して吸収係数をプロットした際にみられる振動現象として観測されるが、これをフーリエ変換することで、吸収原子周りの配位原子の配位数と原子間距離を与える動径分布関数を得ることができる。図 3 には Mg 薄膜と Mg ナノ粒子、Mg-Mn ナノ粒子のそれぞれの動径分布関数を示している。各動径分布関数で共通して 2.5 Å から 3.0 Å の領域で見られるピークは Mg-Mg 結合に由来している。標準試料の Mg 薄膜と比較してナノ粒子試料のピーク強度が小さい。これはナノ粒子化によって比表面積が増加し、Mg-Mg 結合の配位数が減少したことを反映している。また Mg ナノ粒子と Mg-Mn ナノ粒子を比較すると Mg-Mn ナノ粒子のピーク強度が著しく小さいことが分かる。Mg ナノ粒子の粒子径は 5 nm から 200 nm の広い範囲内で分布しており、バルクに近い巨大なナノ粒子からの EXAFS 振動も含まれているため、ピーク強度は Mg 薄膜のそれに比較的近い。一方で、Mg-Mn ナノ粒子のピーク強度が著しく小さいことは Mg-Mn ナノ粒子中の Mg クラスターはごく小さいことを示しており、前述の TEM 観察の結果も踏まえると、Mg クラスターは数 nm 程度の非常に小さいものであると考えられる。また、Mg-Mn ナノ粒子のピーク位置は Mg 薄膜および Mg ナノ粒子のそれと比較して図中の左方向にシフトしていることが見て取れる。ピーク位置は Mg-Mg 結合の結合距離に対応していることから、Mg-Mn ナノ粒子の Mg-Mg 結合距離は短くなっており、これは Mg クラスターがごく小さいためにナノサイズ効果によって格子収縮しているか、あるいは周囲に存在する Mn クラスターによって格子収縮を受けていることによるものと考えられる。どちらが主だった要因なのかはモデル構造を用いた EXAFS フィッティングや数値計算によって明らかにする必要があるが、このような Mg の局所構造変化は著者の知る限り前例がなく、本研究によって Mg の局所構造変化による水素放出温度の低下が期待できる成果を得ることができた。

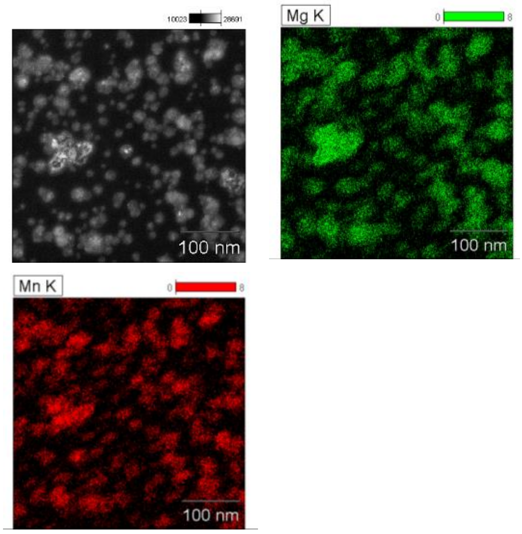

図２　Mg-Mn ナノ粒子の STEM 像および EDS によって得た元素マッピング．

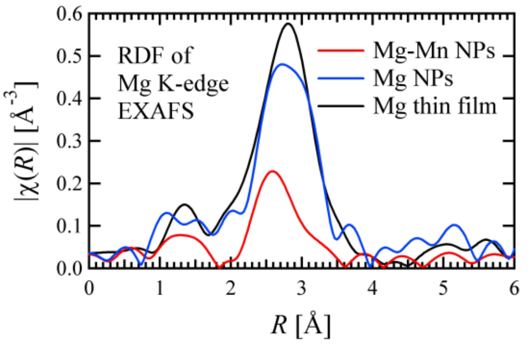

図　３　Mg-Mn ナノ粒子の Mg K-edge EXAFS から得られた動径分布関数（RDF）．

５．主な発表論文等

〔雑誌論文〕　計0件

〔学会発表〕　計5件（うち招待講演　1件／うち国際学会　1件）

１．発表者名 小川智史，八木伸也
２．発表標題 Mg-Mnナノ粒子の軟X線XAFS分析
３．学会等名 日本金属学会2022年春期(第170回)講演大会
４．発表年 2022年

１．発表者名 小川智史，塚田千恵，八木伸也
２．発表標題 ガス中蒸発法で作製した金属ナノ粒子の水素吸蔵特性とＸ線分光分析
３．学会等名 日本金属学会2019年秋季講演大会
４．発表年 2019年

１．発表者名 Satoshi Ogawa
２．発表標題 DFT calculations of electronic structure of Pd nanoparticles
３．学会等名 PF研究会「X線分光理論の新展開：構造・電子状態解析から磁性研究まで」
４．発表年 2019年

１．発表者名 小川智史
２．発表標題 放射光X線分光で観るMg-Pdナノ粒子の水素吸蔵
３．学会等名 産学協力研究委員会「材料中の水素機能解析技術第190委員会」令和元年第3回総会・講演会（招待講演）
４．発表年 2019年

１．発表者名 Satoshi Ogawa, Chie Tsukada and Shinya Yagi
２．発表標題 X-ray analysis of hydrogen storage nanoparticles
３．学会等名 International Conference on Materials and Systems for Sustainability (ICMaSS 2019)（国際学会）
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

７．科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕　計0件

８．本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関